



UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI



**STUDII PRIVIND UTILIZAREA UNOR SORBENȚI INDIGENI
NATURALI PENTRU DECONTAMINAREA APELOR UZATE CU
CONȚINUT DE METALE GRELE**

Rezumatul tezei de doctorat

**Coordonator științific,
Prof. univ. dr. ing. Matei Macoveanu**

**Doctorand,
Angelica-Liliana Kicsi**

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
RECTORATUL

Vă facem cunoscut că la data de 22.10. 2010, ora 14⁰⁰, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, din Iași, B-dul. D. Mangeron, nr. 71A, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul:

**STUDII PRIVIND UTILIZAREA UNOR SORBENTI INDIGENI NATURALI PENTRU
DECONTAMINAREA APELOR UZATE CU CONȚINUT DE METALE GRELE**

elaborată de **d-na. Angelica Liliana KICSI**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|-----------------------|
| - Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Președinte |
| - Prof. univ. dr. ing. Matei Macoveanu
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Conducător științific |
| - Prof. dr. ing. Domnica Ciobanu
Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău | Membru |
| - Prof. dr. chim. Nicolae Bîlbă
Universitatea “Al. I. Cuza” din Iași | Membru |
| - Conf. dr. ing. Igor Crețescu
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat, cu rugămintea de a ne comunica în scris observațiile și aprecierile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof. univ. dr. ing. ION GIURMA

Ion Giurma



Secretar universitate,
Ing. Cristina Nagiț

Cristina Nagiț

Conducătorului științific, Domnului Profesor Univ. Dr. Ing. Matei Macoveanu

*Întreg respectul și recunoștința pentru înaltul profesionalism, competența și răbdarea cu care m-a
călăuzit la elaborarea tezei de doctorat.*

*Calde mulțumiri tuturor celor care au fost alături de mine pe toată perioada elaborării tezei de
doctorat.*

Cuprins

Considerații generale	4
Obiectivele tezei	5
PARTEA I. STUDIU DOCUMENTAR	
Capitolul I. Poluarea mediului cu metale grele	7
I. 1. Aspecte generale privind poluarea	7
I. 2. Surse de contaminare cu metale grele și impactul asupra mediului	7
I. 3. Cupru: caracteristici și aplicații	12
I. 4. Ecotoxicologia cuprului	13
I. 5. Zinc: caracteristici și aplicații	14
I. 6. Ecotoxicologia zincului	16
Capitolul II. Metode de îndepărtare a ionilor de metale grele din apele uzate	17
II.1. Precipitarea	17
II.2 Coagularea-flocularea	23
II.3. Flotația	28
II.4. Procese de filtrare prin membrane	31
II.5. Schimbul ionic	36
II.6. Sorbția – metodă de îndepărtare a ionilor metalelor grele din ape uzate	42
II.6.1.Mecanisme de sorbție	42
II.6.2.Modelarea echilibrului de sorbție, cinetica și termodinamica procesului	44
II.6.3 Sorbția ionilor metalelor grele pe carbuni activi	50
II.6.4. Sorbția ionilor metalelor grele pe cărbuni activi modificați chimic	51
II.6.5. Sorbția ionilor metalelor grele pe nanotuburi de carbon	54
II.7. Reținerea ionilor de metale grele pe sorbenți organici de origine naturală	55
II.7.1. Celuloza	56
II.7.2. Lignina	56
II.7.3. Sorbenți lignocelulozici neconvenționali	57
II.7.4. Turba – sorbent natural pentru reținerea cationilor metalici	58
II.7.5. Alte materiale sorbtive neconvenționale	62
II.7.6. Biosorbenții	63
PARTEA A II-A - CONTRIBUȚII PERSONALE	
Cap III. Materiale și metode experimentale	65
III.1.Turba indigenă: caracterizare	65
III.1.1.Caracterizarea granulometrică a turbei	66
III.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a turbei	67
III.1.3. Caracterizarea microbiologică a turbei	69
III.1.4. Caracterizarea turbei prin spectrometrie IR	72
III. 2. Descrierea metodologiei experimentale	73
III.2.1. Prepararea soluțiilor apoase ale ionilor de Cu(II) și Zn(II)	73
III.2.2. Sorbția ionilor metalici în regim static	73
III.2.3. Sorbția ionilor metalici în regim dinamic	75
III.2.4. Desorbția ionilor metalici reținuți pe turbă	76
III.2.5. Metode analitice de determinare a ionilor de Cu(II) și Zn(II)	76
III. 2. 6. Evaluarea cantitativă a reținerii ionilor metalici pe turbă	79
Cap. IV. Îndepărtarea ionilor de cupru din soluții apoase utilizând ca sorbent turba.	80
Determinări în condiții statice	
IV.1. Influența factorilor experimentali asupra sorbției Cu(II) pe turbă	81
IV. 1.1 Influența pH –ului soluției	82
IV. 1.2 Influența concentrației ionilor de cupru	83
IV. 1.3. Influența dozei de sorbent	83

IV. 2. Studiul echilibrului de sorbție a ionilor de Cu(II) pe turbă	84
IV. 3. Studiul cineticii sorbtiei Cu(II) pe turbă	87
IV. 4. Mecanismul de sorbție	89
IV. 4. Mărirea capacității de sorbție a Cu(II) pe turbă	92
IV. 5. Concluzii	94
CAP.V. Îndepărtarea ionilor de zinc din solutii apoase utilizand ca sorbent turba.	95
Determinari în conditii statice	
V. 1. Influența factorilor experimentali asupra sorbției Zn(II) pe turbă	96
V.1.1. Efectul pH- ului soluției	97
V.1.2. Influența dozei de sorbent	98
V.1.3. Influenta concentratiei ionilor de zinc	99
V.1.4. Influenta temperaturii solutiei	100
V.1.5. Influenta timpului de contact	100
V.2. Studiul echilibrului de sorbție a ionilor de Zn(II) pe turbă	101
V.3. Studiul termodinamicii procesului de sorbtie	107
V.4. Studiul cineticii procesului de sorbtie	108
V.5. Mecanismul de sorbtie	110
V.6. Concluzii	112
CAP.VI. Modelarea și optimizarea procesului de sorbție a zincului și cuprului din soluțiile apoase utilizand ca sorbent turbă	113
VI.1. Modelarea procesului de sorbție a ionilor de Zn (II) pe turbă	113
VI.2. Optimizarea procesului de sorbție a ionilor de Zn (II) pe turbă	125
VI.3. Modelarea procesului de sorbție a ionilor de Cu (II) pe turbă	128
VI.4. Optimizarea procesului de sorbție a ionilor de Cu (II) pe turbă	142
VI.5. Concluzii	143
CAP. VII. Îndepărtarea în condiții dinamice a ionilor de cupru si zinc din soluții utilizând turba	144
VII.1. Modele cinetice utilizate pentru caracterizarea sistemelor dinamice de sorbție	144
VII.2. Evaluarea sorbției în condiții dinamice a Cu(II) și Zn(II) pe turbă prin curbe de	148
VII.3. Modelarea curbelor de străpungere pentru sorbția Cu(II) și Zn(II) din soluții. Modelul	151
VII.4. Concluzii	156
CAP. VIII. Studii de desorbție a ionilor de Zn(II) și regenerarea turbei	157
VIII.1. Desorbția Zn(II) din turbă în condiții statice	158
VIII.1.1 Influența factorilor experimentali asupra desorbției Zn(II) din turbă	158
VIII.1.2. Recuperarea Zn(II) și reutilizarea turbei în cicluri succesive de sorbție -	162
VIII.2. Desorbția Zn(II) din turbă în condiții dinamice	164
VIII. 3. Concluzii	165
CAP. IX. Concluzii generale	167
Bibliografie	171

I. Introducere

În ultimele decenii poluarea mediului înconjurător cu metale grele a atras atenția datorită problematicii deosebit de complexe ridicată de acest fenomen, deoarece majoritatea metalelor grele nu se găsesc sub formă solubilă în apă, sau dacă într-adevăr există, speciile chimice respective sunt complexate cu liganzi organici sau anorganici, fapt care influențează radical toxicitatea acestora. Reținerea acestor metale este utilă și din punct de vedere economic, deoarece prin recuperarea metalelor grele mai scumpe se pot obține beneficii economice și de mediu evidente.

Natura persistentă și nebiodegradabilă a ionilor de metale grele, prezenți în apele uzate provenite din minerit, metalurgie, industria textilă și de pielărie, industria pigmentilor și vopselelor sau de la instalațiile de galvanizare creează probleme de mediu deosebit de complexe, atât prin poluarea de impact cât și prin cea de fond.

Odată eliberate în mediu (aer, apă, sol), metalele grele sunt preluate într-o măsură mai mare sau mai mică de către organismele acvatice și terestre. Datorită persistenței metalelor grele, acești poluanți sunt supuși bioacumulării în lanțurile rețelei trofice. Astfel, se pot atinge concentrații considerabil mai mari în organisme comparativ cu concentrațiile din mediile abiotice din care sunt preluate.

Persistența și bioacumularea metalelor grele reprezintă o combinație de proprietăți care este considerată din ce în ce mai problematică în dezbaterile europene asupra poluanților chimici. Indiferent de rezultatele analizelor cantitative ale riscului (compararea dintre expunere și efect), metalele grele prezintă un risc evident, deoarece deversarea lor în mediu este ireversibilă, ele rămân aici perioade lungi și, în plus, se pot acumula la nivele de concentrație periculoase în organisme [Gavrilescu, 2003].

Limitele de încărcare cu ioni de metale grele a apelor uzate la evacuarea acestora în rețelele de canalizare ale localităților și direct în stațiile de epurare, precum și în receptorii naturali sunt stabilite prin Normativele NTPA 002/2005 și respectiv NTPA 001/2005 și sunt prezentate succint în Tabelul I.2.

Tabelul I.2. Concentrații maxime admisibile pentru ioni de metale conform NTPA 001/2005 și NTPA 002/2005 (HG nr. 352/2005)

Nr crt	Indicator de calitate	U.M	Valori maxime admise conform NTPA 001/2005	Valori maxime admise conform NTPA 002/2005
1	Cupru (Cu^{2+})	mg/dm ³	0,1	0,2
2	Zinc (Zn^{2+})	mg/dm ³	0,5	1,0
3	Nichel (Ni^{2+})	mg/dm ³	0,5	1,0
4	Cadmium (Cd^{2+})	mg/dm ³	0,2	0,3
5	Plumb (Pb^{2+})	mg/dm ³	0,2	0,5
6	Crom total ($\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$)	mg/dm ³	1,0	1,5
7	Crom hexavalent (Cr^{6+})	mg/dm ³	0,1	0,2
8	Mangan total (Mn^{2+})	mg/dm ³	1,0	2,0

Pentru a putea fi respectate aceste valori reglementate, se recurge, în mod frecvent, la îndepărtarea ionilor de cupru și zinc din efluenții industriali și municipali, prin aplicarea unor metode precum: precipitarea, adsorbția pe cărbune activat, schimbul ionic, oxidarea, reducerea, osmoza inversă, recuperarea prin evaporare și extracție cu solvenți [M. E. Argum ș.a, 2007]. Pe lângă eficiența limitată și consumurile mari de energie și reactivi, utilizarea acestor metode conduce la acumularea de nămoluri toxice, a căror tratare, deși costisitoare, este necesară în scopul prevenirii impactului lor negativ asupra mediului.

În acest context, în ultimele decenii, cercetările privind reducerea încărcăturii cu metale grele aflate în concentrații mici în apele reziduale s-au axat pe elaborarea unor tehnologii alternative, eco-prietenoase, bazate pe înlocuirea cărbunelui activat sau a rășinilor schimbătoare de ioni utilizate tradițional, cu materiale naturale sau subproduse și deșeuri agricole și industriale, cu scopul atingerii obiectivelor impuse de normativele interne și internaționale, asigurând totodată costuri scăzute de capital și consumuri energetice limitate.

II. Obiectivele tezei

Obiectivele tezei de doctorat au fost urmărite pe parcursul realizării celor două părți distincte ale tezei: I) Studiu documentar și II) Contribuții personale.

Prima parte a tezei (I. Studiu documentar) se referă la stadiul actual privind problematica abordată pe baza publicațiilor științifice existente. Obiectivele acestui studiu de literatură au fost următoarele:

a) Investigații privind depoluarea apelor cu conținut de ioni ai metalelor grele cu evidențierea metodelor convenționale și neconvenționale de depoluare;

b) Studii privind utilizarea materialelor sorbtive neconvenționale (sorbenți lignocelulozici de origine naturală, în special turba), ieftine, accesibile în cantități importante și prietenoase mediului în depoluarea apelor uzate cu conținut de metale grele.

În partea a II-a (Contribuții personale) obiectivele vizate au fost:

- § Caracterizarea și valorificarea turbei, prelevată din Poiana Stampei, ca sorbent pentru reținerea ionilor metalelor grele (Cu (II) și Zn (II));
- § Studiul influenței unor factori experimentali asupra procesului de sorbție: pH-ul doza de sorbent, concentrația ionului metalic, temperatura, timpul;
- § Determinarea capacității de sorbție și a randamentului de sorbție în vederea eliminării ionilor de metale grele din soluții apoase utilizand turba indigenă;
- § Investigații privind echilibrul de sorbție, modelarea izotermelor de sorbție și elucidarea aspectelor termodinamice ale procesului;
- § Elucidarea mecanismului de reținere a ionilor Cu(II) și Zn(II) pe turba indigenă;
- § Studiul cinetic al sorbției ionilor de Cu(II) și Zn(II) pe turba indigenă, modelarea matematică a procesului cinetic de sorbție.
- § Programarea experimentelor în vederea modelării empirice, investigarea efectelor factorilor experimentali asupra procesului de sorbție: pH-ul, dozajul sorbentului, concentrația inițială a ionului metalic și temperatura;
- § Optimizarea matematică a procesului de sorbție utilizand modele empirice;
- § Studiul procesului de sorbție în condiții dinamice a ionilor de Cu(II) și Zn(II) utilizând turba din Poiana Stampei;
- § Studiul desorbției în condiții statice și dinamice a ionilor de Zn(II) reținuți pe turbă și a regenerării sorbentului în vederea reutilizării.
- § Evaluarea posibilităților de procesare a sorbenților epuizați după folosirea lor la îndepărtarea metalelor grele din apele uzate.

* * *

În rezumat sunt prezentate principalele rezultate obținute în urma studiilor proprii cuprinse în partea experimentală. Numerotarea tabelor, figurilor și a referințelor bibliografice corespund celor din teză.

Cap III. Materiale și metode experimentale

III.1. Turba indigenă : caracterizare

Turba utilizată în acest studiu ca sorbent pentru reținerea ionilor de Cu(II) și Zn(II) a fost prelevată din exploatarea Măgura – turbăria Poiana Stampei din bazinul Dornelor.

Turba, prelevată din orizontul superior al zăcămintului (adâncimea de recoltare 1,5 – 2 m) are o culoare cafenie și un conținut mare de umiditate. Materialul a fost mai întâi uscat la temperatura camerei, după care a fost măcinat, sitat (pentru obținerea unei granulații uniforme) și mojarată în vederea realizării analizelor de laborator.

III.1.1. Caracterizarea granulometrică a turbei

În urma etapei mecanice de pregătire a turbei în laborator, materialul obținut are un caracter polidispers, demonstrat prin analiza granulometrică, realizată prin metoda sitării mecanice. Materialul a fost trecut printr-un set de site calibrate care permit separarea acestuia în mai multe fracțiuni granulometrice, fracțiuni care ulterior s-au cântărit la balanța analitică. Rezultatele de laborator au arătat că după prelucrarea mecanică, turba este formată predominant din particule de dimensiuni situate între 1-2 mm. Imaginea microscopică a materialului obținut în urma măcinării turbei este prezentată în Figura III.2.



Figura III.2. Evidențierea granulelor și fibrelor de turbă *Sphagnum* prin microscopie în lumină naturală
Microscop INTEL QX3 (Ordin de mărire = 60x)

III.1.2. Caracterizarea fizico-chimică a turbei

Turba măcinată a fost supusă unor analize chimice și fizico-chimice în vederea determinării compoziției elementare și a unor parametri caracteristici (Tabelul III.2).

Tabelul III.2. Caracteristicile fizico-chimice ale turbei utilizată ca sorbent
(Cojocaru , Kicsi și colab., 2004)

Parametru (unitate de măsură)	Valoare obținută
Conținutul de umiditate (%)	11,3
Permeabilitate (ml/h)	349
pH	3.7 ±0.1
Cenușă (%)	3,44
Carbon total (%)	40,2
P ₂ O ₅ (%)	1,6
Azot total (%)	1,08
Proteine totale (%)	7,05
Fosfor (%)	0,70
Capacitatea de schimb ionic (miliechiv./g de turbă uscată)	0.575

Proprietățile texturale ale turbei s-au evaluat prin determinarea izotermei de adsorbție/desorbție a azotului (Figura III.3) la temperatura de -196⁰C, utilizând un Quantachrome Nova Win2 instrument.

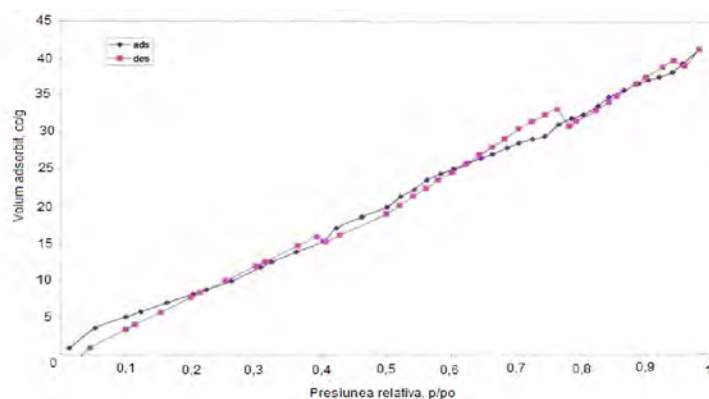


Figura III.3. Izoterme de adsorbție-desorbție a azotului pe turbă

Suprafața specifică a turbei naturale, cuantificată din izoterma BET, este de 49,265 m²/g, valoare care se încadrează între valorile obținute de alți autori: de la 27 m²/g (McKay și Allen, 1980) la 220 m²/g (Cloutier și alții, 1985). Dacă se compară această valoare cu cele caracteristice cărbunelui activ (300 – 1500 m²/g) se observă că turba are o suprafață mult mai mică.

Volumul total al porilor (V_p) s-a estimat din cantitatea de azot adsorbită la presiunea relativă p/p₀ = 0,97, valoarea obținută fiind de 0,069 cc/g.

Distribuția porilor după dimensiuni este prezentată în Figura III.4.

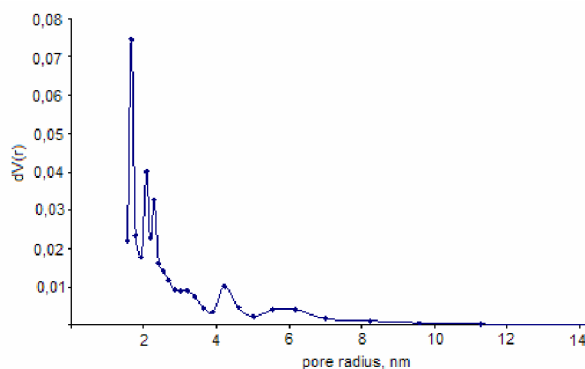


Figura III.4. Distribuția porilor turbei după dimensiuni

Conform analizei BET (Figura III.4), raza medie a porilor turbei se situează în jurul valorii de 2 nm (20 Å), ceea ce este caracteristic mezoporiilor.

Morfologia și dimensiunea porilor turbei au fost caracterizate și prin microscopie electronică. Imagini SEM ale turbei sunt prezentate în Figura III.5. Se observă structura deschisă, cu pori mari (macropori), care asigură materialului o bună permeabilitate.

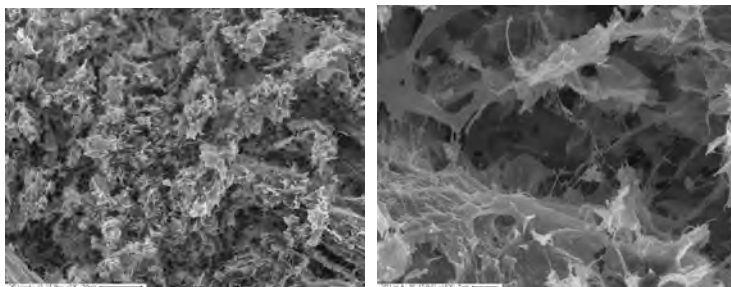


Figura III.5. Imagini SEM ale turbei

III.1.3. Caracterizarea microbiologică a turbei

Pentru a putea realiza un *screening* calitativ al microorganismelor potențial prezente în turba indigenă, turba a fost cultivată pe medii specifice pentru izolarea bacteriilor și fungilor potențial prezente în substrat. S-au determinat principalele grupe ecofiziologice de microorganisme implicate în circuitul carbonului și azotului, microorganisme care au inclusiv proprietăți biodegradative ale compușilor organici.

În vederea evidențierii principalelor grupe ecofiziologice de microorganisme în Figura III.6 se prezintă la scară logaritmică numărul de microorganisme pe 1 g de turbă.

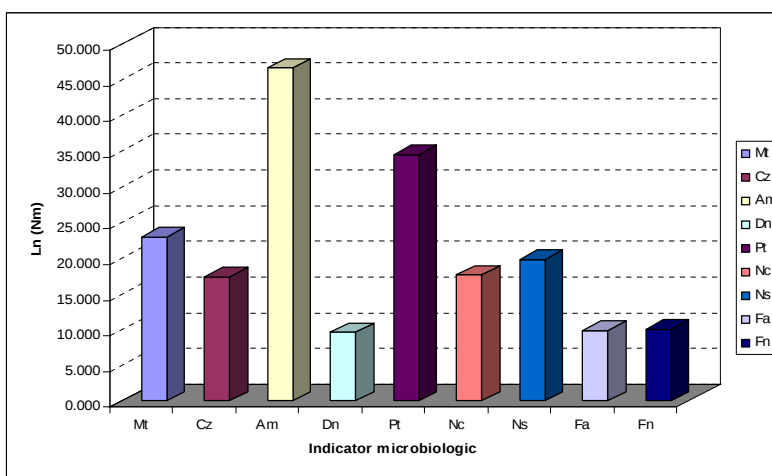


Figura III.6. Screening-ul cantitativ al microorganismelor prezente în turbă, la scară logaritmică (Cojocaru, Kicsi și colab. 2004)

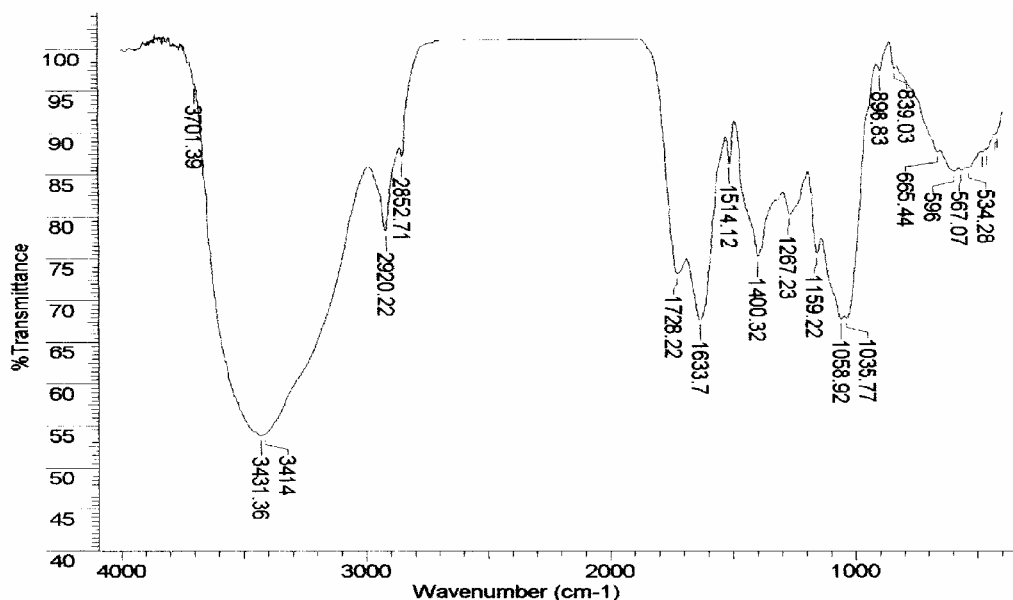
Indicatori microbiologici: Microfloră totală (nr.colonii)(Mt), Celulozolitici(Cz), Amonificatori(Am), Denitrificatori(Dn), Proteolitici(Pt), Nitrici(Nc), Nitroși(Ns), Fixatori de azot aerobi(Fa), Fixatori de azot anaerobi(Fn).

Reprezentarea grafică a logaritmului natural din numărul de microorganisme în funcție de tipul acestora, evidențiază predominanța microorganismelor amonificatoare și a microorganismelor proteolitice, care au rol important în descompunerea substanțelor organice până la substanțe mai simple sau dioxid de carbon și amoniac. Prezența acestor microorganisme în probele de turbă imprimă acestora un potențial de degradare a substanțelor organice.

III.1.4. Caracterizarea turbei prin spectrometrie IR

Datorită faptului că în fiecare tip de turbă există numeroase grupări funcționale (carboxilice, aldehidice, cetonice, alcoolice, fenolice, eterice, esterice, etc.), fiecare turbă produce un spectru caracteristic. Spectrul IR oferă informații privind compoziția botanică, gradul de humificare, conținutul de cenușă, capacitatea de schimb cationic, conținutul de azot și conținutul de carbon al turbei naturale.

III.8. Spectrul de absorbție moleculară al turbei, înregistrat pe o probă pastilată cu KBr este prezentat în Figura



În spectrul IR al turbei se pot observa un număr mare de picuri, care pot fi atribuite vibrațiilor de valență și de deformare ale grupărilor funcționale prezente în turbă, după cum urmează:

- 3410-3430 cm^{-1} – vibrații de valență ale grupelor hidroxil incluse în legături de hidrogen;
- 2920 cm^{-1} – vibrații de valență ale grupărilor CH_2 și CH ;
- 1728 cm^{-1} – vibrații de valență ale grupei $\text{C}=\text{O}$ (carboxil, aldehidică, cetonică);
- 1514 cm^{-1} – structuri aromatice (lignină sau alți compuși cu masă moleculară mică);
- domeniul 1500-1200 cm^{-1} – vibrații de deformare ale grupelor CH_2 , CH , OH ;
- domeniul 1200-950 cm^{-1} - vibrații de valență ale legăturilor $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$, structuri ciclice.

III.2. Descrierea metodologiei experimentale

III.2.2. Sorbția ionilor metalici în regim static („Batch Technique”)

Experimentele de sorbție a Cu(II) și respectiv a Zn(II) au fost efectuate la temperatura camerei ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) (cu excepția experimentelor pentru determinarea influenței temperaturii), pentru eșantioane de turbă de 0.2 g (cu excepția experimentelor pentru determinarea influenței dozei de turbă) echilibrate cu 50 ml soluție de ioni Cu(II) , respectiv 50 ml soluție ioni de Zn(II) de concentrație inițială stabilită (25-316 mgCu/L) și respectiv (25-228.8 mg Zn/L). pH-ul soluției a fost ajustat prin utilizarea de soluții diluate de H_2SO_4 , și măsurat cu un pH-metru Radiometer echipat cu un electrod combinat de sticlă. După o perioadă determinată de timp (în general de 24 de ore), cu agitare intermitentă, fazele au fost separate prin filtrare, utilizând hârtie de filtru Whatman. Concentrația ionilor metalici în filtrat (Cu(II) și respectiv Zn(II)) s-a determinat prin metode spectrofotometrice uzuale.

În vederea stabilirii condițiilor cele mai favorabile de realizare a procesului s-a studiat influența următorilor factori experimentali asupra reținerii ionilor metalici pe turbă: pH-ul soluției, doza de turbă, concentrația inițială a soluției de ion metalic, temperatura; timpul de contact al fazelor.

III.2.3. Sorbția ionilor metalici în regim dinamic

Studiul sorbției în regim dinamic a ionilor de Cu(II) și Zn(II) pe turbă s-a realizat utilizând o coloană de sticlă având diametrul intern de 1,5 cm și o lungime de 15 cm, în care s-au introdus probe de 0.7 g turbă cu granulație 1-3 mm (înălțime a stratului de aproximativ 7 cm). Un strat de vată de sticlă așezat în partea inferioară a coloanei a împiedicat antrenarea și eliminarea turbei din coloană. Volume de soluție (500 – 1000 mL) a ionilor de Cu(II) (concentrație 25-50 mg Cu/L) și respectiv Zn(II) (13-26 mg Zn/L) au fost introduse pe la partea superioară a coloanei, cu un debit de 2 mL/min menținut constant prin reglare mecanică. După anumite intervale de timp (10-20 min), la partea inferioară a coloanei s-au colectat în flacoane cotate de 25 și/sau 50 ml volume de efluent în care s-a determinat concentrația ionului metalic prin metodele specifice.

III.2.4. Desorbția ionilor metalici reținuți pe turbă

Desorbția în regim static a ionilor metalici s-a realizat pe probe cântărite de turbă, pe care s-au reținut anterior cantități bine determinate de ioni metalici. Probele au fost spălate cu apă bidistilată și imersate în volume de 25 mL ale soluțiilor unor eluenți adecvați (HCl 0,1N, H₂SO₄ 0,1N, NaCl 5% și 10%). După un timp de echilibrare prestabilit, probele au fost filtrate iar soluția analizată din punct de vedere al conținutului de ion metalic.

Desorbția în regim dinamic a ionilor metalici reținuți în colona cu turbă s-a realizat prin eluare cu ajutorul unei soluții de HCl 0,1N (V = 50ml). Probele de efluent, colectate în eprubete gradate de 10 ml s-au analizat în vederea determinării concentrației ionului metalic desorbit.

III.2.6. Evaluarea cantitativă a reținerii ionilor metalici pe turbă

Sorbția ionilor de Cu (II) și Zn (II) pe turbă a fost evaluată cantitativ cu ajutorul parametrilor cantitativi, prezentați în Tabelul III.6.

Tabelul III.6. Parametrii cantitativi ai procesului de adsorbție

Parametru	Relația de calcul
Cantitatea de ion metalic reținut pe unitatea de masă de sorbent, q (mg/g)	$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{1000 \cdot G}$
Reținerea procentuală a ionului metalic sau randamentul de epurare a soluției apoase (R, %)	$R\% = \frac{(c_0 - c) \cdot 100}{c_0}$

c_0 – concentrația inițială a ionului metalic (μg/ml); c – concentrația ionului metalic la echilibru (μg/ml); V – volumul soluției (ml); G – cantitatea de sorbent utilizată (g)

CAP. IV. Îndepărtarea ionilor de cupru din soluții apoase utilizând ca sorbent turbă. Determinări în condiții statice

IV.1. Influența factorilor experimentali asupra sorbției Cu(II) pe turbă

În scopul descrierii comportării turbei prelevată din Poiana Stampei în reținerea ionilor de cupru(II) din soluții apoase și a evaluării potențialului său în remedierea poluării mediului, s-a studiat influența unor factori experimentali (pH-ul inițial al soluției, concentrația inițială în Cu(II), doza de turbă și timpul de contact) asupra procesului de reținere în condiții statice. Tabelul IV.1 sistematizează condițiile de realizare a experimentelor.

Tabelul IV.1. Condiții experimentale la sorbția Cu (II) pe turbă Sphagnum

Parametrii urmăriti	pH-ul soluției inițiale	Masa turbei, g	Concentrația inițială a Cu ²⁺ , mg/L	Volumul soluției, ml	Timp contact, h	Temperatura, °C
pH-ul soluției	2.65 – 5	0.2	50.68 158.37 316.75	50	24	20±2
Doza de turbă	5	0.2 - 2	50.68 202.72	50	24	20±2
Concentrația inițială a Cu ²⁺	5	0.2	25 – 316	50	24	20±2

IV. 1.1. Influența pH –ului soluției

Pentru evitarea oricăror ambiguități, investigația experimentală a fost realizată din soluții al căror pH inițial s-a situat în intervalul 2-6, în care nu se produce precipitarea hidroxidului de cupru, Cu(OH)₂ (produs de solubilitate = 5x10⁻²⁰). Pe baza datelor de speciație din literatură [E. Fergusson, 1990] este evident că în soluțiile de pH 2-5, cuprul există în forma sa ionică încărcată cu 2 sarcini pozitive (Cu²⁺).

Variația cantității de Cu(II) sorbit pe turbă din soluții apoase cu diferite concentrații inițiale, în funcție de pH-ul soluției este prezentată în Figura IV.1.

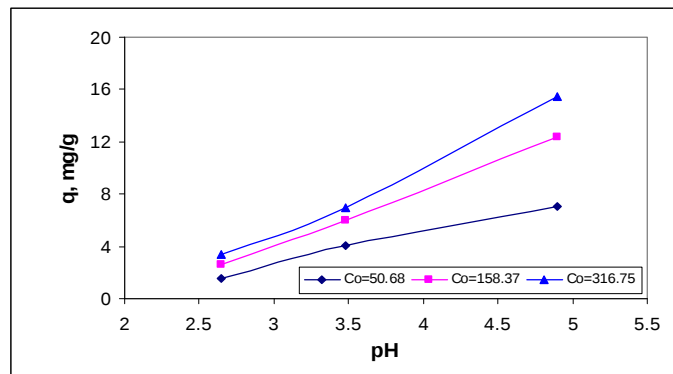


Figura IV.1. Influența pH-ului soluției asupra procesului de sorbție a ionilor de cupru pe turbă (4 g turbă/L, 24 h)

După cum se poate observa, abilitatea turbei testate în reținerea ionilor de Cu(II) crește odată cu creșterea pH-ului soluției inițiale. Această tendință este cu atât mai pronunțată cu cât concentrația inițială a soluției este mai mare. Astfel, în cazul soluției cu cea mai mare concentrație inițială luată în studiu, de 316 mg Cu/L, s-a observat o creștere a cantității de ioni de Cu(II) reținuți de la 3.88 mg/L la 15,5 mg/L, odată cu creșterea pH-ului soluției inițiale de la valoarea de 2,65 la 5.

Valorile reduse ale sorbției din soluții cu $\text{pH} < 3$ pot fi corelate cu gradul scăzut de ionizare a grupelor funcționale slab acide din structura turbei. Rezultate similare au fost raportate de către Mittal și Venkobachar (1993), care au arătat faptul că reținerea maximă a ionilor de metale grele s-a înregistrat la $\text{pH}=6.0$. De asemenea, Gardeea-Torresdey și Tang (2004) au raportat o creștere a sorbției ionilor de cupru pe turbă în domeniul de pH de 4.0 - 6.0.

IV. 1.2. Influența concentrației ionilor de cupru

În Figura IV.2 este ilustrată influența concentrației inițiale de Cu (II) asupra procentului de îndepărtare a Cu (II) din soluții apoase cu diferite valori de pH.

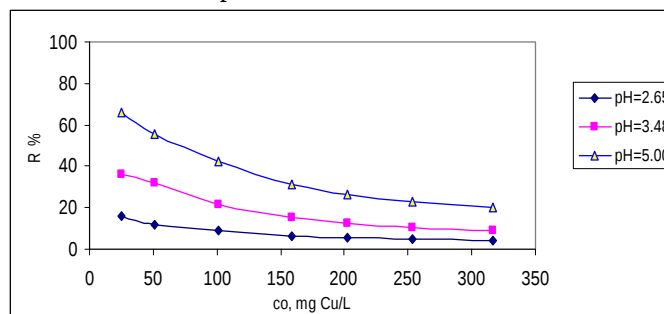


Figura IV.2. Influența concentrației inițiale a soluției asupra procesului de sorbție a Cu(II) pe turbă (4 g/L, timp de contact = 24 h)

Folosind o serie de soluții ale căror concentrații inițiale în Cu (II) au variat de la 25 la 316 mg de Cu/L, s-a constatat că mărirea concentrației inițiale în cupru (Co) determină o scădere a eficienței de îndepărtare (procentului de reținere) a ionilor de cupru (II). Efectul de reducere a procentului de reținere a ionilor de Cu(II) este cu atât mai pronunțat cu cât pH-ul soluției inițiale este mai mare. Astfel, procentul de reținere scade de la 65.98% în cazul unei soluții cu concentrația inițială de 25.34 mg Cu/L, la 19.87% pentru o concentrație inițială de 316.75 mg Cu/L ($\text{pH} = 5.0$ și temperatura de 20°C).

Concentrațiile inițiale mai mari pot fi strâns legate de valori ridicate ale raportului dintre numărul inițial de milimoli de cation și numărul limitat de centre disponibile pentru legare din turbă. Ocuparea centrelor totale active de pe turbă împiedică, probabil, accesul ionilor de Cu(II) și determină diminuarea capacității de sorbție a turbei. Această tendință conduce la concluzia că turbă poate fi eficient utilizată în tratarea unor ape uzate care conțin cantități mici de ioni de Cu(II).

IV. 1.3. Influența dozei de sorbent

Pentru studierea efectului dozei de turbă s-au efectuat experimente de sorbție statică din soluții de $\text{pH} = 5$ și două concentrații inițiale diferite în ionul metalic, de 50,68 mg de Cu/L și, respectiv de 202,72 mg Cu/L. Datele obținute au fost reprezentate grafic în Figura IV.3.

Se observă că, pentru o concentrație inițială dată în cupru, procentul de reținere a ionului metalic crește pe măsura creșterii dozei de sorbent. Această comportare este datorată faptului că, pentru o anumită concentrație inițială a solutului, creșterea cantității de sorbent asigură o suprafață specifică mai mare, ceea ce se traduce printr-un număr sporit de centri de sorbție.

Pe de altă parte, Figura IV.3 indică faptul că valorile cantității de cupru(II) sorbit per gram de turbă, q , au scăzut de la 12,5 mg/g la 4,95 mg/g (cazul soluțiilor de concentrație inițială 202,72 mg Cu/L), atunci când cantitatea de turbă a crescut de la 4 - 40 g/L. Această tendință este în bună concordanță cu datele din literatura de specialitate [Ho ș.a, 2002].

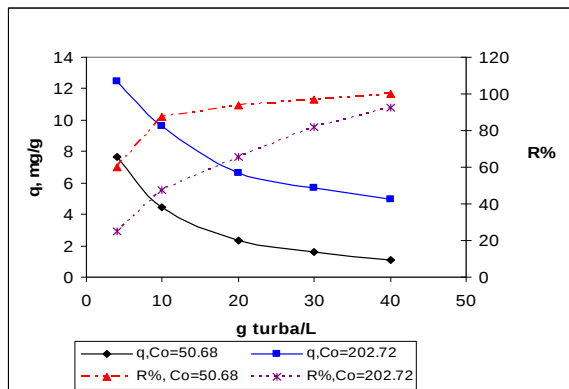


Figura IV.3. Influența dozei de turbă asupra procesului de sorbție a Cu (II) pe turbă:
 $pH=5$, $t=24$ h

IV.2. Studiul echilibrului de sorbție a ionilor de Cu(II) pe turbă

Cele două dintre aspectele fizico-chimice de impact major în evaluarea procesului de sorbție ca proces unitar sunt echilibrul și cinetica procesului.

Echilibrul sorbției se consideră stabilit atunci când concentrația ionilor de metal în soluția exterioară este în echilibru dinamic cu cea de pe interfață. Dependențele funcționale între concentrațiile la echilibru ale Cu (II) în fazele turbă și soluție, la diferite valori ale pH-ului soluției inițiale, $q = f(c)$, sunt reprezentate grafic prin izotermele de sorbție din Figura IV.4.

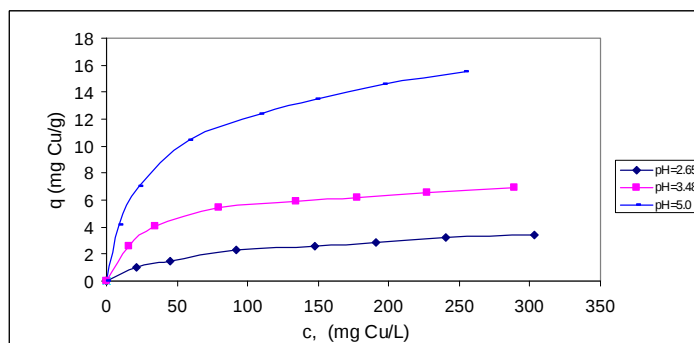


Figura IV.4. Izotermele de sorbție a Cu (II) pe turbă la diferite valori de pH :
 $4g$ turbă/L, $t = 24$ h

Datele sorbției la echilibru au fost analizate cu ajutorul modelelor izotermelor de sorbție Freundlich și Langmuir, exprimate prin următoarele ecuații liniarizate:

$$\text{izoterma Freundlich: } \log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log c$$

$$\text{izoterma Langmuir: } \frac{1}{q} = \frac{1}{q_o} + \frac{1}{K_L \cdot q_o} \cdot \frac{1}{c}$$

unde parametrul K_F se referă la capacitatea de sorbție, n este o măsură a energiei de sorbție, K_L este un parametru ce caracterizează tăria legăturii dintre ionul sorbit și sorbent, iar q_o este valoarea capacității maxime de sorbție (corespunzătoare unei acoperiri complete în monostrat).

Constantele izotermelor de sorbție a ionilor de Cu(II) pe turbă, calculate din intersecțiile și pantele reprezentărilor grafice în coordonate $\log q$ vs $\log C$ (Figura IV.5) și respectiv $1/q$ vs $1/c$ (Figura IV.6), împreună cu valorile coeficienților lor de corelație (R^2), sunt prezentate în Tabelul IV.2.

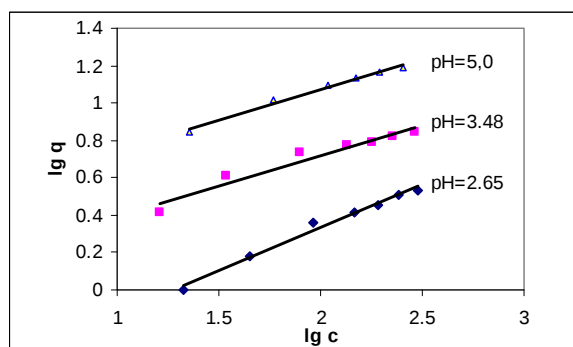


Figura IV.5. Modelarea datelor experimentale după izoterma Freundlich

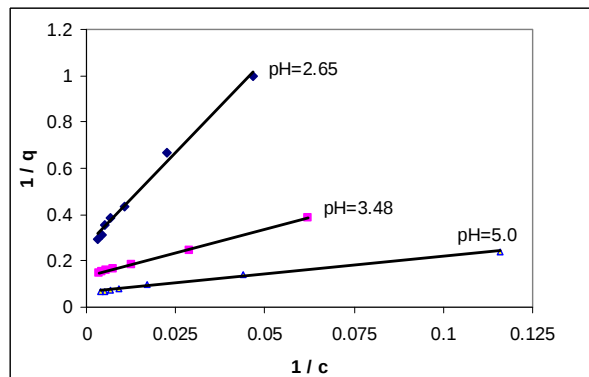


Figura IV.6. Modelarea datelor experimentale la sorbția Cu(II) pe turbă după izoterma Langmuir

Tabelul IV.2. Parametrii caracteristici sorbției Cu(II) pe turbă

pH	Constante Freundlich			Constante Langmuir			
	R^2	n	$K_F (mg/q \cdot l)$	R^2	$K_L (L/q)$	$q_o (mg/g)$	ΔG
2.65	0.988	3.063	2,622	0.992	16.303	3.802	-16.91
3.48	0.945	3.091	1.179	0.995	33.183	7.451	-18.64
5.00	0.985	2.181	0.26	0.991	42.4	15.361	-19.24

Valorile coeficienților de corelație (R^2) din tabelul IV.2 evidențiază faptul că datele experimentale obținute la sorbția Cu (II) pe turbă sunt bine corelate atât cu modelul Freundlich cât și cu modelul Langmuir. Această constatare este în bună concordanță cu date similare din literatura de specialitate [X.Chen ș.a, 1990] și confirmă mecanismul de sorbție a cuprului pe turbă prin complexare și schimb cationic. Totuși, compatibilitatea datelor experimentale cu modelul izotermei Langmuir este superioară (valori R^2 mai mari). Constanta K_L , ale cărei valori reflectă energia de legare a Cu(II) de turbă, crește cu creșterea valorilor de pH din soluția inițială. Valorile K_L sunt suficient de ridicate pentru a reflecta natura chimică a procesului de sorbție. În același timp, q_o , care exprimă accesibilitatea centrelor de sorbție se mărește pe măsura creșterii valorilor pH –ului soluției. Cea mai mare valoare a capacității de sorbție a fost de 15.36 mg Cu(II)/g de turbă și a fost atinsă din soluții al căror pH inițial este de 5,0. Această valoare este comparabilă cu valori ale capacității maxime de sorbție a Cu(II) pe alte tipuri de turbă (Tabelul IV.3) și sugerează posibilitatea aplicării turbei de Poiana Stampei în tratarea efluenților cu un conținut scăzut de cupru.

Tabelul IV.3. Compararea capacităților maxime de sorbție a Cu(II) pe diferite tipuri de turbă [Y.S.Ho ș.a, 1994]

Materialul sorbent	pH	Doza de turbă, g/L	Capacitatea maximă de sorbție a cuprului (II), mg/g
Turbă	5,0	-	22,0
Turbă tratată cu acizi	4,5	50	10,0
Turbă tratată cu acizi	3,5 – 4,5	0,5	16,5
Turbă	3,0	26,6	5,1
Turbă tratată cu acid	4,5	40	38,7
Turbă eutrofică	-	50	12,1
Turbă oligotrofică	-	50	12,1
Mușchi de turbă	-	10	6,8; 23; 16,4
Turbă - Poiana Stampei	5,0	4	15,36

Pe baza valorilor constantei de sorbție K_L , s-a calculat variația energiei libere aparente, (ΔG) a sorbției Cu(II) pe turbă (Tabelul IV.2):

$$\Delta G = -RT \ln K_L$$

unde R este constanta gazelor, iar T este temperatura absolută.

Valorile negative ale ΔG indică o afinitate rezonabilă a turbei testate pentru ionii de Cu(II), (proces spontan de sorbție).

IV.3. Studiul cineticii sorbției Cu(II) pe turbă

Efectul timpului de contact asupra procesului de reținere a cuprului (II) pe turbă a fost investigat folosind soluții apoase cu pH-ul inițial 5.0 și diferite concentrații în Cu(II). Rezultatele prezentate în Figura IV.7. arată că reținerea ionilor de Cu (II) este extrem de rapidă în primele 10 minute, iar apoi scade în mod semnificativ, echilibrul fiind considerat atins după 2 ore.

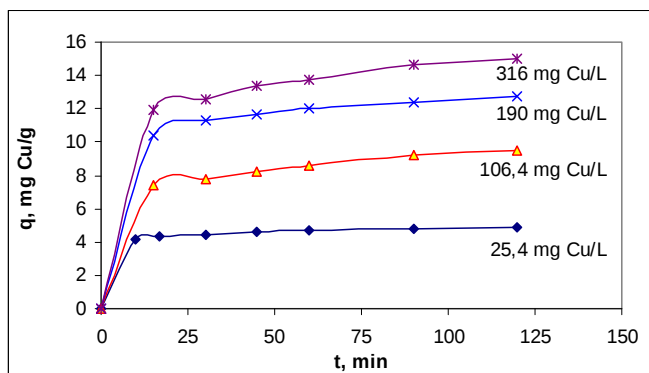


Figura IV.7. Influența timpului de contact asupra sorbției Cu (II) pe turbă (4 g/L, pH=5)

Cinetica sorbției Cu (II) pe turbă a fost investigată cu ajutorul a două modele: de ordin pseudo-întâi și de ordin pseudo-doi.

Modelul de ordin pseudo – întâi (Lagergren) este reprezentat prin ecuația:

$$\log(q_o - q) = \log q_o - k_1 t$$

unde: k_1 este constanta de viteză a procesului de sorbție de ordin unu (L/min).

Modelul cinetic de ordin pseudo-doi, dezvoltat de Ho ș.a. (2001), se bazează pe ecuația:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_o^2} + \frac{1}{q_o} \cdot t$$

unde: k_2 este constanta de viteză a procesului de sorbție de ordin doi (g / min mg),

$k_2 q_o^2 = h$ este viteza inițială a sorbției (mg/g min).

Parametrii cinetici a procesului de sorbție a Cu (II), evaluați din pantele reprezentărilor grafice ale ecuațiilor acestor modele (Figurile IV.8 și IV.9) și coeficienții de corelație corespunzători, sunt sistematizați în Tabelul IV.4.

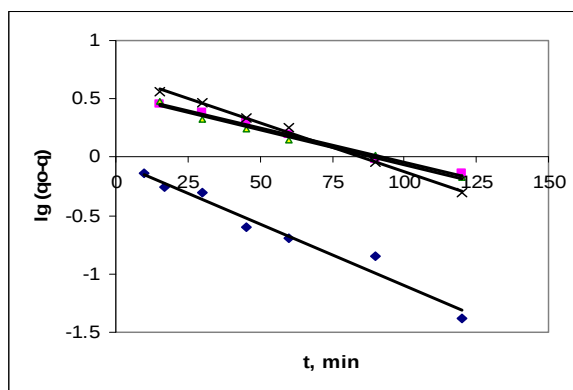


Figura IV.8. Verificarea modelului cinetic de ordin pseudo-întâi la sorbția Cu(II) pe turbă:
 C_0 : $\diamond$ - 25,4 mg Cu/L; $\square$ - 106,4 mg Cu/L; Δ - 190 mg Cu/L; $\times$ - 316 mg Cu/L

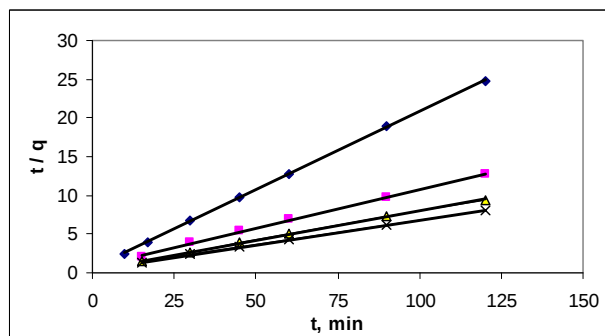


Figura IV.9. Verificarea modelului cinetic de ordin pseudo-doi la sorbția Cu(II) pe turbă:
 C_0 : $\diamond$ - 25,4 mg Cu/L; $\square$ - 106,4 mg Cu/L; Δ - 190 mg Cu/L; $\times$ - 316 mg Cu/L

Rezultatele din Tabelul IV.4 arată că ecuația de ordinul doi se corelează cel mai bine cu rezultatele experimentale (valori R^2 mai mari). Aceasta sugerează că sorbția urmează un mecanism de ordin doi, iar stadiul determinant de viteză poate fi sorbția chimică ce implică legături electrostatice sau de covalență între sorbent și adsorbat. Se observă că valorile parametrilor cinetici sunt influențate de concentrația inițială a ionului metalic. Astfel, viteza inițială a sorbției crește cu creșterea concentrației inițiale a Cu (II) (gradient de concentrație între sorbent și soluție mai mare), în timp ce constantele de viteză de ordin pseudo-doi descresc.

Tabelul IV.4. Parametrii cinetici ai sorbției Cu(II) pe turbă la pH 5.0

C_0 (mg Cu/L)	Modelul cinetic de ordin pseudo- unu		Modelul cinetic de ordin pseudo-doi			
	K_1 (min^{-1})	R^2	h (mg/gmin)	k^2 (g/mg min)	q_0 (mg/g)	R^2
25.4	1.06×10^{-2}	0.9654	1.8362	7.54×10^{-2}	4.936	0.9997
106.4	0.59×10^{-2}	0.9891	2.2533	1.75×10^{-2}	10.2	0.9981
190	0.59×10^{-2}	0.9856	2.574	1.488×10^{-2}	13.5	0.9995
316	0.83×10^{-2}	0.994	2.226	0.897×10^{-2}	15.75	0.9986

IV. 4. Mecanismul de sorbtie

Ipoze privind mecanismul de sorbtie a Cu(II) pe turbă:

- Ø cuprul reacționează cu acizii humici și fulvici din turbă, prin formarea unui inel chelatic în care sunt implicate grupările carboxilice și OH fenolice adiacente [A. Boyd ș.a, 1981; W.T.L. Da Silva ș.a, 2002]
- Ø sorbtia Cu(II) pe turbă este descrisă numai prin reacții de schimb ionic [M.Aho, ș.a, 1984; R.H. Kadlec ș.a, 1986]
- Ø în afară de schimb ionic, Cu(II) se fixează pe turbă și prin complexare [T. Gisset ș.a, 1986; L. Ridqvist ș.a, 2002]

Informațiile oferite de spectrele IR ale turbei înainte și după sorbtia ionilor de cupru (Figura IV.10) sunt în bună concordanță cu aceste date de literatură.

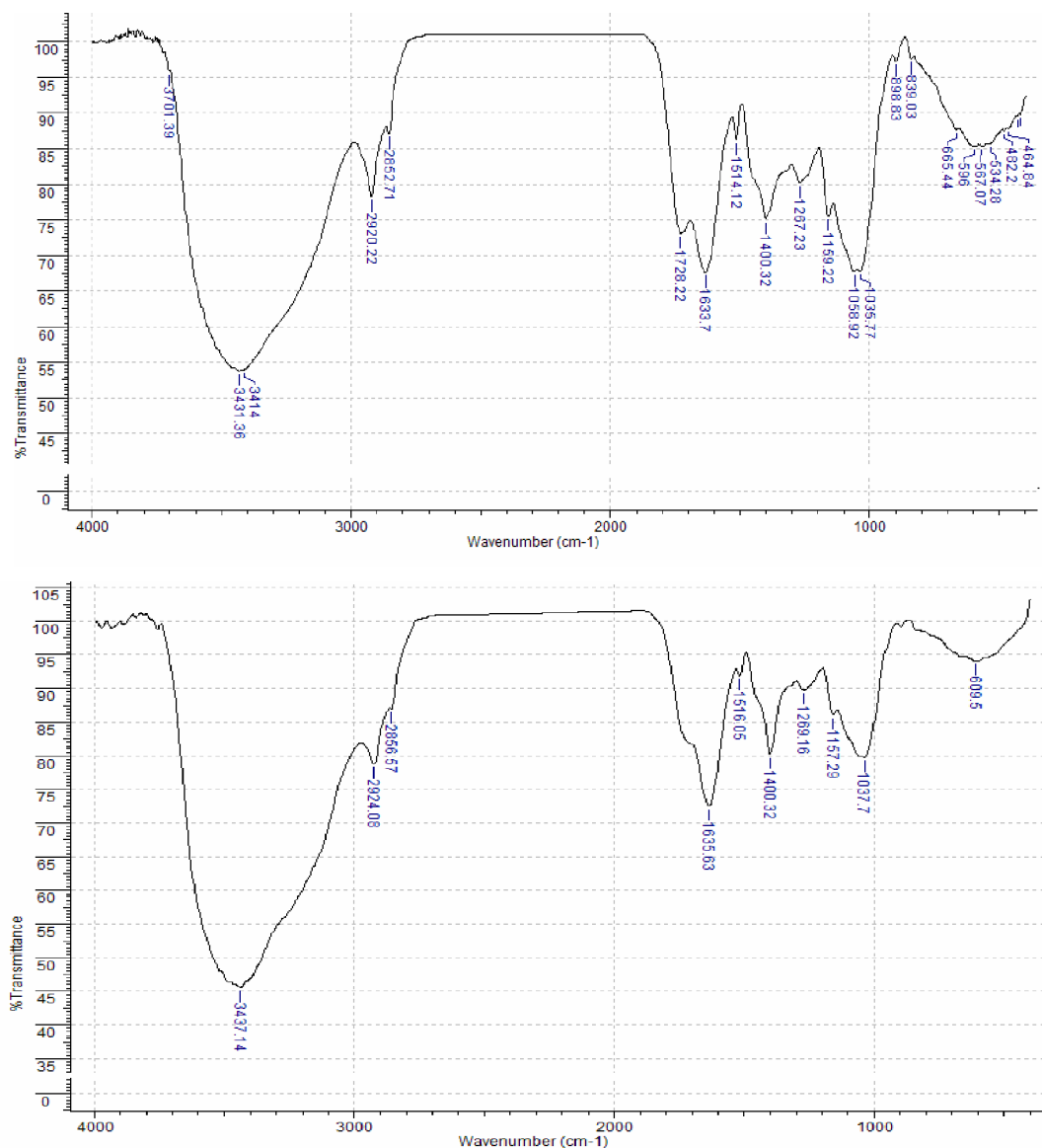


Figura IV.10. Spectrele FT-IR ale turbei înainte și după reținerea Cu(II)

În Tabelul IV.6 este prezentată atribuirea principalelor benzi de absorbție evidențiate în spectrele IR ale turbei, înainte și după reținerea ionilor de Cu(II).

În spectrul turbei după reținerea Cu(II) se observă unele modificări privind poziția și intensitatea benzilor de absorbție caracteristice grupării carboxil, fapt ce sugerează contribuția acestei grupări la reținerea ionilor metalici.

Tabelul IV.6. Principalele benzi de absorbție în spectrele IR ale turbei naturale și tratată cu ioni de Cu(II)

Număr de undă (cm ⁻¹)		Tipul de vibrație și atribuire
Turba	Turba + Cu(II) (pH=5)	
3414;	3437,14	ν_{OH} în carboxil, alcooli, fenoli
2920,22	2924,08	ν_{CH} în CH ₂ , CH ₃ alifatic
1728,22	umăr slab	$\nu_{C=O}$ în gruparea carboxil neionizat (-COOH)
1633,7	1635,63	ν_{COO^-} (asim.) (anion carboxilat)
1514,12	1516,05	$\nu_{C=O}$ și $\nu_{C=C}$ în inele aromatice (lignină)
1400,32	1400,32 (i)	ν_{COO^-} (sim.) (anion carboxilat), δ_{OH}
1267,23	1269,16	δ_{CH_2} în grupe alchil sau carboxil
1159,22	1157,29	ν_{C-OH} în fenoli
1058,22;	1037,7	ν_{C-OH} , ν_{C-O} în alcooli (polizaharide)
898,83		ν_{C-O-C}
665,44; 596	609,5	$\delta_{C=O}$

Astfel,

- creșterea intensității benzii datorate vibrațiilor de valență ale grupării OH și deplasarea ei spre numere de undă mai mari (3437,14 cm⁻¹),
- descreșterea pronunțată a benzii atribuite vibrațiilor de valență ale grupării C=O în -COOH (1728,22 cm⁻¹),
- intensificarea și deplasarea spre numere de undă mai mari a benzii de absorbție corespunzătoare vibrațiilor (sim) ale anionului carboxilat (1635,63 cm⁻¹), constituie indicații certe ale deprotonării grupărilor acide ale turbei și înlocuirii ionilor de H⁺ cu Cu²⁺.

IV.5. Mărirea capacității de sorbție a Cu(II) pe turbă

În vederea mării capacității de reținere a ionilor de cupru pe turbă, s-au efectuat determinări experimentale care au evidențiat două posibilități și anume:

- utilizarea acetatului de cupru în loc de sulfat de cupru;
- tratarea turbei cu soluție de NaOH.

IV.5.1. Sorbția Cu(II) din soluție acetică

Pornind de la faptul că ionii de H⁺ puși în libertate în urma procesului de sorbție prin schimb ionic au un efect de retrogradare a echilibrului de sorbție, s-a propus înlocuirea sulfatului de cupru cu acetat de cupru. În acest fel, ionii H⁺ eliberați din turbă formează cu anionii acetat acidul acetic slab disociat, interferența protonilor în procesul de sorbție fiind redusă:



Această ipoteză a fost confirmată de izoterma de sorbție a Cu(II) din soluție de acetat pe turbă (pH= 4,8-5 ;4 g turbă/L; temperatura 20 ±1°C; timp de echilibrare 24 h) (Figura IV.11).

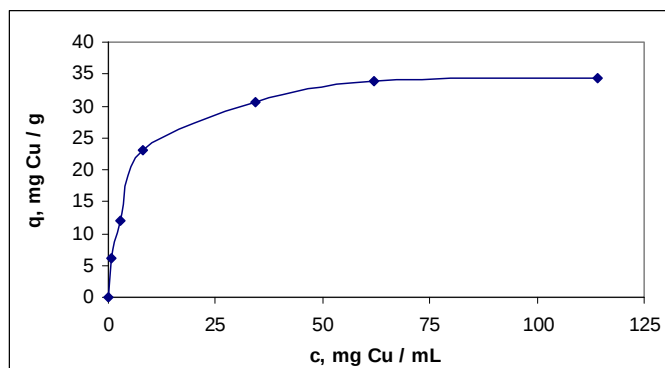


Figura IV.11. Izoterma sorbției Cu(II) pe turbă din soluții de acetat de cupru

Valorile constantelor Langmuir determinate din reprezentarea grafică a datelor izotermei în coordonate $1/q$ vs $1/C$ sunt sistematizate în Tabelul IV.7. Se observă că lucrând cu acetat de cupru, capacitatea maximă de sorbție în monostrat este de 2,4 ori mai mare, comparativ cu cazul sorbției din soluție de sulfat de cupru. În același timp, constanta K_L , care apreciază tăria legăturii dintre ionii de Cu(II) și turbă se mărește de 4,3 ori. Aceste rezultate sugerează posibilitatea ca sorbția ionilor de Cu(II) din soluții de acetat să aibă loc printr-un proces de complexare. Evident, capacitatea de sorbție a ionilor metalici pe turbă poate fi mărită dacă se lucrează în soluții tampon de pH.

IV.5.2. Sorbția Cu(II) pe turbă tratată cu NaOH

O altă cale de mărire a capacității de sorbție a ionilor Cu(II) s-a dovedit a fi tratarea în prealabil a turbei cu o soluție 0,1 N de NaOH, proces care, deși conduce la solubilizarea parțială a acizilor humici din turbă, are ca efect trecerea grupărilor carboxil ale turbei din forma H^+ puțin disociată în forma Na^+ total disociată. În acest fel, crește accesibilitatea pozițiilor de sorbție, capacitatea de reținere a ionilor metalici dar și viteza de reacție.

În figura IV.12 este prezentată izoterma sorbției Cu(II) din soluție de CuSO_4 pe turbă tratată cu NaOH (pH= 4,8-5, 4 g turbă/L, temperatura $20 \pm 1^\circ\text{C}$, timp de echilibrare 24 h). Datele experimentale au fost prelucrate conform modelului izotermei Langmuir, valorile constantelor modelului fiind prezentate în Tabelul IV.7.

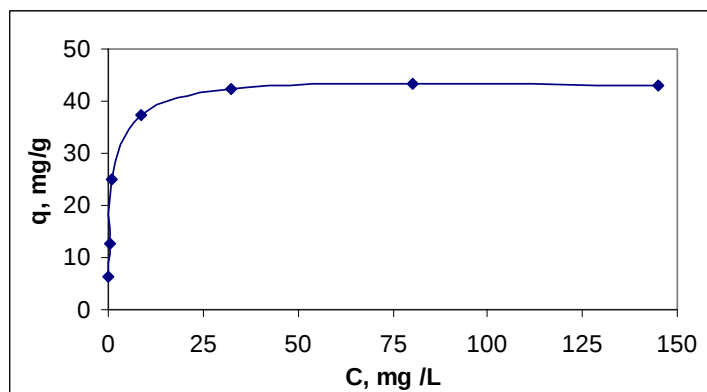
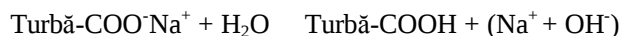


Figura IV.12. Izoterma de sorbție a Cu(II) pe turbă tratată cu NaOH

Tabelul IV.7. Comparare între constantele Langmuir la sorbția Cu(II) pe turbă în diferite condiții

Condiții de sorbție	Ecuația de regresie	R^2	K_L (L/g)	$q_0(\text{mg/g})$
CuSO_4 – turbă netratată	$y=1,535x + 0,0651$	0.991	42.4	15.361
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – turbă netratată	$y=0,01484x + 0,271$	0,9948	182,6	36,90
CuSO_4 – turbă tratată cu NaOH	$y=0,0138x + 0,0242$	0,9967	1750	41,32

După cum se observă din Tabelul IV.7, capacitatea maximă de sorbție față de ionii de Cu(II) a turbei tratate cu soluție de NaOH crește de aproape 2,7 ori, iar pentru constanta K_L se obține o valoare extrem de mare (de peste 40 de ori mai mare), comparativ cu valorile similare în cazul turbei netratate. O explicație a acestei comportări derivă din posibilitatea hidrolizării grupărilor $-\text{COONa}$ ale turbei, ceea ce determină creșterea pH-ului și precipitarea parțială a ionilor de Cu(II) sub formă de Cu(OH)_2 :



CAP.V. Indepartarea ionilor de zinc din solutii apoase utilizand ca sorbent turba. Determinari in conditii statice

În prezentul capitol sunt prezentate rezultatele evaluării performanțelor turbei indigene (prelevată de la Poiana Stampei, România) în sorbția ionilor de zinc (II) din soluții apoase. Studiile experimentale au fost efectuate în condiții statice și au vizat:

- stabilirea condițiilor optime de sorbție a Zn(II) pe turbă;
- modelarea echilibrului de sorbție;
- caracterizarea termodinamică a procesului de sorbție;
- modelarea cinetică a procesului de sorbție.

V.1. Influența factorilor experimentali asupra sorbției Zn(II) pe turbă

Condițiile de realizare a experimentelor care au urmărit studiul influenței unor parametri operaționali asupra procesului de sorbție a Zn(II) pe turbă sunt sistematizate în Tabelul V.1.

Tabelul V.1. Condiții experimentale la sorbția Zn(II) pe turbă

Parametri urmăriti	pH-ul soluției inițiale	Masa turbei, g	Concentrația inițială a Zn^{2+} , mg/L	Volumul soluției, ml	Timp de contact, h	Temperatura, °C
pH-ul soluției inițiale	2– 5.35	0.2	52.3	50	24	20°C
Masa turbei	5.35	0,2 - 2	52,3	50	24	20°C
Concentrația inițială a Zn^{2+}	5.35	0.2	26 - 229	50	24	20°C
Timp contact	5.35	0.2	25-104	50	15 min -120 min	20°C
Temperatura	5.35	0.2	26-130	50	24 ore	6 - 30 °C

V.1.1. Efectul pH-ului soluției

pH –ul soluției unei specii metalice își pune amprenta atât asupra disocierii grupelor funcționale specifice sorbentului, cât și asupra speciației metalului în soluție apoasă [Esposito ș.a, 2002, Gardea – Torresday ș.a, 2004]. Această constatare justifică afirmația că valoarea pH-ului inițial al soluției apoase de analizat este un parametru determinant pentru reținerea ionilor metalici. Influența pH – ului inițial al soluției asupra sorbției Zn(II) pe turbă este ilustrată în Figura V.1.

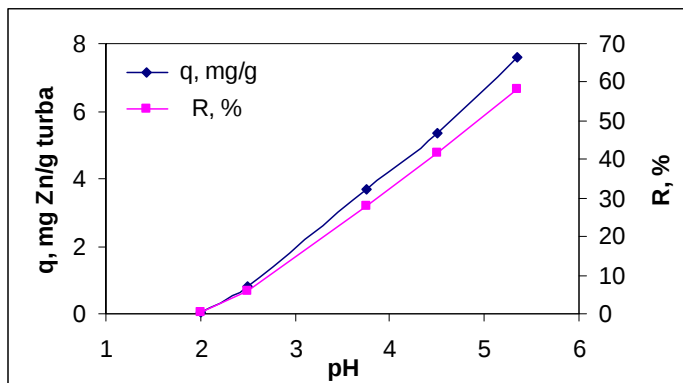


Figura V.1. Efectul pH – ului inițial al soluției asupra sorbției Zn(II) pe turbă ; $C_0 = 52,3\text{mg Zn/L}$; doza de turbă = 4g/L ; timpul de contact= 24 ore; temperatura = 20°C.

În conformitate cu diagrama de speciație a zincului, la $\text{pH} < 6$ specia predominantă este cationul Zn^{2+} , astfel că influența pH -ului soluției inițiale se manifestă în principal asupra stării ionice a grupărilor funcționale slab acide implicate în legarea metalului la turbă.

Din Figura V.1 se poate observa că la valori mici de pH (2 – 3), reținerea zincului este inhibată din cauza sorbției competitive a ionilor de hidrogen pe turbă, ale cărei grupări funcționale carboxilice ($-\text{COOH}$) și respectiv hidroxil fenolice ($-\text{OH}$) sunt protonate și nedisponibile pentru legarea cationilor din soluție.

Atât cantitatea de Zn(II) sorbit pe turbă (q), cât și gradul procentual de îndepărtare a Zn(II) din soluție ($R\%$) cresc accentuat pe măsura creșterii pH -ului până la valoarea 5 – 6. Creșterea pH -ului determină și intensificarea disocierii grupărilor funcționale, astfel încât suprafața totală a sorbentului devine mai negativă, iar amplificarea sorbției este datorată interacțiunilor electrostatice dintre cationii Zn^{2+} și turbă. Deoarece la valori ale pH -ului de 6 – 6,5 începe precipitarea hidroxidului de zinc insolubil, toate celelalte experimente au fost efectuate la $\text{pH} = 5,35$. În Tabelul V.2 sunt date valorile de pH la care începe precipitarea Zn(OH)_2 funcție de concentrația ionilor de Zn(II) (relația de calcul este de forma $\text{pH} = 14 - \lg \left(\frac{K_s}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)^{1/2}$, unde K_s este produsul de solubilitate al Zn(OH)_2).

Tabelul V.2. *pH-ul de începere a precipitării Zn(OH)_2 funcție de concentrația ionilor de Zn(II)*

Produsul de solubilitate al Zn(OH)_2	Concentrația Zn(II) , mmoli/L	pH -ul la care începe precipitarea hidroxidului
$7,1 \cdot 10^{-18}$	10	6,426
	50	6,076
	100	5,926
	200	5,775

V.1.2. Influența dozei de sorbent

Influența cantității de turbă în sistemul static de sorbție supus investigației este reflectată în Figura V.2.

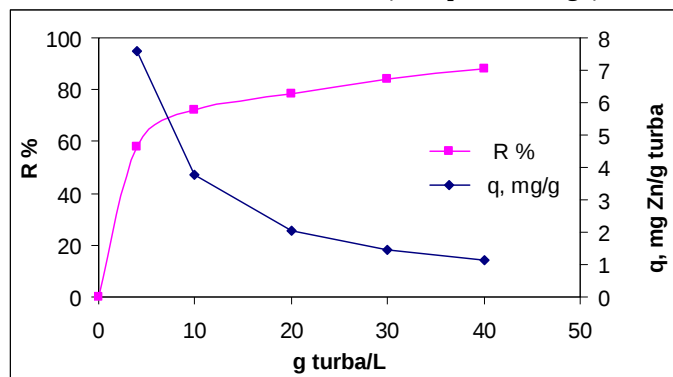


Fig.V.2. *Efectul dozei de sorbent asupra reținerii Zn(II) pe turbă : $C_0 = 52,3 \text{ mg Zn/L}$; $\text{pH} = 5,35$; timpul de contact = 24 ore; temperatura = 20°C*

Datele experimentale evidențiază faptul că din soluții a căror concentrație inițială este de $52,3 \text{ mg Zn/L}$, procentul de îndepărtare a Zn(II) a crescut de la 58,05% până la 87,5%, pe măsură ce doza de turbă s-a mărit de la 4 la 40 g/L. Acest efect favorabil asupra reținerii ionului metalic studiat poate fi atribuit unei suprafețe specifice mai mari și unui număr mai mare de centri disponibili de sorbție. Totuși, depășirea de către doza de sorbent a valorii de 20 – 30 g/L nu a determinat o îmbunătățire semnificativă a sorbției. În același timp, odată cu creșterea dozei de turbă de la 4 la 40 g/L, cantitatea de Zn(II) reținut per unitatea de masă de sorbent (densitatea de sorbție) a scăzut de la 7,59 la 1,15 mg/g. Această tendință indică o utilizare mai slabă a capacității sorbtive a turbei.

V.1.3. Influența concentrației ionilor de zinc

Influența concentrației inițiale a unei soluții de zinc cu pH -ul 5,35 asupra sorbției Zn(II) pe turbă este redată în Figura V.3.

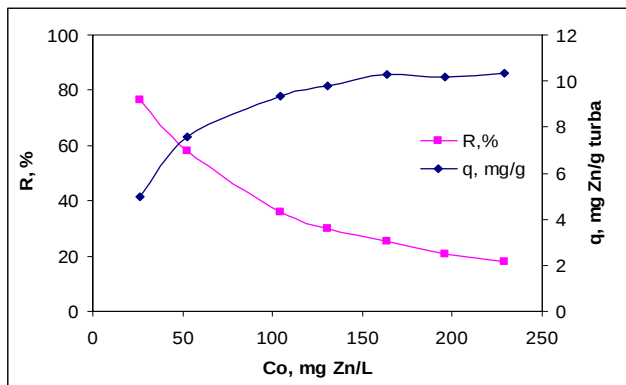


Figura V.3. Efectul concentrației inițiale a zincului în sistemul de sorbție studiat
 $pH = 5,35$; doza de turbă = $4g/L$; timpul de contact = 24 ore; temperatura = $20^{\circ}C$.

Procentul de reținere a $Zn(II)$ din soluție este dependent de concentrația inițială a soluției apoase, în special în domeniul concentrațiilor mici. Eficiența îndepărtării manifestă o tendință descrescătoare de la 76,48% până la 18 – 20%, la o creștere a concentrației inițiale a ionului metalic de la 26 la 229mg/L. Chiar și la concentrații mici, eficiența de îndepărtare este de maximum 80%, fapt care indică o capacitate destul de redusă a turbei prelevate de la Poiana Stampei (România). Cantitatea maximă de $Zn(II)$ sorbit este de aproximativ 10 mg/g și corespunde saturării centrilor disponibili de sorbție.

Toate aceste constatări sunt în bună concordanță cu datele unui studiu din literatura de specialitate privind potențialul turbei în îndepărtarea unor ioni de metale grele (zinc, plumb, cupru și fier) din unele ape uzate menajere [J.K.Mc Lellan, C.A. Rock, 1986]. Rezultatele au arătat că, după 10 săptămâni de tratament cu turbă, concentrațiile zincului, cuprului și fierului au fost egale cu zero, iar concentrația plumbului a fost sub 0,01 mg/L.

V.1.4. Influența temperaturii soluției

Efectul temperaturii soluției asupra reținerii $Zn(II)$ din soluții apoase cu diferite concentrații inițiale pe turbă românească este evidențiat în Figura V.4.

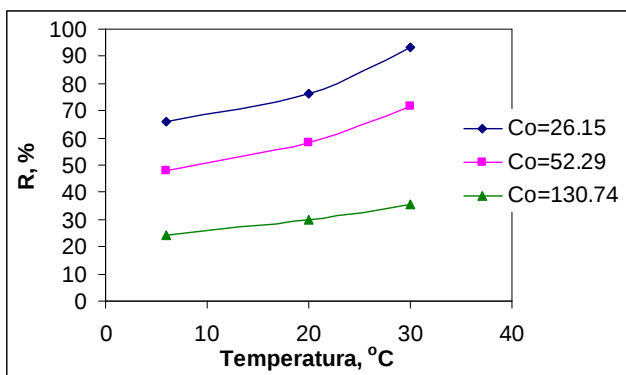


Figura V.4. Influența temperaturii soluției asupra sorbției $Zn(II)$ pe turbă
 $pH = 5,35$; doza de turbă = $4g/L$; timpul de contact = 24 ore

După cum se observă din Figura V.4, ridicarea temperaturii soluției determină o creștere a procentului de îndepărtare a $Zn(II)$; efectul este mai semnificativ la concentrații mai mici ale soluției inițiale. Această comportare sugerează natura endotermă a sorbției, deși, de fapt, creșterea temperaturii poate fi asociată cu inducerea unui efect de umflare în structura turbei, prin care este favorizată pătrunderea ionilor metalici în sorbent.

V.1.5. Influența timpului de contact

Efectul timpului de contact al fazelor asupra sorbției $Zn(II)$ pe turbă investigată este prezentat în Figura V.5.

Datele experimentale sugerează că descreșterea în timp a concentrației reziduale a $Zn(II)$ din soluția apoasă este rapidă în primele 15 minute și lentă după această perioadă inițială. Creșterea gradului procentual de îndepărtare a $Zn(II)$ prin sorbție pe turbă, pe măsura măririi timpului de contact, (Tabelul V.3) sugerează o eliminare mai rapidă a ionului metalic din soluții ale căror concentrații inițiale sunt mai mari (o sorbție mai rapidă pe turbă). Această comportare este o consecință a intensificării acțiunii forței motrice reprezentată de gradientul

de concentrație, pe măsură ce concentrația inițială a Zn(II) crește. Echilibrul poate fi considerat atins după 120 de minute.

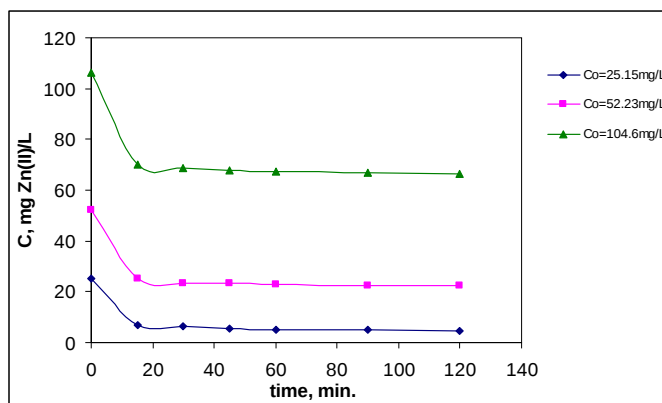


Figura V.5. Efectul timpului de contact al sistemului sorbent/ sorbat asupra îndepărtării Zn(II) din soluții cu diferite concentrații inițiale de zinc : pH = 5,35; doză de turbă = 4g/L; T= 20°C

Tabelul V.3. Reținerea procentuală a Zn(II) din soluții cu diferite concentrații inițiale ca funcție de timpul de contact

C_0 mg/L	R, %		
	25.15	52.23	104.6
15	72.3	51.94	32.88
120	81.19	57.45	36.52
24 ore	81.91	58.18	37.09

V.2. Studiul echilibrului de sorbție a ionilor de Zn(II) pe turbă

Prin studiul echilibrului de sorbție se obțin date fizico-chimice esențiale pentru evaluarea aplicabilității unui proces de sorbție în unități operaționale și pentru proiectarea acestora. Relația dintre cantitatea sorbită și cea rămasă în soluție la echilibru, la o temperatură dată, reprezintă izoterma de sorbție ai cărei parametri exprimă proprietățile superficiale și afinitatea sorbentului [Ho, ș.a., 2002].

Pe baza rezultatelor studiului prezentat în subcapitolul anterior, datele experimentale asupra echilibrului au fost obținute la pH = 5, cu o doză de turbă de 4g/L și un timp de contact al fazelor de 24 de ore.

Izotermele de sorbție a Zn(II) din soluții apoase pe turbă, la diferite temperaturi, sunt prezentate în Figura V.6.

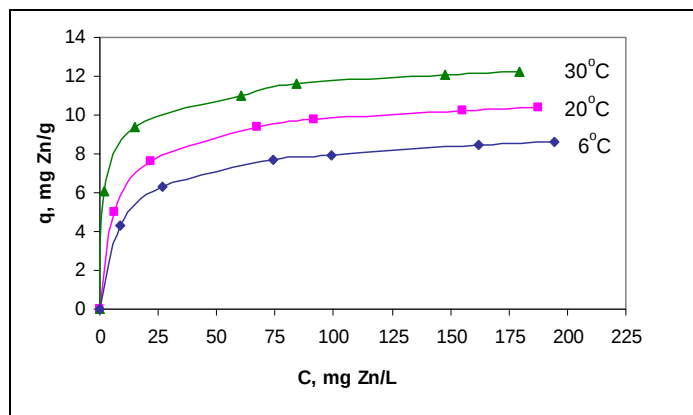


Figura V.6. Izotermele de sorbție a Zn(II) pe turbă la diferite temperaturi

Datele de echilibru au fost analizate prin prisma celor mai utilizate modele cu 2 parametri: izotermele Freundlich, Langmuir, Tempkin și Dubinin – Radushekevich. Stabilirea modelului de echilibru care descrie cel mai bine sorbția Zn(II) pe turbă investigată s-a realizat pe baza coeficienților de regresie liniară R^2 [Febrianto ș.a, 2009, Ho ș.a, 2002].

Formele liniarizate ale ecuațiilor modelelor izotermelor utilizate în acest studiu sunt sistematizate în Tabelul V.4.

Tabelul V.4. Formele matematice și parametrii caracteristici modelelor aplicate în acest studiu

Modelul izotermei	Forma liniarizată a ecuației	Parametrii izotermei și semnificația lor
Freundlich	$\lg q = \lg K_F + 1/n \lg C$	K_F = capacitatea de adsorbție; n = intensitatea adsorbției
Langmuir	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0 \cdot K_L \cdot C} + \frac{1}{q_0}$	q_0 = capacitatea de saturație; K_L = energia de legătură (sorbție)
Tempkin	$q = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C$	b_T = căldura de sorbție; K_T = intensitatea de sorbție (energia maximă de legătură)
Dubinin Radushkevich	$\ln q = \ln q_D - \beta \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$	q_D = cantitatea maximă adsorbită; β = energia de sorbție ε = potențialul Polanyi; E = energia medie de sorbție

Corelația dintre datele experimentale de echilibru obținute la sorbția Zn(II) pe turbă și izoterma Freundlich este reflectată în Figura V.7.

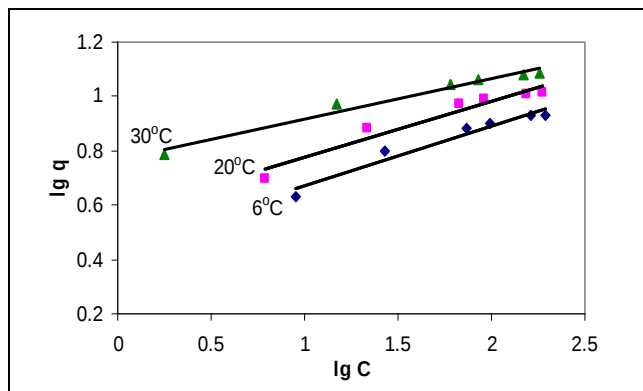


Figura V.7. Izotermele Freundlich caracteristice sorbției Zn(II) pe turbă

În Tabelul V.6 sunt prezentate valorile constantelor Freundlich, derivate din pantele și intersecțiile dreptelor corespunzătoare reprezentărilor grafice în coordonate $\lg q - \lg C$. De asemenea, împreună cu valorile parametrului R^2 prin intermediul căruia se evaluează, din punct de vedere statistic, compatibilitatea dintre datele experimentale și modelul Freundlich.

După cum se observă, valorile parametrului R^2 depășesc 0,94, astfel încât se poate aprecia că sorbția Zn(II) pe turbă este bine descrisă prin modelul Freundlich.

Atât parametrul Freundlich K_F , care este un indicator al capacității de sorbție, cât și constanta n , ca măsură a intensității de sorbție, cresc, ca efect al creșterii temperaturii. O valoare mai mare a constantei n implică interacțiuni mai puternice între suprafața eterogenă a turbei și ionii de zinc(II). După cum se observă din Tabelul V.5, la toate temperaturile studiate este respectată condiția impusă pentru o sorbție favorabilă, și anume: $1 < n < 10$. Figura V.8 ilustrează măsura în care datele experimentale de echilibru obținute în cazul sorbției Zn(II) pe turbă sunt corelate cu modelul izotermei Langmuir.

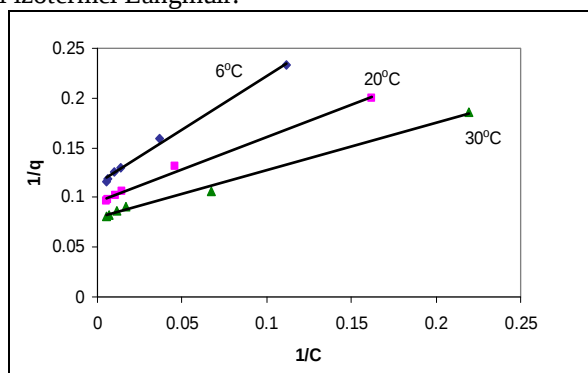


Figura V.8. Izotermele Langmuir pentru sorbția Zn(II) pe turbă

Coeficienții de corelație (R^2) și constantele Langmuir, evaluate din panta și interceptul fiecărei reprezentări liniare $1/q - 1/C$, sunt sistematizate în Tabelul V.5.

Tabelul V.5. Descrierea reținerii Zn(II) pe turbă prin valorile parametrilor izotermelor

Constantele izotermei		$T = 6^{\circ}\text{C}$	$T = 20^{\circ}\text{C}$	$T = 30^{\circ}\text{C}$
Freundlich	n	4.537	4.771	6.645
	K_F	2.827	3.670	5.829
	$(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$			
	R^2	0.9554	0.9483	0.9731
Langmuir	q_0 (mg/g)	8.7565	10.427	12.563
	K_L (L/mg)	0.1063	0.1472	0.1676
	R_L	0.0395 ÷ 0.2645	0.0288 ÷ 0.2062	0.0254 ÷ 0.1857
	R^2	0.9953	0.9935	0.9951
Temkin	b_T (kJ/mol)	1.674	1.552	1.664
	K_T (L/g)	2.9433	4.7900	60.751
	R^2	0.984	0.9788	0.9932
Dubinin-Radushkevich	q_D (mg/g)	14.887	15.106	16.021
	β_D (mol^2/kJ^2)	0.0028	0.0024	0.0015
	E (kJ/mol)	13.363	14.434	18.257
	R^2	0.9757	0.9724	0.9918

Valorile R^2 evidențiază buna compatibilitate dintre modelul Langmuir și izotermele de sorbție a Zn(II) pe turbă la toate temperaturile studiate. Creșterea valorilor constantei K_L , care reflectă energia de legătură dintre ionii de Zn(II) și turbă, ca rezultat al ridicării temperaturii, este un indicator al naturii chimice a legăturii dintre sorbent și sorbat.

În același timp s-a observat că ridicarea temperaturii a determinat și o ușoară creștere a capacității de sorbție (acoperire în monostrat). Această tendință reflectă o îmbunătățire a accesibilității centrilor de sorbție. Valoarea cea mai ridicată a capacității de sorbție a fost de **12,56 mg Zn/g turbă**, la temperatura de 30°C , și este comparabilă cu datele raportate în literatura de specialitate pentru alți sorbenți ieftini (Tabelul V.5)

Tabelul V.6. Comparare între capacitatea de sorbție a zinc(II) pe turbă și alte materiale ieftine

Sorbent	q_0 , mg/g	Condiții de sorbție	Bibliografie
Deșeuri prelucrare ceai	14.2	pH= 4.2	Wasewar ș.a., 2008
Caolinit	2.69	pH=5.5	Tijani și Onodera, 2006
Cenușă de termocentrală	5.75	pH=4.5-5; $T=18^{\circ}\text{C}$	Tofan ș.a., 2008
Substrat ligno - celulozic	16.02	pH=6.5	Dupont ș.a., 2005
Tărâțe de orez	14.17	pH=5; $T=30^{\circ}\text{C}$	Wang ș.a., 2006
Biomasă uscată	18.43	pH=4.4; $T=10-40^{\circ}\text{C}$	Shaker, 2007
Frunze de palmier	14.6	pH=5.5; $T=25^{\circ}\text{C}$	Al-Rub, 2006
Turbă - Poiana Stampei	12.56	pH=5; $T=30^{\circ}\text{C}$	A. Kicsi ș.a, 2010

Caracteristicile esențiale ale izotermei Langmuir pot fi evidențiate prin intermediul unui factor de separare, adimensional, R_L , definit de ecuația [Sari ș.a., 2007]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

unde K_L este constanta Langmuir, iar C_0 este concentrația inițială a ionului metalic în soluția analizată. Valorile R_L din tabelul V.5, cuprinse între 0 și 1, arată că în intervalul de temperatură studiat sorbția ionilor de zinc(II) pe turbă este favorabilă.

Pentru calcularea valorilor constantelor Tempkin, b_T și K_T , din tabelul V.5, s-au utilizat reprezentările grafice $q = f(\ln C)$ pentru sorbția ionilor de zinc(II) pe turbă, la diferite temperaturi (Figura V.9)

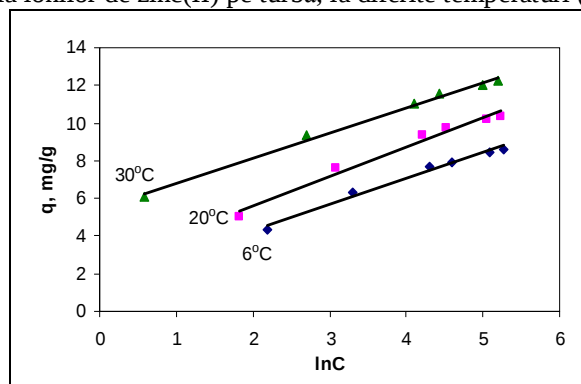


Figura V.9. Izotermele Tempkin pentru sorbția ionilor de Zn(II) pe turbă

La toate temperaturile studiate, valorile coeficienților de corelație R^2 pentru modelul izotermei Tempkin au fost cuprinse între 0,978 și 0,993 (Tabelul V.5). În acest context, este justificată afirmația că, datele experimentale de echilibru sunt mai bine corelate cu modelul izotermei Tempkin decât cu cel al izotermei Freundlich. Izoterma Tempkin ia în considerație interacțiunile dintre speciile de sorbat și sorbent în ipoteza în care descreșterea căldurii de sorbție este mai curând liniară decât logaritmică, așa cum este indicată prin ecuația Freundlich [Vijayaraghavan ș.a, 2006]. Parametrul b_T , care reflectă căldura de sorbție, are valori care rămân aproape constante, dar intensitatea de sorbție, exprimată prin constanta Tempkin, K_T , crește accentuat la mărirea temperaturii.

Pentru estimarea porozității caracteristice sorbentului investigat și a energiei sale de sorbție s-a utilizat modelul izotermei Dubinin – Radushkevich. Reprezentările grafice ale formei liniarizate a izotermei Dubinin – Radushkevich pentru sorbția ionilor de Zn(II) pe turbă sunt redată în Figura V.10, iar valorile calculate ale parametrilor corespunzători sunt incluse în Tabelul V.5.

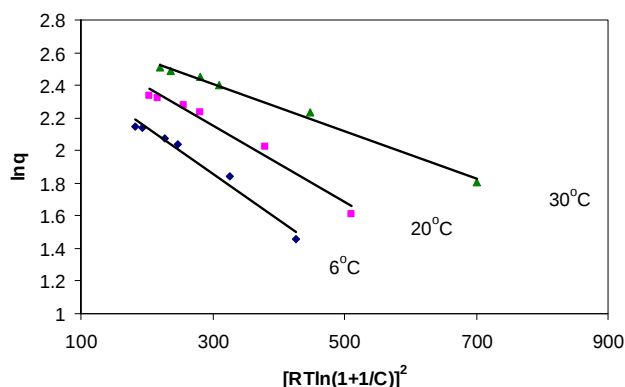


Figura V.10. Izotermele Dubinin–Radushkevich pentru sorbția ionilor de Zn(II) pe turbă

Valorile constantei q_D (Tabelul V.5) manifestă o tendință ușor crescătoare la ridicarea temperaturii. În plus, aceste valori sunt mai mari decât valorile q_0 obținute prin utilizarea modelului izotermei Langmuir, fapt care indică structura poroasă a turbei.

Mărimea energiei de sorbție, E , este utilă în estimarea naturii sorbției: fizică (1 – 8 kJ / mol), schimb ionic (9 – 16 kJ/mol) sau chimică (>16kJ/mol) [Apiratikul și Pavasant, 2008; Vijayaraghavan ș.a, 2006]. Valorile E obținute la sorbția ionilor de zinc (II) pe turba investigată au fost în intervalul de energie caracteristic unei reacții de schimb ionic, dar la o temperatură mai ridicată în procesul de sorbție pot fi implicate și reacții de complexare.

V.3. Studiul termodinamicii procesului de sorbtie

Pe baza constantei Langmuir, K_L , exprimată în L/mol, s-au calculat parametrii termodinamici (variația energiei libere Gibbs, ΔG , variația entalpiei, ΔH și variația entropiei, ΔS), prin utilizarea ecuațiilor:

$$\Delta G = - RT \ln K_L$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

unde R este constanta universală a gazelor (8,314J/mol·K) iar T este temperatura absolută (K).

S-a constatat că reprezentarea grafică a variației parametrului termodinamic ΔG în funcție de temperatura absolută T (Figura V.11) este liniară ($R^2 = 0,9978$), astfel încât valorile ΔH și ΔS au putut fi calculate, prin metoda regresiei liniare, din panta și interceptul acesteia.

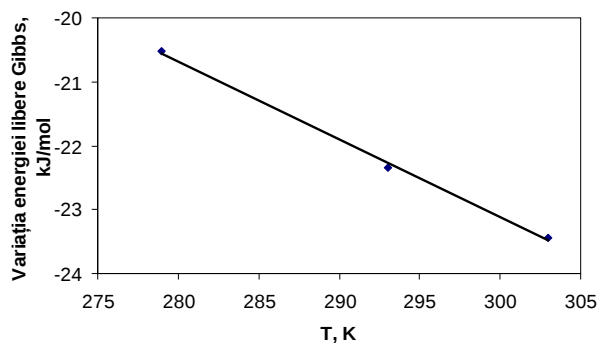


Fig.V.11. Reprezentarea grafică ΔG versus T

Caracterizarea termodinamică a sistemului static de sorbție studiat este prezentată în Tabelul V.7.

Tabelul V. 7. Caracterizarea termodinamică a sorbției zincului(II) pe turbă

Temperatura (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
279	- 20.52	13.478	122.24
293	- 22.34		
303	- 23.43		

Valoarea negativă a variației energiei libere Gibbs, ΔG , evidențiază că sorbția ionilor de Zn(II) pe turbă este un proces fezabil și spontan. Valoarea pozitivă a variației entalpiei, ΔH , subliniază natura endotermă a procesului de sorbție, care este favorizat de creșterea temperaturii. Valoarea pozitivă a variației entropiei, ΔS , reflectă un caracter aleatoriu mai pronunțat la interfața sorbent/soluție, datorat eliberării unor molecule de apă anterior adsorbite și interacțiunilor electrostatice dintre speciile cu sarcini opuse.

Sorbția ionilor de zinc(II) pe turbă este guvernată entropic (contribuția entropică este mai semnificativă decât cea a energiei libere de sorbție) [Ozer ș.a, 2004].

V.4. Studiul cineticii procesului de sorbție

În scopul estimării vitezei de sorbție a ionilor de zinc(II) pe turbă s-au efectuat experimente statice în următoarele condiții: pH =5; doza de sorbent de 4g/L; temperatura de 20°C și concentrații inițiale ale ionului metalic de 25,15; 50,23 și 104,6 mg/L.

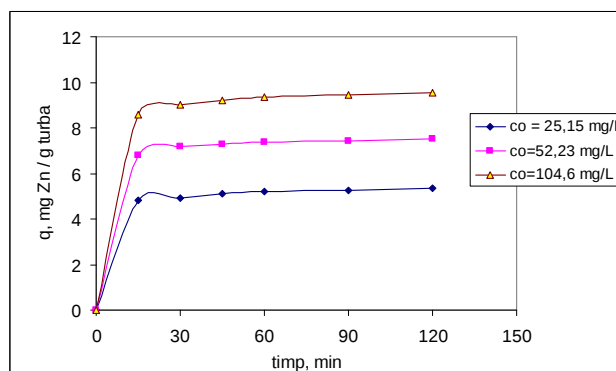


Figura V. 12. Curbe cinetice la sorbția ionilor de zinc(II) pe turbă

Reprezentările grafice din Figura V.12 arată că în primele 15 minute, vitezele de sorbție sunt mari și că, după acest interval de timp, procesul de reținere a Zn(II) pe turbă se desfășoară cu viteză mai redusă. Pentru atingerea echilibrului a fost suficient un timp de contact al fazelor de 2 ore; creșterea ulterioară a timpului de contact nu s-a soldat cu o modificare semnificativă a cantității de zinc(II) sorbit. Valorile q pentru un timp dat cresc odată cu creșterea concentrației inițiale a zincului.

Necesitatea înțelegerii dinamicii procesului de reținere a impus prelucrarea datelor de cinetică a sorbției în termeni de ordin de viteză prin utilizarea a 2 modele cinetice: de ordin pseudo – întâi și, respectiv pseudo – doi

[Febrianto ș.a, 2009; Ho și MCKay, 1998; Sari ș.a, 2007]. Ecuațiile de viteză ale acestor modele cinetice sunt prezentate în Tabelul V.8.

Tabelul V.8. Formele matematice și parametrii modelelor cinetice testate

Modelul cinetic	Ecuația de bază	Parametrii cinetici
Ordinul pseudo – întâi (Lagergren)	$\lg(q_0 - q) = \frac{k_1}{2,303} t + \lg q_0$	k_1 – constanta de viteză de sorbție a modelului de ordin pseudo – întâi
Ordinul pseudo-doi (modelul Ho)	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_0^2} + \frac{1}{q_0} \cdot t$	k_2 – constanta de viteză de sorbție a modelului de ordin pseudo – doi $k_2 q_0^2 = h$ – viteza inițială de sorbție

Reprezentările grafice $\lg(q_0 - q) = f(t)$, la diferite concentrații inițiale ale zincului, derivate din ecuația Lagergren, sunt ilustrate în Figura V.13. Valorile constantelor de viteză și ale coeficienților de corelație corespunzatori sunt prezentate în Tabelul V.9.

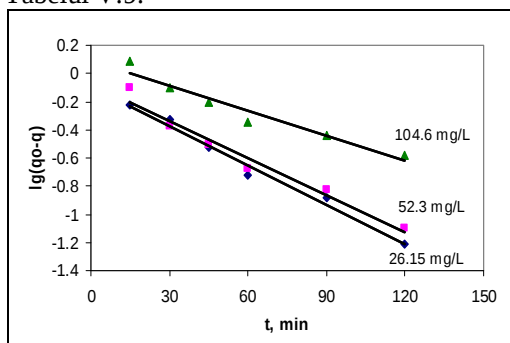


Figura V.13. Modelul cinetic de ordin pseudo – întâi pentru sorbția Zn(II) pe turbă

Tabelul V.9. Parametri cinetici pentru sorbția Zn(II) pe turbă

C_o (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	Ordinul pseudo – întâi			Ordinul pseudo – doi			
		k_1 ($\min^{-1}$)	q_0 (mg/g)	R^2	h (mg/gmin)	k_2 (g/mg min)	q_0 (mg/g)	R^2
25.15	5.00	0.00408	0.9979	0.9860	2.0304	0.0685	5.444	0.9999
52.3	7.59	0.00382	0.8492	0.9640	3.9246	0.0675	7.622	1
104.6	9.36	0.00256	1.2356	0.9443	4.3554	0.0462	9.708	1

În condițiile în care valorile obținute pentru R^2 sunt cuprinse între 0,944 și 0,986 (Tabelul V.9), este evident faptul că datele cinetice de sorbție a zincului pe turbă nu sunt foarte compatibile cu ecuația de ordinul pseudo-întâi. În plus, valorile calculate ale capacității de sorbție la echilibru nu sunt în bună concordanță cu cele măsurate (experimentale). De asemenea, se poate observa că, valorile constantei de viteză k_1 se micșorează pe măsură ce concentrația inițială a zincului(II) crește.

Reprezentările grafice $t/q = f(t)$, corespunzătoare ecuației cinetice de ordin pseudo – doi sunt evidențiate în Figura V.14, parametrii modelului cinetic Ho fiind sistematizați în Tabelul V.9.

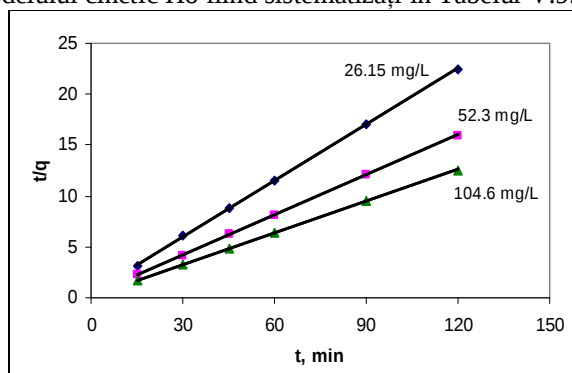


Figura V.14. Modelul cinetic de ordin pseudo – doi pentru sorbția Zn(II) pe turbă

V.5. Mecanismul de sorbtie

Transmittance (%)

Wavenumber (cm⁻¹)

Key peaks labeled in the spectra:

- Top spectrum (PVP): 3070.30, 2952.71, 2020.22, 1833.7, 1738.22, 1514.12, 1400.32, 1357.23, 1297.23, 1198.22, 1056.92, 1025.77, 1008.03, 988.83, 965.44, 921.29, 907.07, 864.64.
- Bottom spectrum (PVP-co-PVA): 3414.36, 3431.36, 2954.64, 2020.22, 1723.5, 1631.77, 1514.12, 1381.03, 1316.31, 1267.23, 1197.29, 1077.7, 1000.66, 1008.03, 987.40, 974.40, 961.38, 921.22, 905.44.

V.10. Cele mai relevante picuri IR și atribuirea lor [Kyziol ș.a, 2006; Romao ș.a, 2007] sunt redată în tabelul

Poziția picului (cm^{-1})		Atribuirea
Turbă	Turbă + Zn (II)	
3414; 3431.36	3431.36	ν OH în COOH, fenoli, alcooli
2920.22	2920.22	ν CH of CH_2 și CH_3 în hidrocarburi alifatic
1728.22	1720.5	ν C=O în grupări carboxilice (COOH)
1633.7	1631.77	ν_{as} C=O în anionul carboxilat COO^- și C=C în inele aromatice
1514.12	1514.12	Inele aromatice de guaiacil (lignină)
1400.32	1381.03	ν_{s} C=O al anionului carboxylic COO^- și δ OH și C-O în OH fenolic
1267.23	1267.23	δ C H_2 în alchil, carboxil
1159.22	1157.29	ν O-H și C-O din fenoli
1058.92	1060.85	Pic pentru polizaharide
1035.77; 898.83	1037.7; 898.83	ν C-O-C ; δ OH

O comparație între aceste spectre arată că intensitatea și poziția picurilor atribuite grupărilor carboxil și hidroxil au fost minimizate și slab deplasate. Aceste modificări pot fi atribuite interacțiunilor electrostatice dintre grupările funcționale din structura turbei și cationii metalici și confirmă natura chimică a sorbției zincului(II).

CAP.VI. Modelarea și optimizarea procesului de sorbție a zincului și cuprului din soluțiile apoase utilizând ca sorbent turba

VI.1. Modelarea și optimizarea procesului de sorbție a ionilor de Zn (II) pe turbă

Metodele convenționale de studiere a procesului prin menținerea unor factori experimentali la un nivel constant nespecificat prezintă unele dezavantaje, printre care: nu sunt suficient de exacte; necesită un număr mare de experimente pentru determinarea condițiilor optime și timp îndelungat pentru analiză; nu descriu corespunzător efectele sinergice ale tuturor factorilor ce intervin în proces.

Dezavantajele acestor metode pot fi eliminate prin optimizarea parametrilor care influențează un proces cu ajutorul metodelor de planificare statistică a experimentelor, între care se remarcă metoda suprafeței de răspuns.[Kicsi ș.a., 2006].

Pentru a investiga oportunitatea utilizării turbei indigene pentru reținerea Zn(II) din apele uzate s-au selectat cei mai importanți parametri care influențează proprietățile adsorbitive ale turbei și anume: concentrația inițială a ionilor de Zn (II) în soluție, dozajul de sorbent și pH-ul soluției inițiale. Valorile reale ale variabilelor de proces și limitele de variație ale acestora au fost alese în concordanță cu testele preliminare și codificate conform Tabelului VI.1.

Tabelul VI.1. Corespondența dintre valorile reale și cele codificate ale factorilor

Variabilă proces	Notăție	Cod	Valorile reale ale nivelurilor codificate					Interval de variație
			- α	-1	0	+1	+ α	
pH	pH	x_1	1.67	2	3.5	5	5.32	1.5
Dozajul de sorbent (turbă)	G, g tur/L	x_2	4.56	8	24	40	43.44	16
Concentrația inițială a Zn(II) în soluție	C_0 , mg Zn/L	x_3	8.87	25	100	175	191.12	75

Tab. VI.2. Matricea programării compozițional centrale ortogonale de ordinul doi($\alpha = 1,215$)

	pH		Dozajul de sorbent		Concentrația inițială a Zn^{2+} în soluție		Y, % experimental
	x_1	pH	x_2	G, g/L	x_3	C_0 , mg/L	
1	+1	5	+1	40	+1	175	68.44
2	+1	5	+1	40	-1	25	95.41
3	+1	5	-1	8	+1	175	31.6
4	+1	5	-1	8	-1	25	87.6
5	-1	2	+1	40	+1	175	6.35
6	-1	2	+1	40	-1	25	9.14
7	-1	2	-1	8	+1	175	3.9
8	-1	2	-1	8	-1	25	5.2
9	0	3.5	0	24	+ α	191.125	43.9
10	0	3.5	0	24	- α	8.875	73.11
11	0	3.5	+ α	43.44	0	100	80.54
12	0	3.5	- α	4.56	0	100	17.28
13	+ α	5.32	0	24	0	100	70.5
14	- α	1.67	0	24	0	100	1.15
15	0	3.5	0	24	0	100	60.75
16	0	3.5	0	24	0	100	62.28

Matricea datelor experimentale, elaborata conform programului compozițional central ortogonal este prezentată în tabelul VI.2., unde în ultima coloană sunt prezentate valorile corespunzătoare ale randamentului de depoluare, definit ca factor de răspuns [Kicsi, s.a , 2010]

Valorile coeficientilor de regresie ai modelului empiric au fost calculate pe baza programului compozițional central ortogonal aplicand următoarea relatie de calcul [Talo, 1987; Box și Draper, 2007; ș.a.]:

$$b = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y$$

unde: b- matricea coloanei coeficientilor de regresie

x – matricea variabilelor codificate

y – matricea coloanei eficienței reinerii zincului(valori experimentale)

Testul *Student* a fost aplicat pentru a determina semnificatia coeficientilor de regresie asupra variabilelor modelului empiric. Astfel, ecuatia care stabileste corelatia dintre eficienta procesului si variabilele de process are următoarea forma:

$$\hat{Y}(x_1, x_2, x_3) = 54.498 + 31.292 \cdot x_1 + 11.678 \cdot x_2 - 11.189 \cdot x_3 - 14.846 \cdot x_1^2 - 9.86 \cdot x_1 \cdot x_3$$

Concordanța dintre modelul matematic empiric și rezultatele experimentale a fost verificată din punct de vedere statistic aplicând testul *Fischer*, obiectivul acestei verificări constituind determinarea posibilității de utilizare a modelului pentru studiul optimizării procesului. Valoarea calculata a testului Fischer ($F_C = 135.44$) a fost comparată cu valoarea tabelată ($F_T(f_1, f_2) = 240.543$). Deoarece $F_C < F_T(p, \gamma, v)$ veridicitatea modelului matematic empiric este acceptată din punct de vedere statistic, cu alte cuvinte modelul obținut este considerat un model adecvat cu o probabilitate de 95 %.

Coeficientii polinomiali reprezinta valorile cuantificate ale fiecărei variabile, precum si interaciunile dintre acestea.

În expresia polinomială, x_1 , x_2 și x_3 sunt valori adimensionale codificate ale pH-ului initial, ale dozajului de sorbent și ale concentrației în Zn^{2+} .

În figurile VI.2, VI.4, VI.6 se prezintă diagramele 3D și curbele de contur corespunzătoare suprafeței de răspuns ce descriu procesul de sorbție a ionilor de Zn din soluții utilizând turba în calitate de material sorbtiv.

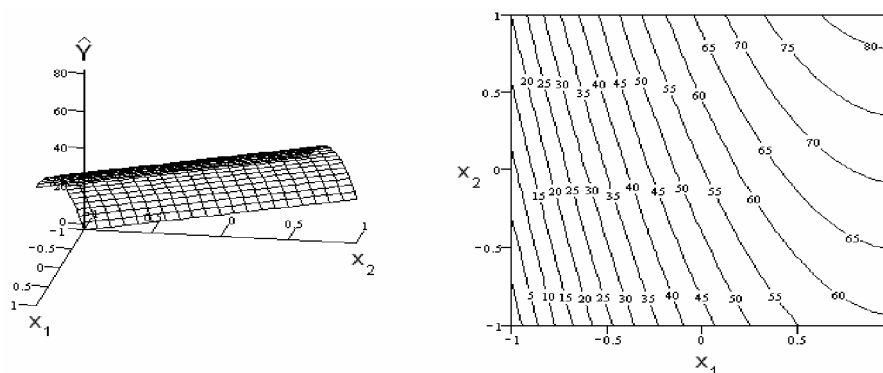


Figura VI.2. Influența factorului x_1 , respectiv x_2 asupra procentului de reținere la $x_3 = 0$.

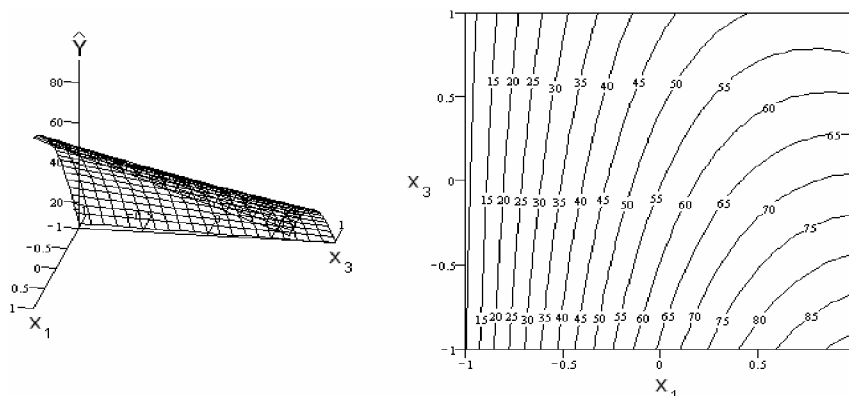


Figura VI.4. Influența factorilor x_1 , respectiv x_3 asupra procentului de reținere pentru $x_2 = 0$

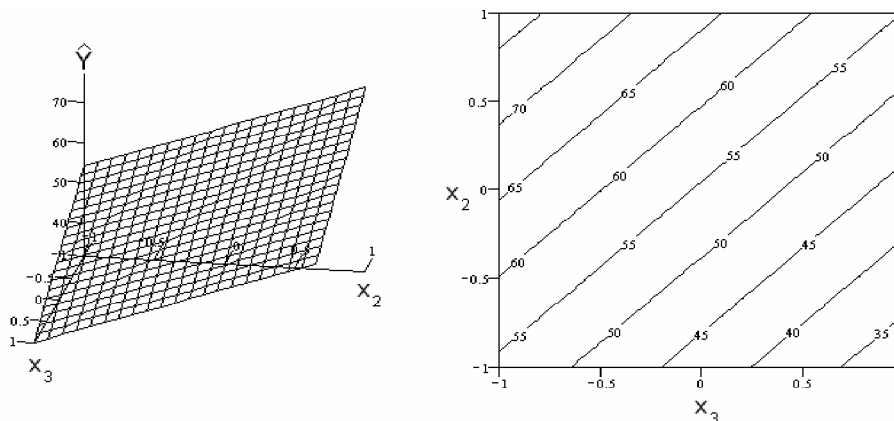


Figura VI.6. Influența factorului x_2 , respectiv x_3 asupra procentului de reținere pentru $x_1=0$

Analiza grafică a suprafețelor de răspuns și curbelor de contur, pun în evidență faptul că pH-ul initial are o influență pozitivă și pronunțată asupra procesului de sorbție. Efectul dozajului de sorbent este la fel de pozitiv dar moderat (creștere moderată a procentului de reținere). In ceea ce privește concentrația inițială de Zn în soluție, acest factor are un efect negativ asupra performanței procesului de sorbție. Creșterea concentrației de Zn în soluție (în domeniul 8.87-191.12 mg/L) determină diminuarea procentului de reținere.

Aceste reprezentări grafice pun în evidență influența factorilor asupra randamentului procesului.

Punctul optim la care se obține un procent de 100% al procesului de sorbție a fost stabilit pornind de la ecuația funcției obiectiv și aplicand metoda *Gradientului*. Soluția optimă a experimentului în coordonate reale ale factorilor de influență este prezentată în tabelul VI.9.

Tabelul VI.9. Condițiile optime ale procesului de sorbție a ionilor de Zn din soluții utilizând ca sorbent turba

pH		Dozajul de sorbent (turbă indigenă)		Concentrația inițială a Zn^{2+} în soluție		Y, % Exper.	Y, % Model
x_1	pH	x_2	G, (g/L)	x_3	C_0 (mg/L)		
0.9746	4.96	0.6484	34.37	-1.0574	20.7	97.87 %	100.45

Modelul matematic empiric obtinut sugereaza ca un pH relativ ridicat, combinat cu o concentrație redusă de Zn^{2+} vor îmbunătăți semnificativ eficiența procesului de epurare a apelor uzate cu conținut de Zn(II).

VI.3. Modelarea si optimizarea procesului de sorbție a ionilor de Cu (II) pe turbă

Pentru modelarea empirică a procesului de sorbție a ionilor de Cu(II) pe turbă s-a aplicat metodologia suprafeței de răspuns. În acest sens, principalii factori luați în calcul, intervalul de variație al fiecărui factor precum și nivelurile codificate corespunzătoare sunt redate în Tabelul VI.10.

Tabelul VI.10. Domeniul experimental al variabilelor de decizie (factori) care descriu procesul de sorbție a ionilor de Cu^{2+} pe turbă indigenă ($\alpha = 1.414$)

Variabile de decizie (factori)	Notație	Cod	Valori reale și niveluri codificate					Interval variație
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$	
Concentrația inițială a ionilor de Cu(II)	C_0 , mg/L	x_1	25.7	65	160	255	294.3	95
Cantitatea de sorbent (turbă indigenă)	G, g/L	x_2	4.2	10	24	38	43.8	14
pH-ul soluției	pH	x_3	2	2.5	3.75	5	5.5	1.25
Timpul	t, min	x_4	3.4	20	60	100	116.5	40

Experimentul programat statistic, în cazul de față „experiment central compozițional”, permite selectarea numărului de experiențe și a condițiilor lor de realizare într-o măsură esențială și suficientă pentru a se răspunde problemei de cercetare cu o precizie cerută. Programul de experimentare de tip central-compozițional ortogonal 2^4 se prezintă sub forma unei matrici cantitative (Tabelul VI.11) în care factorii procesului sunt variați simultan.

Tabelul VI.11. Matricea de experimentare de tip 2^4 pentru sorbția ionilor de Cu (II) pe turbă

N	Concentrația inițială a Cu(II)		Cantitatea de turbă		pH-ul soluției		Timp		Y, % Experimental
	x_1	C_0 , mg/L	x_2	G, g/L	x_3	pH	x_4	t, min	
1	+1	255	+1	38	+1	5	+1	100	67.22
2	-1	65	+1	38	+1	5	+1	100	89.70
3	+1	255	-1	10	+1	5	+1	100	37.77
4	-1	65	-1	10	+1	5	+1	100	83.08
5	+1	255	+1	38	-1	2.5	+1	100	42.85
6	-1	65	+1	38	-1	2.5	+1	100	68.94
7	+1	255	-1	10	-1	2.5	+1	100	13.03
8	-1	65	-1	10	-1	2.5	+1	100	30.9
9	+1	255	+1	38	+1	5	-1	20	62.52
10	-1	65	+1	38	+1	5	-1	20	89.49
11	+1	255	-1	10	+1	5	-1	20	34.23
12	-1	65	-1	10	+1	5	-1	20	81.20
13	+1	255	+1	38	-1	2.5	-1	20	40.25
14	-1	65	+1	38	-1	2.5	-1	20	64.32
15	+1	255	-1	10	-1	2.5	-1	20	7.83
16	-1	65	-1	10	-1	2.5	-1	20	26.99
17	$+\alpha$	294.3	0	24	0	3.75	0	60	50.79
18	$-\alpha$	25.7	0	24	0	3.75	0	60	89.98
19	0	160	$+\alpha$	43.8	0	3.75	0	60	85.48
20	0	160	$-\alpha$	4.2	0	3.75	0	60	22.12
21	0	160	0	24	$+\alpha$	5.5	0	60	82.54
22	0	160	0	24	$-\alpha$	2	0	60	9.22
23	0	160	0	24	0	3.75	$+\alpha$	116.5	78.42
24	0	160	0	24	0	3.75	$-\alpha$	3.4	63.59
25	0	160	0	24	0	3.75	0	60	74.57

Coeficienții de regresie ai modelului empiric au fost calculați cu ajutorul aceleiași relații matriciale prezentate la capitolul de modelare și optimizare a Zn(II).

După validarea statistică a coeficienților de regresie (testul *Student*), modelul empiric final care descrie eficiența de sorbție exprimată prin procentul de reținere în cazul sistemului Turbă-Cu(II) poate fi redat astfel [Kicsi și colab., 2006]:

$$\hat{Y} = 71.47 - 14.22x_1 + 14.99x_2 + 17.69x_3 + 2.382x_4 - 7.763x_2^2 - 11.72x_3^2 + 1.856x_1x_2 - 3.409x_1x_3 - 4.06x_2x_3$$

În figurile VI.10-VI.21 se prezintă diagramele 3D și curbele de contur corespunzătoare suprafeței de răspuns ce descriu procesul de sorbție a ionilor de Cu(II) din soluții utilizând turbă ca material sorbtiv.

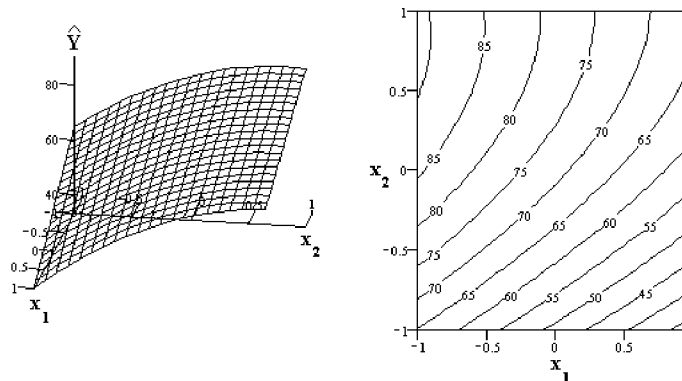


Fig. VI.10. Influența factorului x_1 respectiv x_2 asupra procentului de reținere, $x_3 = 0$ și $x_4 = 0$.

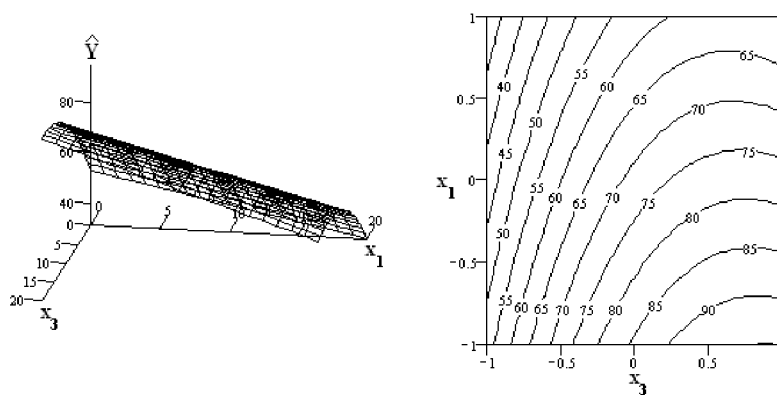


Fig.VI.12. Influența factorului x_1 respectiv x_3 asupra procentului de reținere, $x_2 = 0$ și $x_4 = 0$.

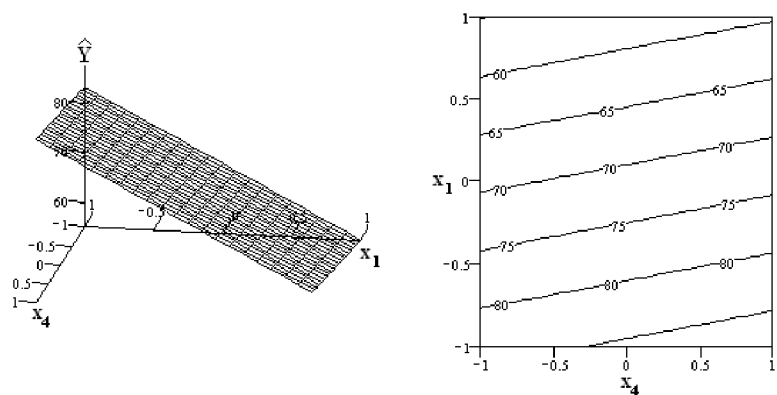


Fig.VI.14. Influența factorului x_1 respectiv x_4 asupra procentului de reținere, $x_2 = 0$ și $x_3 = 0$

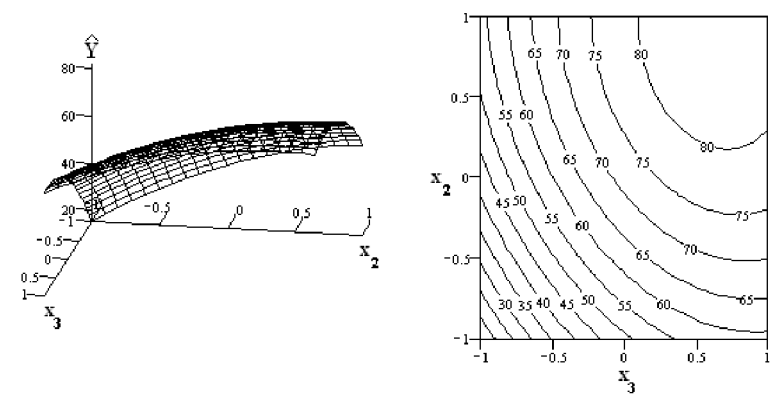


Fig.VI.16. Influența factorului x_2 respectiv x_3 asupra procentului de reținere, $x_1 = 0$ și $x_4 = 0$

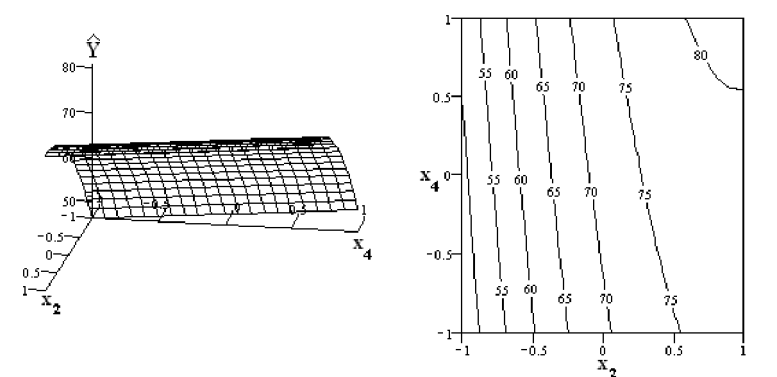


Fig.VI.18. Influența factorului x_2 respectiv x_4 asupra procentului de reținere, $x_1 = 0$ și $x_3 = 0$

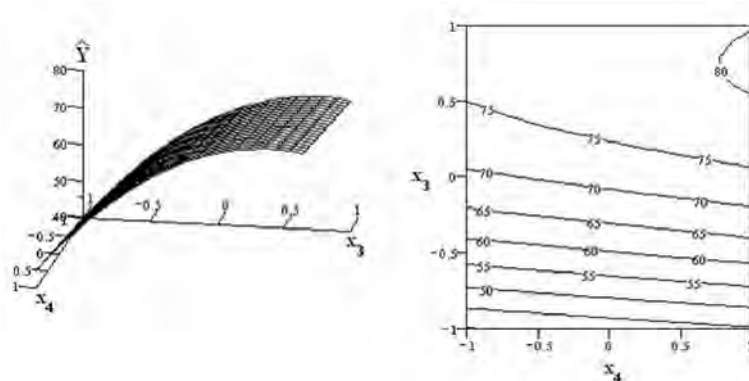


Fig. VI.20. Influența factorului x_3 respectiv x_4 asupra procentului de reținere, $x_1=0$ și $x_2=0$

Suprafețele de răspuns și curbele de contur, pun în evidență următoarele efecte ale factorilor asupra răspunsului (procentul de reținere).

Concentrația inițială de Cu (II) în soluție are o influență negativă asupra răspunsului. Cu alte cuvinte, creșterea concentrației duce la micșorarea evidentă a procentului de reținere.

Cantitatea sau dozajul de sorbent are un efect pozitiv asupra performanței procesului: odată cu mărirea dozajului de sorbent crește și performanța de sorbție. Pe lângă efectul de interacțiune dintre dozajul de sorbent și concentrația de metal, există și un efect de interacțiune dintre dozaj și pH-ul soluției. Astfel efectul cantității de sorbent este ceva mai vizibil la pH mai ridicat (pH 5.0-5.5). În ceea ce privește pH-ul soluției, acest factor are un efect pozitiv și conduce la creșterea răspunsului odată cu creșterea pH-ului. Datorită efectului pătratic și de interacțiune, creșterea răspunsului odată cu pH-ul soluției este neliniară.

Timpul de sorbție prezintă un efect pozitiv diminuat care contribuie la creșterea moderată a performanței procesului de sorbție odată cu trecerea timpului. Pentru acest factor nu există efecte de interacțiune și nici efect pătratic.

Soluția optimă stabilită prin metoda Gradientului implică următoarele valori ale factorilor: $C_0^* = 57.163$ mg(Cu)/L; $G^* = 34.198$ g/L; $pH^* = 4.72$; $t^* = 69.44$ min. În condițiile date, randamentul de sorbție obținut experimental a fost de 98.32%, iar eroarea reziduală (diferența dintre model și experiment) a fost de 1.68%.

CAP VII. Îndepărtarea în condiții dinamice a ionilor de cupru și zinc din soluții utilizând turbă

VII.2. Evaluarea sorbției în condiții dinamice a Cu(II) și Zn(II) pe turbă prin curbe de străpungere

În acest capitol s-a studiat comportarea sistemelor de sorbție: turbă – cupru (II) și respectiv, turbă – zinc (II) în condiții dinamice. Obiectivele studiilor efectuate au vizat:

- evaluarea curbelor experimentale de străpungere;
- determinarea capacității maxime de sorbție a cationilor studiați pe coloană cu strat fix de turbă, prin prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul modelelor Thomas și Yoon – Nelson.

Principalele condiții experimentale sunt sistematizate în Tabelul VII.1.

Tabelul VII.1. Condiții experimentale de sorbție în regim dinamic

C_0 (mg Cu / L)	Cantitate turbă/ granulație (g) / (mm)	Diametru coloana (cm)	Vol sol trecut prin coloana (ml)	Debit (ml/min)	Înălțime strat (cm)	Colectare/ interval de timp (ml/min)
Reținerea Cu(II) în regim dinamic						
25	0.7g /2-3 mm	1,5	500	2,1	7	In flacoane de 50 ml la interval de 20 min
50	0.7g /2-3 mm	1,5	800	2	7	In flacoane de 50 ml si 25 ml la interval de 10 si 20 min
Reținerea Zn(II) în regim dinamic						
13	0.7g /1-3 mm	1,5	500	2,1	7	In flacoane de 25 ml la interval de 10 min
26	0.7g /1-3 mm	1,5	900	2,2	7	In flacoane de 50 ml la interval de 20 min

Curbele de străpungere, care descriu dependența dintre concentrația speciei metalice în efluent la timpul t , C_t , și volumul de efluent, pentru sorbția Cu(II) și, respectiv a Zn(II), pe turbă din soluții cu diferite concentrații inițiale sunt prezentate în Figurile VII.2 și VII.3.

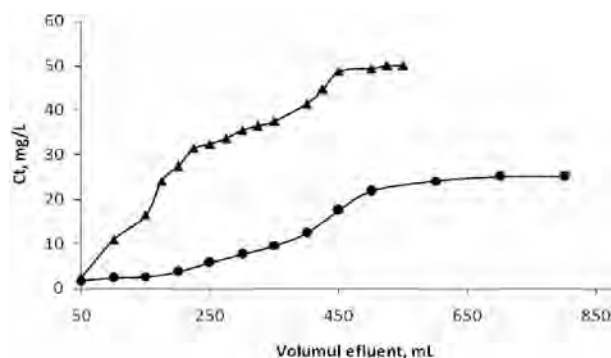


Figura VII.2. Curbe de străpungere la sorbția în condiții dinamice a Cu(II) din soluții cu diferite concentrații inițiale (▲ -50mg/L; ● 25mg/L) pe turbă

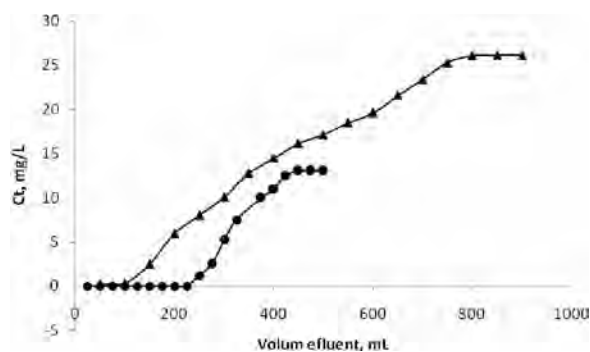


Figura VII.3. Curbe de străpungere la sorbția în condiții dinamice a Zn(II) pe turbă ($C_0 = \bullet 13\text{mg/L}$; $\blacktriangle 26.14\text{ mg/L}$)

După cum se poate observa din Figurile VII.2 și VII.3, deși toate curbele de străpungere au forma generală de „S”, alura lor depinde de concentrația inițială a cationului în soluția testată. Forma de „S” caracteristică pentru curbele de străpungere este atribuită efectelor de transfer de masă [B. Volensky ș.a, 2003]. Astfel, în cazul ambilor cationi studiați, curbele de străpungere, la concentrații inițiale mai mici, sunt mai dispersate.

Odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției ionului metalic, panta curbelor de străpungere se mărește, tendință explicată prin faptul că la creșterea concentrației inițiale se asigură acoperirea unui număr mai mare de centre de adsorbție [F. Zenali ș.a, 2010]. Rezultatele obținute în acest studiu demonstrează că modificarea gradientului de concentrație afectează viteza de saturație și timpul de străpungere. Această comportare este în concordanță cu datele din literatura de specialitate, care explică influența concentrației asupra formei curbelor de străpungere prin următorul lanț de efecte: creșterea concentrației inițiale $\rightarrow$ creșterea vitezei de adsorbție $\rightarrow$ micșorarea transferului de masă $\rightarrow$ limitarea zonei de străpungere [J. Goel ș.a, 2005].

VII.3. Modelarea curbelor de străpungere pentru sorbția Cu(II) și Zn(II) din soluții. Modelul Thomas și modelul Yoon-Nelson

Datele experimentale de străpungere obținute la sorbția în condiții dinamice a Cu(II) și Zn(II) pe turbă au fost prelucrate prin aplicarea a 2 modele: Thomas și Yoon – Nelson. Aplicarea **modelului Thomas** este deosebit de importantă, deoarece valorile constantelor acestui model pot fi utilizate pentru proiectarea la scară industrială a unui strat de adsorbție. În acest scop, s-a utilizat următoarea formă liniarizată a ecuației Thomas [M.A. Al - Ghouti ș.a, 2007]:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_T \cdot q_{0(T)} \cdot m}{F} - \frac{K_T \cdot C_0}{F} \cdot V$$

în care :

C_0 = concentrația inițială (mg/L); C_t = concentrația de echilibru la timpul „t”(mg/L); K_T = constanta Thomas (L/min· mg); $q_{0(T)}$ = capacitatea maximă de adsorbție a coloanei, determinată prin modelul Thomas (mg/g); F = debitul (L/min); m = masa de sorbent (g); V = volumul de efluent (L).

Din panta și, respectiv, interceptul liniei drepte obținute prin reprezentarea grafică a acestei ecuații în coordonate $[\ln(C_0/C_t - 1)]$ vs V pot fi calculate valorile parametrilor caracteristici modelului Thomas: k_T și $q_{0(T)}$.

Aplicabilitatea modelului Thomas la datele experimentale obținute la sorbția în condiții dinamice a Cu(II) din soluții apoase de concentrații diferite pe turba de la Poiana Stampei este redată în Figura VII.4.

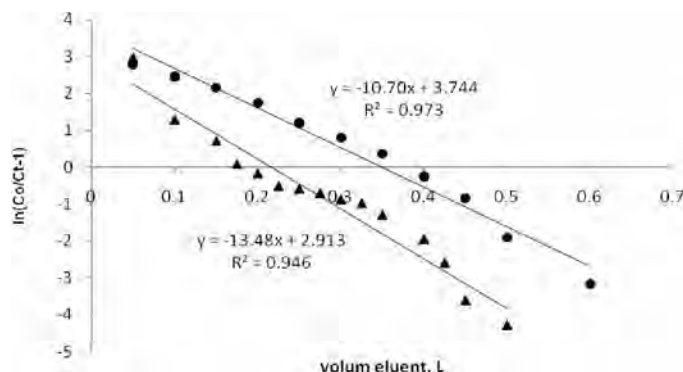


Figura VII.4 . Reprezentarea grafică a ecuației Thomas pentru sistemul dinamic de sorbție turbă - Cu(II) ($C_0 = \blacktriangle$ -50mg/L; $\bullet$ 25mg/L)

Valorile constantei de viteză Thomas, K_T și ale capacității maxime de adsorbție a turbei pentru Cu(II) și Zn(II), calculate conform modelului Thomas, $q_{0(T)}$, sunt prezentate în Tabelul VII.2.

Tabelul VII.2. Caracterizarea sistemelor dinamice Cu(II) – turbă și Zn(II) – turbă prin valorile parametrilor modelului Thomas

	Cu(II) - turbă		Zn(II) - turbă	
Concentrația inițială (mg/L)	25,00	50,00	13, 00	26,14
K_T (L/min·mg)	$8,56 \cdot 10^{-4}$	$3,59 \cdot 10^{-4}$	$4,41 \cdot 10^{-3}$	$7,88 \cdot 10^{-4}$
$q_{0(T)}$ (mg/g)	12,49	15,44	5, 987	15, 897
R^2	0,973	0,946	0,974	0,912

După cum se observă din Tabelul VII.2, în cazul ambilor cationi studiați, valorile constantei Thomas descresc pe măsura creșterii concentrației inițiale a soluției ionului metalic. În același timp, capacitatea de sorbție în condiții dinamice a Cu(II) și Zn(II) pe turbă, calculată prin aplicarea modelului Thomas, $q_{0(T)}$, crește odată cu creșterea concentrației inițiale a ambilor ioni metalici. Aceste tendințe sunt în bună concordanță cu date recente de literatură care descriu sorbția cuprului(II) pe o coloană cu strat fix de paie tocate [R.P. Han ș.a, 2006] și pot fi justificate prin considerarea diferenței dintre concentrația ionului metalic în faza de sorbent și cea din soluția apoasă drept „forță motrice” a procesului de reținere. Astfel, o „forță motrice” mai intensă, atribuită unei concentrații mai mari a ionului metalic, conduce la performanțe mai bune ale coloanei.

Pentru prelucrarea datelor experimentale de străpungere prin **modelul Yoon – Nelson** s-a utilizat următoarea formă liniarizată a ecuației acestui model [P. Sivakumar ș.a, 2009]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN} \quad (9)$$

unde: C_t = concentrația în efluent la timpul „t”(mg/L); C_0 = concentrația inițială(mg/L);

K_{YN} = constanta de viteză în modelul Yoon – Nelson (min^{-1});

τ = timpul necesar pentru atingerea unei străpungeri de 50% (minute).

Caracterizarea comportării sistemelor dinamice de sorbție: Cu(II) – turbă pe baza modelului Yoon – Nelson este ilustrată în Figura VII.6.

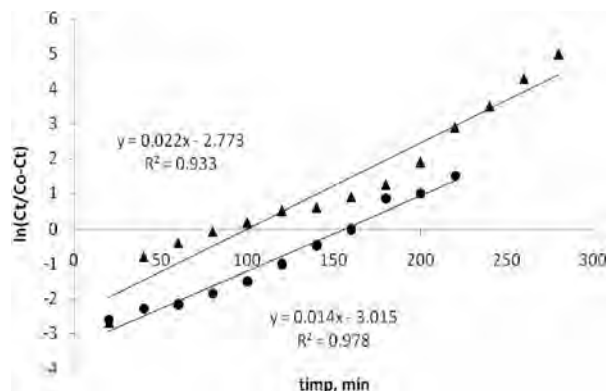


Figura VII.6. Reprezentarea grafică a ecuației Yoon – Nelson la sorbția în condiții dinamice a Cu (II) din soluții de concentrații inițiale diferite (● 13mg/ L; ▲ 26.14 mg/L) pe turbă

Valorile parametrilor modelului Yoon – Nelson, K_{YN} și τ și ale capacității maxime de sorbție în condiții dinamice a Cu(II) și Zn(II) din soluții de concentrații inițiale diferite pe turba testată sunt sistematizate în Tabelul VII.3.

Tabelul VII.3. Sistematizarea rezultatelor obținute la prelucrarea datelor experimentale pe baza modelului Yoon – Nelson

	Cu(II) - turbă		Zn(II) - turbă	
Concentrația inițială (mg/L)	25,00	50,00	13, 00	26,14
$K_{YN} (min^{-1})$	0,014	0,022	0,044	0,052
τ , minute	215, 85	126,045	114,47	95,75
$q_{0(YN)} (mg/g)$	15,38	18,006	4,46	7,866
R^2	0,978	0,933	0,902	0,954

Din Tabelul VII.3 este evident că, în cazul ambilor cationi studiați, valorile constantei de viteză Yoon – Nelson cresc odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției. Aceasta comportare poate fi explicată prin faptul că odată cu creșterea concentrației inițiale a ionului metalic se accentuează competiția între speciile sorbite pentru centrul de adsorbție, ceea ce, în final, are drept consecință, o viteză sporită de reținere.

După cum s-a precizat anterior, mărimile K_{YN} și τ sunt invers proporționale, astfel încât este evidentă descreșterea valorilor timpului necesar pentru o străpungere de 50% τ , la creșterea concentrației inițiale a Cu(II) sau Zn(II). Capacitatea de sorbție a coloanei testate, calculată pe baza rezultatelor modelului Yoon – Nelson, $q_{0(YN)}$, crește cu creșterea concentrației inițiale în Cu(II) sau Zn(II).

Dacă se compară valorile coeficienților de regresie liniară R^2 din Tabelele VII.2 și VII.3, se constată că, în concordanță cu baza teoretică a modelelor considerate, pentru sistemele de sorbție testate, Cu(II) – turbă și, respectiv, Zn(II) – turbă, care respectă izoterma de sorbție Langmuir și o lege cinetică de reacție de ordinul pseudo – doi, soluția optimă pentru descrierea comportării lor dinamice se obține prin aplicarea modelului Thomas.

CAP VIII. Studii de desorbție a ionilor de Zn(II) și regenerarea turbei

Afirmarea la scară din ce în ce mai largă a viabilității utilizării alternative a sorbenților neconvenționali, cu preț scăzut, în decontaminarea apelor uzate încărcate cu ioni de metale grele aduce în centrul atenției necesitatea unor studii mai aprofundate de desorbție și regenerare. Pe lângă aspectele legate de managementul produselor secundare și remedierea mediului ambiant, desorbția ionului metalic reținut pe un sorbent, cu regenerarea simultană a acestuia, sunt de importanță prioritară pentru menținerea procesului de tratare a apelor uzate la un preț de cost cât mai scăzut și deschide posibilitatea recuperării metalului extras în faza lichidă. Pe de altă parte, studiile de desorbție oferă informații utile pentru elucidarea mecanismului de reținere a ionului metalic pe sorbent. Aceste informații pot sta la baza unor considerații cantitative, stoechiometrice, esențiale pentru modelarea matematică a procesului.

Obiectivele acestor studii vizează ambele componente ale sistemului de sorbție, ionul metalic și, respectiv sorbentul. Astfel, prin desorbție, metalul trebuie să se obțină într-o formă cât mai concentrată, potențial utilizabilă în alte aplicații. Regenerarea sorbentului, simultană cu desorbția, trebuie să-i asigure acestuia o capacitate

nediminuată de reținere a ionului metalic și să nu-l degradeze, astfel încât să poată fi ulterior utilizat în cât mai multe cicluri de sorbție – desorbție.

Scopul prezentelor investigații a fost verificarea reversibilității procesului de sorbție a zincului(II) pe turbă. Experimentele de desorbție/regenerare s-au efectuat atât în condiții statice cât și dinamice, în conformitate cu metodologia prezentată în capitolul „Materiale și metode”, și au urmărit:

- selectarea celui mai eficient agent de desorbție – regenerare și a condițiilor cele mai favorabile de desfășurare a procesului;
- evaluarea capacității de reutilizare a turbei încărcată cu ioni de zinc, regenerată prin procesul de desorbție a ionului metalic cu acizi minerali și săruri anorganice (clorură de sodiu).

VIII.1. Desorbția Zn(II) din turbă în condiții statice

VIII.1.1. Influența factorilor experimentali asupra desorbției Zn(II) din turbă

Realizarea experimentală a studiilor de desorbție în condiții statice a ionilor metalici reținuți pe turbă presupune parcurgerea a două etape:

Etapa I – sorbția – cantități determinate de turbă au fost puse în contact cu volume cunoscute de soluție apoasă de sulfat de zinc, $ZnSO_4$ de diferite concentrații, la $pH = 5,35$ și temperatură constantă de $20 \pm 2^\circ C$, timp de 24 ore. După separarea fazelor, în filtrat s-a determinat concentrația ionului metalic și s-a calculat cantitatea de ion metalic reținută pe unitatea de masă de sorbent. În Tabelul VIII.1 sunt sistematizate condițiile experimentale de realizare a sorbției Zn(II) pe turbă.

Tabelul VIII.1. Pregătirea probelor de turbă încărcată cu ioni de Zn(II) în vederea desorbției

Proba	C_0 , mg Zn(II) / L	Masa de turbă, g / L	Raport inițial mg Zn(II) / g turbă	Cantitatea de Zn(II) reținut, mg / g turbă	Procent de reținere, %
T1	26,15	10	2,61	3,92	100
T2	209,2	20	10,46	4,84	54,47
T3	52,3	4	13,07	7,12	46,27

Etapa II – desorbția – în acest caz, probe de turbă (de regulă 0,2 g) pe care s-au reținut cantități diferite de ioni de Zn(II), spălate în prealabil cu apă bidistilată până la $pH = 5$, au fost tratate cu volume cunoscute (25 sau 10 mL) din soluțiile unor agenți de desorbție-regenerare. În acest scop s-au utilizat 2 acizi minerali: acidul clorhidric 0,1M și acidul sulfuric 0,1M și o sare, clorura de sodiu, sub forma unor soluții de concentrații 5% și, respectiv 10%. După o perioadă de timp determinată (uzual 24 ore), fazele au fost separate prin filtrare iar în soluție s-a determinat concentrația ionului de zinc(II) desorbit. Procentul de Zn(II) eluat s-a calculat prin raportare la cantitatea totală de Zn(II) aflat inițial în masa de turbă supusă procesului de desorbție.

Turba încărcată cu Zn(II), notată cu T1, a fost utilizată pentru evidențierea influenței timpului necesar realizării desorbției; în acest scop probele contactate cu agenții de eluție au fost filtrate după intervale de timp de 15 min, 30 min și 1 h.

În vederea determinării capacității de regenerare și reutilizare a turbei de mai multe ori, eșantioane de turbă T2 și T3 au fost supuse proceselor de sorbție și desorbție în trei cicluri consecutive.

Efectul naturii agentului chimic utilizat pentru desorbție

Rezultatele experimentale privind influența naturii agentului de eluție asupra procesului de desorbție a Zn(II) din probe de turbă cu diferite concentrații inițiale sunt prezentate în Figurile VIII.1 și VIII.2.

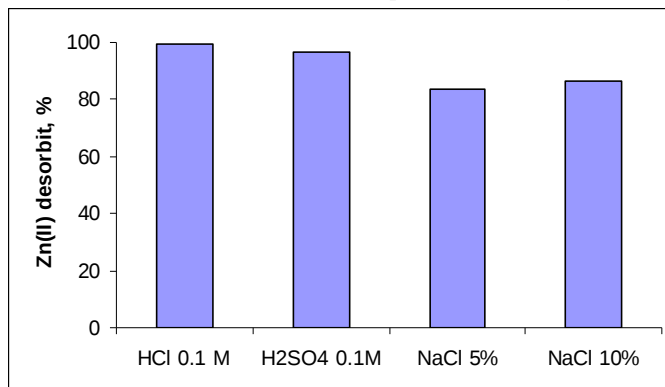


Figura VIII.1. Desorbția Zn(II) din turba T2 (încărcată cu 4,84 mg Zn/g): volumul soluției de agent de desorbție = 25 mL

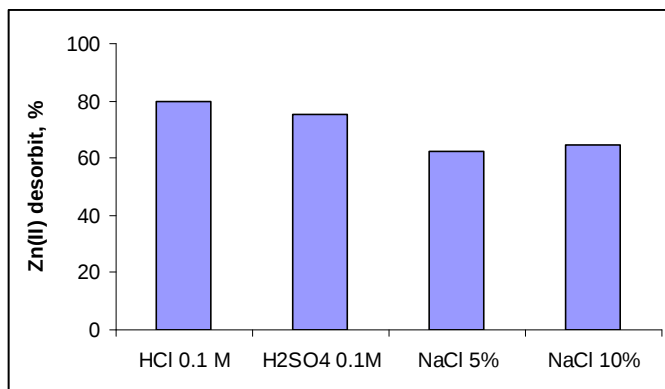


Figura VIII.2. Desorbția Zn(II) din turba T3 (încărcată cu 7.12 mg Zn/g); 25 ml agent de desorbție

Din Figurile VIII.1 și VIII.2 se observă că, cele mai bune rezultate se obțin în mediu acid, unde protonii din soluție înlocuiesc ionii de zinc din turba încărcată. Eficiența desorbției zincului (II) cu acid clorhidric 0,1M este superioară celei realizate prin folosirea acidului sulfuric de aceeași concentrație, o explicație a acestui fapt fiind aceea că ionii de Zn(II) au capacitatea de a forma complecși cu anionii de clorură. Eficiența înaltă de desorbție, neafectarea fizico – chimică a sorbentului și prețul său de cost scăzut constituie recomandări serioase pentru preferarea utilizării acidului clorhidric ca agent de desorbție și regenerare a turbei.

În conformitate cu explicațiile din literatura de specialitate [Q.Li ș.a, 2009], se poate considera că în cazul utilizării HCl ca agent de desorbție - regenerare, suprafața turbei este complet acoperită cu ioni H^+ , în timp ce sfera de coordinare a ionilor metalici chelatați este distrusă. În aceste condiții ionii de Zn(II) nu pot intra în competiție cu ionii de hidrogen pentru centrul de adsorbție și, ulterior, ionii de metale grele sunt eliberați de pe suprafața solidă în soluție. La sfârșitul procesului de desorbție, sorbentul devine complet protonat și este gata pregătit pentru următorul ciclu de adsorbție.

Soluțiile apoase de clorură de sodiu pot fi, de asemenea utilizate, ca agenți de eluție a ionilor de Zn(II) reținuți pe turbă, deci, capacitatea de desorbție a NaCl este ceva mai redusă decât a soluțiilor de acizi minerali. Creșterea concentrației NaCl (de la 5% la 10%) are un efect de creștere a procentului de Zn(II) desorbit.

Se observă, de asemenea, că odată cu creșterea cantității de ion metalic reținut pe turbă, procentul de eluție (desorbție) a acestuia se micșorează.

Efectul timpului de contact al fazelor asupra desorbției Zn(II) din turbă

Timpul de echilibrare a fazelor (sorbent – soluție) în contact este un parametru operațional important pentru valoarea economică a unui proces de tratare a apelor uzate. Figura VIII.3 ilustrează variația desorbției zincului (II) reținut pe probe de turbă T1 (cu o încărcare de 26,1 mg Zn(II) pe gram de turbă) folosind ca eluenți volume de 25 mL soluție de HCl 0,1M, H₂SO₄ 0,1M și NaCl 5%, în funcție de timpul de contact al fazelor.

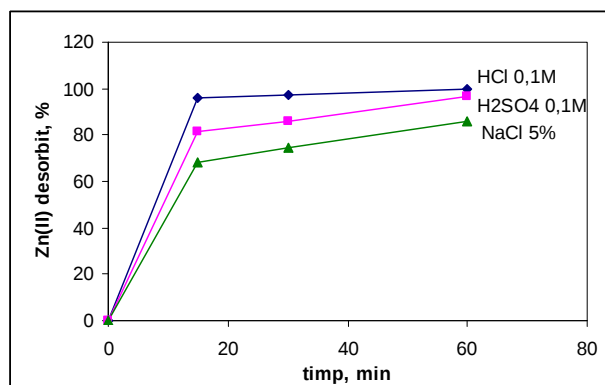


Figura VIII.3. Efectul timpului de desorbție asupra recuperării Zn(II) din turbă T1

Datele reprezentate grafic în Figura VIII.3 evidențiază faptul că procesul de desorbție este rapid. Cantitatea de Zn(II) desorbită cu HCl 0,1N, H₂SO₄ 0,1N și NaCl 5% crește accentuat în primele 15-20 de minute ale procesului, atingând valori care, ulterior, rămân aproape constante (cazul HCl 0.1M) sau cresc ușor (cazul H₂SO₄ 0,1M și a NaCl 5%).

În literatura de specialitate, se consideră că desorbția cu soluții acide a ionilor de metale grele reținuți în turbă, implică următoarele etape:

1. desorbția ionilor metalici din centrii de legare de pe sorbent;
2. difuzia ionilor metalici din interiorul sorbentului către suprafața acestuia;
3. difuzia ionilor metalici prin filmul de lichid staționar care înconjoară sorbentul spre lichidul exterior.

În general, cinetica globală a procesului de desorbție a ionilor metalici este controlată de procesul de transfer de masă. Rezistența la transferul de masă prin filmul de lichid este proporțională cu grosimea stratului de lichid adiacent solidului, care la rândul lui este controlat de viteza de agitare a soluției exterioare. Ca urmare, agitatea energetică va conduce la scăderea grosimii filmului de difuzie, eliminându-se efectul rezistenței în film, cu afectarea vitezei globale a procesului de desorbție [B. Sen Gupta, ș.a, 2009]. În aceste condiții, experimentele de desorbție trebuie efectuate în condiții de agitare.

VIII.1.2. Recuperarea Zn(II) și reutilizarea turbei în cicluri succesive de sorbție – desorbție

O etapă importantă în rentabilizarea unui proces de adsorbție este regenerarea sorbentului. În scopul testării posibilității de reutilizare a turbei la îndepărtarea ionilor de Zn(II) din soluții apoase, s-au efectuat 3 cicluri succesive de sorbție – desorbție a Zn(II). Determinările s-au efectuat pe probe de turbă T2 (pentru sorbție – probe de 1 g turbă s-au contactat cu 50 mL soluție de Zn(II) de concentrație 209,2 mg/L, timp de 24 ore; pentru desorbție – probele (după filtrare și spălare) s-au contactat cu 25 mL soluție de agent de desorbție) și turbă T3 (condiții de sorbție și desorbție similare cazului anterior cu deosebirea că s-au utilizat probe de turbă de 0,2 g iar concentrația soluției de Zn(II) pentru sorbție a fost de 52,3 mg/L). Rezultatele experimentale sunt sistematizate în Tabelele VIII.2 și VIII.3.

Tabelul VIII.2. *Cicluri succesive de sorbție – desorbție a Zn(II) pe turba T2*
($C_0=209,2$ mg/L; 1g turba/50 ml)

Ciclul	Sorbție		Agentul de desorbție	Desorbție	
	mg Zn reținut / gram turbă	Procent de reținere, %		mg Zn(II) desorbit dintr-un gram de turbă	Procent de desorbție, %
I	4,84	46,27	HCl 0.1M	4.799	99,0
	4,84	46,27	H ₂ SO ₄ 0.1M	4,666	96,4
	4,84	46,27	NaCl 5%	4,087	83,59
	4,84	46,27	NaCl 10%	4,175	86,26
II	4,38	42,0	HCl 0.1M	3,535	80,7
	3,79	36,3	H ₂ SO ₄ 0.1M	2,851	75,23
	8,4	80,34	NaCl 5%	6,090	72,5
	9,32	89,13	NaCl 10%	7,063	75,79
III	2,4	22,95	HCl 0.1M	1,884	78,5
	1,72	16,52	H ₂ SO ₄ 0.1M	1,263	73,4
	6,46	61,8	NaCl 5%	4,691	72,61
	7,14	68,3	NaCl 10%	5,306	74,32

Datele obținute atestă faptul că procentul de zinc desorbit din probele de 1 g turbă T2 scade destul de mult (de la 99% la 78,5% în cazul HCl 0,1M și de la 86,26% la 74,32% în cazul NaCl 10%) după efectuarea a trei cicluri consecutive de adsorbție – desorbție. În același timp, trebuie menționat faptul că are loc o diminuare considerabilă a capacității de sorbție a Zn(II) pe turba regenerată cu acizi (procentul de sorbție scade de la 46,27% pe turba inițială, la 22,95% pe turba regenerată de două ori). Dimpotrivă, în cazul probelor de turbă desorbite și regenerate cu soluții de NaCl 5% și NaCl 10% are loc o creștere a capacității de sorbție a Zn(II) (procentul de sorbție crește de la 46,27% pe turba inițială, la peste 80% pe turba regenerată). Creșterea concentrației soluției NaCl de la 5% la 10% are un efect de mărire atât a procentului de sorbție cât și a celui de desorbție a Zn(II) de pe turbă.

Tabelul VIII.3. Cicluri succesive de sorbție – desorbție a Zn(II) pe turba T3
(Co=52,3 mg/L; 0,2 g turba/50 ml)

Ciclul	Sorbție		Agentul de desorbție	Desorbție	
	mg Zn reținut / gram turbă	Procent de reținere, %		mg Zn(II) desorbit dintr-un gram de turbă	Procent de desorbție, %
I	7,12	54,47	HCl 0.1N	5,665	79,58
	7,12	54,47	H ₂ SO ₄ 0.1N	5,37	75,47
	7,12	54,47	NaCl 5%	4,436	62,3
	7,12	54,47	NaCl 10%	4,614	64,8
II	6,51	49,84	HCl 0.1N	4,96	76,2
	6,26	47,95	H ₂ SO ₄ 0.1N	4,601	73,5
	12,14	95,30	NaCl 5%	9,139	76,47
	12,46	92,83	NaCl 10%	9,528	75,28
III	4,14	31,70	HCl 0.1N	2,966	71,65
	3,74	28,60	H ₂ SO ₄ 0.1N	2,708	72,40
	12,03	92,10	NaCl 5%	8,269	72,81
	12,39	94,81	NaCl 10%	9,021	68,64

Rezultatele ciclurilor succesive de sorbție – desorbție pe turba T3 prezentate în Tabelul VIII.3 pot fi comentate într-o manieră similară, cu observația că variația procentului de desorbție în cazul tuturor agenților utilizați are loc într-o plajă de valori mult mai îngustă. Cantitatea de zinc reținută pe turba inițială este mult mai mare decât în cazul anterior, iar desorbția nu este cantitativă (mai puțin de 80% pentru toți agenții de eluție utilizați). Se remarcă creșterea substanțială a capacității de sorbție a turbei regenerate cu soluții de NaCl și scăderea acesteia în cazul turbei regenerate cu acizi minerali.

Aceste observații au fost confirmate și de determinările efectuate pe turba T1:

Ciclul I - sorbție - 0,2 g turbă cu 50 mL soluție de zinc de concentrație 26,15 mg/L, 24 h; desorbție cu 25 mL agent de desorbție, 30 min;

Ciclul II – sorbție - 0,2 g turbă cu 50 mL soluție de zinc de concentrație 26,15 mg/L, 1 h; desorbție cu 10 mL agent de desorbție, 30 min.

Se remarcă (Tabelul VIII.4) posibilitatea utilizării unor volume cât mai mici de eluent, astfel încât să se realizeze o recuperare cât mai eficientă a zincului, concomitent cu posibilitatea reutilizării turbei ca sorbent.

Tabelul VIII.4. Sorbția și desorbția Zn(II) pe turba T1

Agent de desorbție	Concentrația soluției de Zn(II), mg/L	Zn(II) desorbit (prima desorbție), mg/L	Zn(II) desorbit (a doua desorbție), mg/L	Factor de concentrare a soluției de Zn(II)
HCl 0,1M	26,15	20,388	73,95	2,82
H ₂ SO ₄ 0,1M	26,15	20,19	73,30	2,80
NaCl 5%	26,15	15,34	95,24	3,64

VIII.2. Desorbția Zn(II) din turbă în condiții dinamice

Pentru studiul desorbției în regim dinamic a ionilor de Zn(II) reținuți pe turbă s-au efectuat două experimente utilizând o coloană de sticlă ($\varphi = 1,5$ cm) conținând 0,7 g turbă cu granulația 1-2 mm peste care s-au trecut, cu un debit de 2,1 – 2,2 mL/min, volume de 500 ml soluție de zinc cu concentrația inițială de 13 mg/L și respectiv 26,15 mg/L. După încărcarea coloanei cu Zn(II), stratul de turbă a fost spălat cu apă distilată până la dispariția zincului din efluent, apoi s-a trecut la desorbția ionilor și regenerarea turbei prin eluare cu 50 ml soluție de HCl 0,1M (debit de curgere 2,1- 2,2 mL/min). Analiza fracțiunilor colectate (volume de câte 10 mL) a condus la trasarea curbelor de eluție (Figura VIII.4).

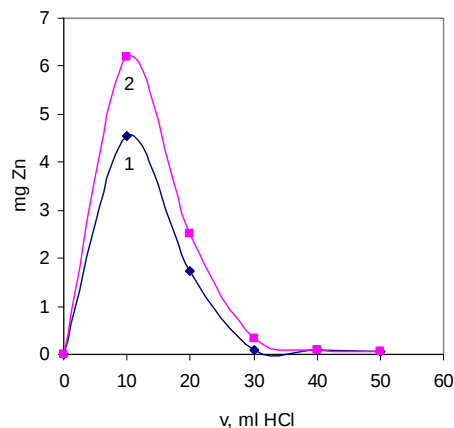


Figura VIII.4. Curbe de eluție (desorbție în regim dinamic) a Zn(II) din turbă cu HCl 0,1 M:
1. $C_0 = 13 \text{ mg Zn/L}$; 2. $C_0 = 26,15 \text{ mg Zn/L}$

Pentru calculul eficienței desorbției s-au însumat concentrațiile totale ale celor 5 fracțiuni (Tabelul VIII.5).

Tabelul VIII.5. Rezultate privind eficiența desorbției (Zn) din turbă

	Concentrația inițială, mg Zn	Concentrația Zn(II) în fracțiunile colectate la trecerea HCl prin coloană, mg Zn					Zn(II) total recuperat, mg Zn	Zn(II) recuperat, %
		1	2	3	4	5		
1)	$13 \text{ mg/L} \times 0,5 \text{ L} = 6,5 \text{ mg Zn}$	4.542	4.542	0.103	0.077	0.064	6,512	100 %
2)	$26,15 \text{ mg/L} \times 0,5 \text{ L} = 13,07 \text{ mg Zn}$	6.201	2.528	0.342	0.097	0.068	9,237	70,6 %

În concordanță cu rezultatele sorbției în condiții dinamice (Cap.VII, Figura VII.6), sorbția Zn(II) din 500 mL soluție de concentrație 13 mg/L este completă; la fel este și desorbția Zn(II) în regim dinamic, când procentul de Zn(II) eluat este de 100%. Procentul mai redus (70,6%) de recuperare a Zn(II) în condițiile sorbției din 500 mL soluție cu concentrația de 26,15 mg/L se poate datora reținerii incomplete a Zn pe turbă.

CAP.IX. Concluzii generale

- Ø Turba de Sphagnum provenită din Poiana Stampei, bazinul Dornei, a fost caracterizată din punct de vedere fizico-chimic, microbiologic, prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM) pentru determinarea morfologiei particulelor și prin spectrometrie în Infraroșu pentru analiza grupărilor funcționale. Valorile de pH acid, conținutul mic de cenusă și capacitatea de schimb destul de redusă indică o turbă cu grad mic de descompunere, provenind din orizontul superior, eventual mediu al exploatării.
- Ø **Sorbția ionilor de Cu(II)** pe turbă din soluții apoase este controlată de anumiți factori experimentali. Procentul de reținere a Cu(II) crește cu creșterea pH-ului soluției inițiale, cu creșterea dozei de turbă și cu scăderea concentrației ionilor de cupru. Cele mai bune rezultate au fost obținute la pH = 5.0, cu o doză de turbă de 4g / L și $C_0 = 25\text{-}50 \text{ mg Cu/L}$.
- Ø Datele experimentale ale izotermelor de distribuție verifică bine modelul Langmuir;
- Ø Valorile constantelor Langmuir reflectă natura chimică a procesului de sorbție și indică o capacitate maximă de sorbție de 15,36 mg Cu(II)/g (din soluții de sulfat de cupru);
- Ø Reținerea Cu(II) pe turbă este rapidă; peste 80% din cantitatea inițială de Cu(II) este reținută în primele 30 de minute;
- Ø Datele cinetice verifică bine modelul de ordinul pseudo-doi;
- Ø Parametrii cinetici ai sorbției sunt dependenți de concentrația soluției de Cu(II); viteza inițială a sorbției crește cu creșterea concentrației soluției;
- Ø Spectrele IR ale turbei înainte și după reținerea ionilor de cupru confirmă legarea ionilor metalici la grupele carboxil ale acizilor humici și fulvici din turbă;
- Ø Datele experimentale au relevat faptul că în soluții acetice, capacitatea de reținere a Cu(II) pe turbă este mult mai mare decât în soluții sulfurice.

- Ø Prin tratarea turbei cu soluție de NaOH capacitatea de sorbție a ionilor de Cu(II) crește semnificativ
- Ø Turba de la Poiana Stampei poate fi un sorbent convenabil pentru ionii de cupru din soluții diluate.
- Ø Sorbția Zn(II) pe turba testată este influențată de următorii parametri experimentali: pH – ul soluției inițiale, doza de sorbent, concentrația inițială a Zn(II), temperatura soluției și timpul de contact al fazelor;
- Ø Cantitatea de Zn(II) sorbit pe turbă cât și procentul de Zn(II) îndepărtat din soluție cresc accentuat cu creșterea pH-ului soluției, valoarea optimă de pH fiind 5,35;
- Ø Sorbția Zn(II) crește odată cu creșterea masei de turbă- de la 58,05% pentru o doză de turbă de 4g/L la 87,85% pentru o doză de turbă de 40 g/L; doza optimă de turbă a fost stabilită la 4 g/L;
- Ø Sorbția Zn(II) manifestă o tendință descrescătoare odata cu creșterea concentrației inițiale a soluției; cele mai favorabile condiții corespund sorbției din soluții cu concentrația de 25 mg Zn/L;
- Ø În sistemul de sorbție turbă – Zn(II), temperatura are un efect favorabil;
- Ø Echilibrul de sorbție în condițiile studiate (la trei temperaturi diferite) este bine descris de modelele Langmuir și Tempkin;
- Ø Energia medie de sorbție, calculată cu ecuația Dubinin – Radushkevich, corespunde unui mecanism prin schimb ionic la sorbția Zn(II) pe turbă; sorbția chimică a fost confirmată de spectrele FTIR;
- Ø Echilibrul de sorbție este suficient de rapid, fiind considerat atins după un timp de contact al fazelor de 2h.
- Ø Parametrii termodinamici de sorbție indică un proces spontan, endoterm și guvernat entropic;
- Ø Cinetica sorbției urmează un mecanism de ordin pseudo – doi.
- Ø Turba prelevată de la Poiana Stampei poate fi utilizată ca un sorbent ieftin și eficient pentru **îndepărtarea ionilor de zinc(II) din soluții apoase;**
- Ø S-a propus un **studiu de modelare experimental-statistică și optimizare a procesului de sorbție a ionilor metalici de Zn (II) și Cu(II)** pe turbă indigenă în vederea conducerii procesului cu cheltuieli materiale minime.
- Ø Prin aplicarea metodologiei de cercetare prin experiment activ s-a realizat programarea experimentelor în conformitate cu programul central-compozițional ortogonal de ordinul II. Modelele matematice empirice elaborate și validate prin testul Fischer, descriu cu o probabilitate de 95 % procesele de sorbție studiate.
- Ø Optimizarea proceselor de sorbție s-a realizat aplicând metoda *GRADIENTULUI*, luând în considerație restricțiile la care au fost supuse variabilele procesului (factorii cu influența semnificativă).
- Ø În cazul sistemului de optimizat Turbă-Zn(II) condițiile optime stabilite se prezintă astfel: $C_0^* = 20.7$ mg(Zn)/L; $G^* = 34.37$ g/L și $pH^* = 4.96$. În aceste condiții eficiența procesului de sorbție exprimată prin randamentul experimental de reținere a fost în proporție de 97.87 % subliniind o divergență de 2.13% dintre optimul calculat și cel experimental.
- Ø Pentru cazul sistemului de optimizat Turbă-Cu(II) s-a utilizat un program de experimentare central compozițional de tip 2^4 . Soluția optimă stabilită prin metoda Gradientului implică următoarele valori ale factorilor: $C_0^* = 57.163$ mg(Cu)/L; $G^* = 34.198$ g/L; $pH^* = 4.72$; $t^* = 69.44$ min. În condițiile date, randamentul de sorbție obținut experimental a fost de 98.32%, iar eroare reziduală (diferența dintre model și experiment) a fost de 1.68%.
- Ø **Reținerea în condiții dinamice a ionilor de cupru(II) și zinc(II)** din soluții apoase, s-a studiat la diferite concentrații inițiale, pe turbă recoltată din Poiana Stampei;
- Ø Curbele de străpungere caracteristice sorbției dinamice a Cu(II) și Zn(II) pe turba testată au forma generală de „S”;
- Ø În cazul ambilor cationi studiați, la concentrații inițiale mai mici, curbele de străpungere sunt mai dispersate. Cu cât concentrația inițială în Cu(II) sau Zn(II) este mai mare, panta curbelor de străpungere este mai mare;
- Ø Datele experimentale în urma procesului de sorbție a cationilor studiați pe coloană cu strat fix de turbă au fost prelucrate cu ajutorul modelelor Thomas și Yoon – Nelson.
- Ø Valorile constantei Thomas descresc pe măsura creșterii concentrației inițiale a soluției;
- Ø Capacitatea de sorbție în condiții dinamice a Cu(II) și Zn(II) pe turbă, calculată prin aplicarea modelului Thomas, $q_{0(T)}$, crește odată cu creșterea concentrației inițiale a ambilor ioni metalici.
- Ø Atât în cazul Cu(II) cât și al Zn(II), valorile constantei de viteză Yoon – Nelson cresc odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției;
- Ø Valorile timpului necesar pentru o străpungere de 50% τ , descresc cu creșterea concentrației inițiale a Cu(II) sau Zn(II);
- Ø Capacitatea de sorbție a coloanei testate, calculată pe baza rezultatelor modelului Yoon – Nelson, $q_{0(YN)}$, crește pe măsura creșterii concentrației inițiale în Cu(II) sau Zn(II);
- Ø Datele experimentale de străpungere se conformează mai bine modelului Thomas.

- Ø **Recuperarea zincului(II) din turba încărcată cu acest ion metalic și regenerarea ei în vederea reutilizării în cicluri ulterioare de sorbție – desorbție** depinde de tipul agentului de regenerare utilizat;
- Ø Rezultatele obținute arată că eficiența diferitelor soluții utilizate pentru desorbția ionului metalic din turba încărcată cu zinc variază în ordinea: HCl 0,1M > H₂SO₄ 0,1 M > NaCl 10% > NaCl 5%;
- Ø Cantitatea de Zn(II) desorbită cu HCl 0,1N, H₂SO₄ 0,1N și NaCl 5% crește accentuat în primele 15-20 de minute ale procesului, atingând valori care rămân ulterior aproape constante.
- Ø Potențialul sorbtiv al turbei testate nu se modifică semnificativ după 3 cicluri succesive de sorbție – desorbție a Zn(II) din soluții cu raport inițial mare mg Zn(II) / gram turbă;
- Ø Utilizarea soluțiilor de NaCl ca agenți de eluție conduce la creșterea procentului de reținere a Zn(II) pe turbă în timp ce utilizarea acizilor minerali are un efect contrar.
- Ø În regim dinamic, desorbția ionilor de Zn din turbă este influențată de concentrația inițială a soluției utilizate pentru sorbție. Desorbția completă a Zn(II) din turbă s-a obținut la utilizarea pentru sorbție a unei soluții inițiale de 13 mgZn/L.
- Ø Turba epuizată în urma utilizării ca sorbent, sau încărcată cu ioni metalici se poate utiliza astfel:
 - Folosirea drept combustibil în cuptoarele cu clincher (la fabricarea cimentului);
 - Incinerare cu recuperarea energiei termice, rezultând o cantitate redusă de cenușă cu conținut de metale grele ce poate fi utilizată în industria cimentului, la fundații de drumuri, șosele;
 - Turba, fiind un material natural fibros, poate fi utilizată în fabricarea cărămidilor și a altor materiale compozite.

Bibliografie selectiva

- Acar F.N., Zeynep E., (2006), Removal of Cu(II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions, *J.Hazard. Mater.*, **137**(2) 909-914.
- Aho M. și Tummavuori J., (1984), On the ion exchange of peat. IV. The effect of experimental conditions on the ion exchange of Sphagnum peat moss, *Suo*, 47-53.
- Akhazarova S., Kafarov V., (1982), Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering, *Mir Publishers*, Moscow.
- Apiratikul R., Pavasant P., (2008), Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.*, **99**, 2766–2777.
- Babel S., Kurniawan T.A., (2003), Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard Mater.*, **B 97**, 219-243.
- Balan C.D., Bilba D., Macoveanu M., (2007), Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using sphagnum moss peat, *Proc. 5th Int. Symp. "Man and Environment"*, Timisoara, (CD-Rom, Ed.Eurostampa, ISBN-978-973-687-555-7).
- Balan C.D., Bilba D., Macoveanu M., (2008), Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by Sphagnum moss peat: equilibrium study, *Env. Eng. Manag. J.* **7** (1) 17-23.
- Bezerra M.A., Santelli R.E., Oliveira E.P., Villar L.S., Escalera L.A., (2008), Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, **76**(5) 965-977.
- Bulgariu L., Cojocariu C., Robu B., Macoveanu M., (2007), Equilibrium isotherms studies for sorption of lead ions from aqueous solution using Romanian peat sorbent, *Env. Eng. Manag. J.*, **6**(5), 425-430.
- Chen B., Hui C. W., McKay G., (2001), Film-Pore Diffusion Modeling for the Sorption of Metal Ions from Aqueous Effluents onto Peat, *Water Research*, **35**(14), 3345-3356.
- Cojocaru C., Cretescu I., Macoveanu M., Diaconu M., **Kicsi A.**, (2004), Studies on diesel oil spills removal from water surface using peat. Process modelling and optimization, *Env. Eng. Manag. J.*, **3**, 247-257
- Dabrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E., (2004), Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, **56**, 91-106.
- Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indraswati N., Ismadi S., (2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.*, **162**, 616–645.
- Gavrilescu M., Ungureanu F., Cojocaru C., Macoveanu M., (2005), Modelarea și simularea proceselor în ingineria mediului, vol. I, *Ed. Ecozone, Iași*.
- Gondar D., López R., Fiol S., Antelo J.M., Arce F., (2006), Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid extracted from an ombrotrophic peat bog, *Geoderma* **135**, 196-203.
- Gundogan R., Acemioglu B., Alma M.H., (2004), Cupper(II) adsorption from aqueous solutions by herbaceous peat, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **269**, 239-243.
- Gupta B., Curran M., Hasan S., Ghosh T.K., (2009), Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss, *J. Env. Manag.*, **90**(2), 954-960.

- Ho Y. S., McKay G., Wase D.A.J., Forster C.F., (2000), Study of the sorption of divalent metal ions on the peat, *Ads. Sci. Technol.*, **18**, 639-650.
- Ho Y. S., Porter J. F., McKay G., (2002), Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut.*, **141**, 1-33.
- Ho Y., McKay G., (2004), Sorption of copper(II) from aqueous solution by peat, *Water Air Soil Pollut.*, **158**, 77-97.
- Izquierdo M., Gabaldon C., Marzal P., Sempere F., (2009), Sorption of copper by highly mineralized peat in batch and packed – bed systems, *J. Chem. Technol. & Biotech.*, **85**(2), 165-172.
- Kicsi A.**, Corneliu C., Macoveanu M., Bilba D., (2010), Response surface methodology applied for zinc removal from aqueous solutions using sphagnum peat moss as sorbent, *J. Env.Prot.Ecol.*, **11**(3), 614-622.
- Kicsi A.**, Bilba D., Macoveanu M. (2010), Equilibrium and kinetic modeling of zn (II) sorption from aqueous solutions by Sphagnum moss peat, *Env. Eng. Manag. J.*, **9**, (3), 341-349
- Kicsi A.**, Bilba D., Macoveanu M., (2007), Removal of zinc (II) from aqueous solutions by Romanian Sphagnum peat moss, *Env. Eng. Manag. J.*, **6**, 205-209.
- Kicsi A.**, Bilba D., Macoveanu M., (2006), Batch copper (II) removal from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Env. Eng. Manag. J.*, **5** (1), 19-28.
- Kicsi A.**, Cojocaru C., Macoveanu M., Bilba D., (2006), Optimization of batch process variables using response surface methodology for Cu²⁺ removal from aqueous solution by peat adsorbent, *Env. Eng. Manag. J.*, **6** (5), 1291-1300.
- Kicsi A.**, Cojocaru C., Macoveanu M., Bilba D., (2010), Response surface methodology applied for zinc removal from aqueous solutions using sphagnum peat moss as sorbent, *J. Env.Prot.Ecol.*, **11**(3), 614-622.
- Ko D. C. K., Porter J. F., McKay G., (2003), Fixed bed studies for the sorption of metal ions onto peat, *Trans. I. Chem. E.*, **81B**, 73-86.
- Kurniawan T.A., Chan, G.Y.S., Lo W.H., Babel, S., (2006), Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewater laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.* **366**, 409–426.
- Kyziol J., Twardowska I., Schmitt-Kopplin Ph., (2006), The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat), *Chemosphere*, **63**(11), 1974-1982.
- Macoveanu M., Bîlbă D., Bîlbă N., Gavrilăscu M., Șoreanu G., (2002), Procesele de schimb ionic în protecția mediului, *Ed. MatrixROM, București*.
- Macoveanu M., L. Bulgariu, C. Cojocaru, C. Bălan, Mioara Rățoi, (2008), Studii privind utilizarea de adsorbanti naturali la depoluarea unor ape uzate, *Simpozionul bilateral Iași – Chișinău „Știință și cultură fără frontiere”, Iași, 11-12 aprilie 2008*.
- McKay G., Vong B., Porter J.F., (1998), Isotherm studies for the sorption of metal ions onto peat, *Adsorp. Sci. Technol.*, **16**(1), 51-66.
- Official Journal of Romania, (2002), *Norms concerning quality of drinking water*, Part I, no.552/29 august 2002.
- Official Journal of Romania, (2002), *Norms concerning the conditions of discharging in aquatic media of the wastewaters*, Part I, no.187/20 march 2002.
- Ozer A., Ozer D., Ozer A., (2004), The adsorption of copper (II) ions on the dehydrated wheat bran: determination of the equilibrium and thermodynamic parameters, *Process Biochem.*, **39**, 2183-2191.
- Perić J., Trgo M., Vukojević M.N., (2004), Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - a comparison of adsorption isotherms, *Water Res.*, **38**, 1893-1899.
- Petrov S., Nenov V., (2004), Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process, *Desalination*, **162**, 201-209.
- Rățoi M., (2008), Studii privind depoluarea apelor cu conținut de ioni de Pb(II) și Hg(II) utilizând sorbenți naturali, *Universitatea tehnică „Gheorghe Asachi” Iași, Departamentul de Ingineria și Managementul Mediului*, (teză de doctorat).
- Rățoi M., Bulgariu L., Macoveanu M., (2008), Removal of lead from aqueous solutions by adsorption using sphagnum moss peat, *Conferința Internațională de Chimie și Inginerie Chimică*, 28 – 30 mai 2008, *Timișoara (România)*.
- Rindqvist L., Oborn L., (2002), Copper and zinc adsorption onto poorly humidified sphagnum moss and Carex peat, *Water Res.*, **36**(9), 2233-2242.
- Romao L.P.C., Lead J.R., Rocha J.C., Oliveira L.C., Rosa A.H., Mendonca A.G.R., Ribeiro A.S., (2007), Structure and properties of Brazilian peat: Analysis by spectroscopy and microscopy, *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**(4), 714-720.
- Sen Gupta B., Curran M., Hasan S., Ghosh T.K., (2009), Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss, *J. Environ. Manag.*, **90**, 954-960.
- Șoreanu G., Crețescu I., Macoveanu M., Chirică M., (2000) Studiul schimbătorului de ioni Purolite C150 utilizat în diferite variante tehnologice la epurarea recuperativă a apelor de spălare de la zincare, *Revista de Chimie*, **51**(10), 807-810.

Teodosiu C., (2001), Tehnologia apei potabile și industriale, *Ed. Matrix Rom, București*.

Xiarchos I., Jaworska A., Zakrzewska-Trznadel G., (2008), Response surface methodology for the modelling of copper removal from aqueous solutions using micellar-enhanced ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, **321**, 222–231.

Lucrări prezentate și publicate de doctorandă

Lucrări prezentate la manifestări științifice internaționale

- Ø Cojocaru C., I. Cretescu, M. Macoveanu, M. Diaconu, **A. Kicsi**, *Studies on diesel oil spills removal from water surface using peat. Process modelling and optimization*, The 2nd International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM02, September 2004, Iasi, Romania.
- Ø **Kicsi A.**, Cojocaru C., Macoveanu M., Bilba D., *Optimization of batch process variables using response surface methodology for Cu²⁺ removal from aqueous solution by peat adsorbent*, The 3rd International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM03, 21 – 24 September 2006, Iasi, Romania.

Lucrări publicate în reviste cotate B⁺

- Ø Cojocaru C., Cretescu I., Macoveanu M., Diaconu M., **Kicsi A.**, (2004), Studies on diesel oil spills removal from water surface using peat. Process modelling and optimization, *Env. Eng. Manag. J.*, **3**, 247-257.
- Ø **Kicsi A.**, Bilba D., Macoveanu M., (2006), Batch copper (II) removal from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Env. Eng. Manag. J.*, **5** (1), 19-28.
- Ø **Kicsi A.**, Cojocaru C., Macoveanu M., Bilba D., (2006), Optimization of batch process variables using response surface methodology for Cu²⁺ removal from aqueous solution by peat adsorbent, *Env. Eng. Manag. J.*, **6** (5), 1291-1300.

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

- Ø **Kicsi A.**, Bilba D., Macoveanu M., (2007), Removal of zinc (II) from aqueous solutions by Romanian Sphagnum peat moss, *Env. Eng. Manag. J.*, **6**, 205-209.
- Ø **Kicsi A.**, Bilba D., Macoveanu M. (2010), Equilibrium and kinetic modeling of Zn (II) sorption from aqueous solutions by Sphagnum moss peat, *Env. Eng. Manag. J.*, **9**, (3), 341-349.
- Ø **Kicsi A.**, Cojocaru C., Macoveanu M., Bilba D., (2010), Response surface methodology applied for zinc removal from aqueous solutions using sphagnum peat moss as sorbent, *J. Env.Prot.Ecol.*, **11**(3), 614-622.