



Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului
Domeniul Ingineria Mediului



Studii privind utilizarea unor deșeuri celulozice în reducerea poluării mediului

- Rezumatul tezei de doctorat -

Coordonator științific:

Conf. dr. habil. chim. LAURA BULGARIU

Doctorand:

Ing. GABRIELA RUSU (NACU)

IAȘI - 2015

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
RECTORATUL

Către _____

Vă facem cunoscut că, în ziua de _____ la ora _____. în _____, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

„ Studii privind utilizarea unor deșeuri celulozice în reducerea poluării mediului”

elaborată de doamna **ing. Gabriela Rusu (căs. Nacu)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan | președinte |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 2. Conf. dr. habil. chim. Laura Bulgariu | conducător de doctorat |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 3. Prof. univ. dr. ing. Maria Gavrilescu | referent oficial |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 4. Prof. univ. dr. ing. Cristina Costache | referent oficial |
| Universitatea POLITEHNICA din București | |
| 5. Prof. univ. dr. chim. Romeo-Iulian Olariu | referent oficial |
| Universitatea "Al. I. Cuza" din Iași | |

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,

Prof. univ. dr. ing. **ION GIURMA**



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

CUPRINS

Introducere	1
<i>Studiu de documentare</i>	
Capitolul I. Poluarea mediului înconjurător	4
I. 1. Poluanți: Definiție. Clasificare	8
I. 1. 1. Ioni metalici poluanți	10
I. 1. 2. Coloranți organici	13
I. 2. Surse industriale de poluare	15
I. 2. 1. Surse de poluare cu metale grele	15
I. 2. 2. Surse de poluare cu coloranți	18
Capitolul II. Metode de îndepărtare a poluanților din mediu	21
II. 1. Precipitarea chimică	23
II. 2. Schimbul ionic	24
II. 3. Electroliza	25
II. 4. Procese de filtrare prin membrane	26
II. 5. Coagularea – flocularea	28
II. 6. Flotația	29
II. 7. Adsorbția pe materiale solide	30
Capitolul III. Tipuri de materiale utilizate pentru reducerea poluării mediului	34
III. 1. Deșeuri agricole	36
III. 2. Materiale naturale	39
III. 3. Deșeuri și produse provenite din industrie	43
<i>Contribuții originale</i>	
Capitolul IV. Metodologia experimentală	50
IV. 1. Materiale utilizate ca adsorbanti	50
IV. 2. Specii poluante utilizate pentru studiile de adsorbție	53
IV. 3. Descrierea procedurii experimentale	56
IV. 3. 1. Influența pH-ului asupra procesului de adsorbție	56
IV. 3. 2. Influența dozei de material adsorbant	57
IV. 3. 3. Influența concentrației soluției inițiale a speciei poluante analizate	58
IV. 3. 4. Influența timpului de contact	59
IV. 3. 5. Influența temperaturii	59
IV. 4. Parametrii utilizați pentru evaluarea procesului de adsorbție	60
IV. 5. Descrierea echilibrului de adsorbție. Modele ale izotermelor de adsorbție	61
IV. 6. Modele cinetice utilizate pentru descrierea procesului de adsorbție	65
IV. 7. Metode pentru determinarea speciilor poluante în soluție apoasă	68

IV. 7. 1. Determinarea spectrofotometrică a coloranților organici	68
IV. 7. 2. Analiza în soluție a ionilor metalici	70
IV. 8. Analiza fazelor solide	73
Capitolul V. Adsorbția coloranților organici și a ionilor metalici pe rumeguș	76
V. 1. Caracterizarea fizico-chimică a rumegușului	77
V. 2. Influența parametrilor experimentali asupra procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 și a Zn(II) pe rumeguș	79
V. 2. 1. Influența pH-ului soluției inițiale	80
V. 2. 2. Influența dozei de adsorbent	83
V. 2. 3. Influența concentrației inițiale a speciei poluante	85
V. 2. 4. Influența timpului de contact	88
V. 2. 5. Influența temperaturii	90
V. 3. Modelarea izotermelor de adsorbție	91
V. 4. Calculul parametrilor termodinamici	98
V. 5. Modelarea cinetică a procesului de adsorbție	100
V. 6. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale rumegușului activat prin tratament termic	103
V. 6. 1. Caracterizarea rumegușului activat prin tratament termic	103
V. 6. 2. Performanțele adsorbției ale rumegușului activat prin tratament termic	105
V. 7. Concluzii	109
Capitolul VI. Adsorbția coloranților organici și a ionilor metalici pe lignină	113
VI. 1. Caracterizarea materialului adsorbant	114
VI. 2. Reținerea unor coloranți organici pe lignină	117
VI. 2. 1. Efectul pH-ului soluției inițiale	117
VI. 2. 2. Efectul dozei de adsorbent	120
VI. 2. 3. Efectul concentrației inițiale de colorant	121
VI. 2. 4. Efectul temperaturii asupra procesului de adsorbție a coloranților	122
VI. 2. 5. Efectul timpului de contact asupra adsorbției coloranților pe lignină	123
VI. 2. 6. Modelarea echilibrului de adsorbție a colorantului Brilliant Red pe lignină	124
VI. 2. 7. Modelarea cinetică a colorantului Methylene Blue pe lignină	127
VI. 3. Reținerea unor ioni ai metalelor grele pe lignină	129
VI. 3. 1. Stabilirea condițiilor optime de adsorbție a ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină	130
VI. 3. 2. Modelarea izotermelor de adsorbție a ionilor metalici pe lignină	133
VI. 3. 3. Modelarea cinetică a adsorbției ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină	138
VI. 4. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale ligninei activate prin tratament termic	140

VI. 4. 1. Caracterizarea ligninei activate prin tratament termic	141
VI. 4. 2. Performanțele adsorbitive ale ligninei activate termic	143
VI. 5. Concluzii	145
Capitolul VII. Utilizarea rumegușului activat termic pentru îndepărtarea coloranților organici din medii apoase	149
VII. 1. Descrierea materialelor adsorbante	150
VII. 2. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale rumegușului activat termic	152
VII. 3. Studiul cinetic al adsorbției colorantului Brilliant Red pe rumegușul activat termic	156
VII. 4. Concluzii	159
Capitolul VIII. Noi materiale pe bază de celuloză utilizate în reducerea poluării mediului	162
VIII. 1. Caracterizarea materialelor celulozice utilizate pentru studiul comparativ	162
VIII.1. 1. Celuloza de tip Cellets	163
VIII. 1. 2. Aminoetil celuloza funcționalizată cu colorantul reactiv Orange16	164
VIII. 2. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale celulozei de tip Cellets	165
VIII. 3. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale aminoetil celulozei funcționalizate cu Orange 16	168
VIII. 4. Concluzii	169
Concluzii generale	172
Bibliografie	179

* * *

În rezumat sunt prezentate capitolele din prima parte a tezei (care vizează studiul de documentare), precum și rezultatele obținute în urma studiilor proprii, cuprinse în partea experimentală. Numerotarea ecuațiilor, tabelor și figurilor corespund celor din teză.

INTRODUCERE

Alterarea mediului de viață prin poluarea aerului, apei și solului are repercursiuni negative asupra celui mai de preț atribut al omului: sănătatea. Fie că acționează direct asupra organismului uman, fie că intervin indirect, pe filiera sol - plantă - animal, diferiții factori poluanți depreciază în final calitatea vieții. Se cunosc numeroase afecțiuni la plante, animale și om cauzate de specii poluante distincte dar există și foarte multe manifestări atipice date de cumularea acțiunii diverșilor poluanți. Datorită gravității problemelor de sănătate pe care le generează și multitudinii poluanților, se consideră că *poluarea mediului* este una dintre cele mai grave probleme ale omenirii. Preocupările actuale ale cercetătorilor sunt îndreptate spre găsirea unor soluții pentru îmbunătățirea vieții omului.

Reducerea poluării mediului reprezintă o problemă deosebit de importantă, intens studiată la nivel național și internațional, dovadă fiind numărul mare de lucrări științifice publicate pe această temă. Din studiile de literatură rezultă că reducerea poluării mediului înconjurător presupune nu doar diminuarea cantității de poluanți din aer/apă/sol, ci și găsirea unor posibilități de valorificare a deșeurilor rezultate din activitățile industriale care să conducă la scăderea problemelor legate de poluarea mediului datorate depozitării lor.

Literatura de specialitate arată că deșeurile celulozice pot fi valorificate prin trei modalități: utilizarea lor ca materiale adsorbante pentru reținerea unor specii poluante; utilizarea lor în procesele de gazeificare sau ca precursori în sintezele organice (obținerea unor materiale celulozice elaborate sau a unor celuloze funcționalizate cu ajutorul celulozei extrase din aceste deșeuri).

În acest context, teza de doctorat intitulată *"Studii privind utilizarea unor deșeuri celulozice în reducerea poluării mediului"* își propune valorificarea deșeurilor celulozice disponibile în cantități mari pe plan local (*rumegușul* - rezultat în urma procesării lemnului și *lignina* - provenită din industria fabricării hârtiei) în procesele de adsorbție a unor specii poluante din medii apoase. De asemenea, materialele rezultate în urma proceselor de gazeificare a acestor deșeuri celulozice (*rumegușul activat termic* și *lignina activată termic*) precum și materialele obținute cu ajutorul celulozei extrase din deșeurile celulozice au fost testate în procesele de adsorbție a unor specii poluante iar valorile obținute au fost comparate cu cele ale deșeurilor celulozice în forma lor nativă.

Materialul prezentat în acest studiu a fost structurat în două părți distincte, și anume: partea I – *Studiu de documentare* – în care a fost prezentat stadiul actual al cunoașterii privind problematica abordată, așa cum reiese din literatura de specialitate, pe baza lucrărilor științifice existente, și partea a II-a – *Contribuții originale* – în care sunt prezentate rezultatele experimentale proprii.

Obiectivele specifice care au fost urmărite în prezenta teză de doctorat și care permit realizarea temei propuse sunt:

Realizarea unui studiu detaliat al literaturii de specialitate – în care s-a făcut referire la:

- poluarea mediului înconjurător: prezentarea și descrierea principalelor tipuri de poluanți, precum și sursele principale de proveniență a speciilor poluante studiate (*ioni metalici* și *coloranți organici*);
- modalitățile de îndepărtare a speciilor poluante studiate din apele uzate, utilizate în prezent la nivel industrial; în acest studiu, varianta aleasă pentru reducerea poluării mediului a fost îndepărtarea prin procese de *adsorbție* a coloranților organici și a ionilor metalici;

- principalele tipuri de materiale adsorbante care pot fi utilizate pentru reținerea poluanților din medii apoase; pentru studiile de adsorbție au fost alese *deșeurile celulozice* datorită faptului că se găsesc în cantități mari în țara noastră, constituind ele însele un factor important de poluare iar pentru studiile comparative am utilizat cenușa de termocentrală (un alt deșeu industrial disponibil pe plan local) și două tipuri de materiale noi, obținute din celuloza extrasă din deșeurile celulozice (celuloza microcristalină și celuloza funcționalizată chimic).

În cea de a doua parte a acestui studiu, care cuprinde *contribuțiile originale*, pentru realizarea obiectivului general al tezei de doctorat, s-au urmărit următoarele obiective specifice:

- Utilizarea *rumegușului* pentru îndepărtarea unor specii poluante din mediile apoase; rumegușul utilizat ca adsorbent în aceste studii este un amestec de mai multe esențe lemnoase, obținut ca deșeu în urma prelucrării industriale a lemnului de conifere iar studiile efectuate au vizat eficiența procesului de adsorbție a acestui material (atât în formă nativă cât și după procesul de gazeificare) în reținerea coloranților și a ionilor metalici din ape uzate.

- Valorificarea ligninei în procesele de reținere a ionilor metalici și a coloranților din soluțiile apoase; în acest sens, lignina obținută ca deșeu din industria prelucrării hârtiei, atât în forma nativă, cât și după activare termică a fost studiată pentru a evalua eficiența procesului de reținere a speciilor poluante studiate.

- Studiul comparativ al performanțelor de adsorbție ale deșeurilor celulozice obținute în urma proceselor de gazeificare cu cele ale cenușii de termocentrală, în procesele de reținere a poluanților din medii apoase;

- Evaluarea performanțelor de adsorbție ale unor celuloze funcționalizate chimic și ale unor celuloze obținute prin sinteză, comparativ cu performanțele de adsorbție ale deșeurilor celulozice în stare nativă sau funcționalizată termic pentru reținerea speciilor poluante studiate din soluții apoase.

Concluziile prezentate în finalul lucrării prezintă evaluarea obiectivă a performanțelor deșeurilor celulozice (*rumegușul și lignina*), atât în forma lor nativă cât și după activare termică, în procesele de adsorbție a unor specii poluante (*coloranți organici și ioni metalici*) din soluțiile apoase și posibilitățile de utilizare a acestor materiale în reducerea poluării mediului.

Contribuțiile originale din teza de doctorat au fost publicate în reviste din fluxul internațional de publicații sau comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale:

- 5 articole publicate în reviste cotate ISI cu factor de impact;
- 9 articole publicate în reviste BDI;
- 4 articole publicate în volumele unor manifestări științifice;
- 10 lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale.

Capitolul I

POLUAREA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR

Poluarea reprezintă procesul de alterare a mediilor de viață (biotice și abiotice) dar și a bunurilor create de om. Este un proces cauzat în special de deșeurile provenite din activitățile umane (de origine menajeră, agricolă, industrială etc.). De asemenea, unele fenomene naturale, cum ar fi inundațiile, furtunile de nisip, erupțiile vulcanice, etc. pot constitui cauze ale fenomenului de poluare.

Pe lângă poluarea mediului determinată de desfășurarea activităților antropogene, denumită în literatura de specialitate poluare permanentă (Neag, 2007), în ultimii ani, atât la nivel mondial, cât și la nivel european s-a constatat o creștere a numărului fenomenelor de poluare cauzate de accidente tehnologice din diferite ramuri ale industriei, transporturilor auto și feroviare, sau a gestionării defectuoase și / sau iraționale a deșeurilor lichide și solide care provin din activitatea domestică. În urma a numeroase episoade dramatice, unele soldate cu dezechilibre naturale și economice destul de grave, începând cu a doua jumătate a secolului douăzeci, populația întregului glob a devenit mult mai responsabilă și mai conștientă față de problematica deosebit de sensibilă pe care o ridică protecția mediului (Bejan, 2007). Ca o consecință, legislația din multe țări ale lumii conține astăzi prevederi care sancționează sever poluarea mediului înconjurător. Industria minieră, industria metalurgică, industria textilă (în special finisarea chimică textilă) au resimțit drastic rigorile noilor cerințe ale legislației în ceea ce privește protecția mediului (Bejan, 2007; Berteșu și colab. 2003).

Capitolul II

METODE DE ÎNDEPĂRTARE A POLUANȚILOR DIN MEDIU

Datorită solubilității lor relativ ridicate, o varietate largă de poluanți (ioni metalici sau coloranți organici) ajung cu ușurință în apele uzate industriale, iar conținutul lor în astfel de efluenți depinde de tipul activității industriale și de natura procedurii tehnologice aplicat. În majoritatea cazurilor, concentrația acestora din apele uzate industriale este mai mare decât concentrația maxim admisă, conform legislației în vigoare (NTPA 001 și 002/2005) și prin urmare, înainte de a fi deversate, aceasta trebuie redusă semnificativ.

Pentru îndepărtarea ionilor metalici și a coloranților din apele uzate industriale, în literatură, sunt prezentate numeroase procedee, care au la bază (Liu et al., 2000; Teodosiu, 2001):

- *procese fizice* – de ex.: filtrarea prin membrane, flotația, etc.;
- *procese chimice simple* – de ex.: precipitarea chimică, coagularea, schimbul ionic, electroliza, extracția cu solvenți, adsorbția, etc.;

- *utilizarea unor microorganisme biologice active*

Dintre tehnologiile disponibile de reținere a poluanților, descrise în acest capitol, *adsorbția* este considerată cea mai promițătoare variantă deoarece presupune operare ușoară și simplitatea în proiectare. Mai mult, acest procedeu poate elimina/reduce la minim diferite tipuri de poluanți cu costuri mici și fără efecte negative asupra mediului și, prin urmare, are o aplicabilitate mai largă în controlul poluării (Jiménez- Cedillo și colab., 2013; Manzoor și colab., 2013).

Capitolul III

TIPURI DE MATERIALE UTILIZATE PENTRU REDUCEREA POLUĂRII MEDIULUI

Adsorbția este un proces eficient de îndepărtare a poluanților din apele uzate, a cărui largă aplicabilitate în reducerea poluării mediului este datorată costului foarte scăzut și varietății mari de materiale, naturale sau sintetice, care pot fi utilizate ca adsorbanți.

Studiile din literatură realizate cu privire la reducerea poluării mediului, au arătat că o serie de materiale, care au o structură poroasă și un număr relativ mare de grupări funcționale superficiale (Bailey și colab., 1999; Lewinsky, 2007; Hlihor și Gavrilescu, 2009), pot fi folosite eficient pentru îndepărtarea unor poluanți din soluții apoase. Astfel, materialele naturale sau diverse categorii de deșeuri agricole sau industriale, denumite generic *adsorbanti low-cost* pot fi utilizați cu succes pentru îndepărtarea ionilor metalelor grele și a unor substanțe organice din apele uzate, datorită unor avantaje pe care le au, și anume:

- sunt disponibili în cantități mari și necesită un număr redus de operații pentru prepararea lor;
- varietatea mare de grupări funcționale superficiale (de ex. hidroxil, carboxi, amino, carbonil, etc.) care pot reține diverși poluanți prin procese de schimb ionic sau de complexare;
- centrii activi de pe suprafața adsorbentului au dimensiuni mici și o distribuție relativ uniformă;
- pot fi regenerați cu ușurință după epuizare și folosiți în mai multe cicluri de sorbție – desorbție după care, cel mai adesea, se incinerează (Babel și Kurniawan, 2003; Igwe și Abia, 2006).

Capitolul IV

METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ

În acest capitol am urmărit descrierea modului de realizare a studiilor experimentale și a metodelor analitice folosite atât pentru determinarea ionilor metalici și a coloranților studiați din soluții apoase, cât și pentru analiza materialelor adsorbante utilizate pentru reținerea acestor poluanți.

IV. 1. Materiale utilizate ca adsorbenți

Materialele adsorbante utilizate în determinări (tabelul IV.1) au fost alese datorită disponibilității lor în cantități mari pe plan local, a prețului scăzut dar și a unor avantaje de ordin structural pe care acestea le au: varietate mare de grupări funcționale superficiale, dimensiunea mică și distribuția relativ uniformă a centrilor activi de pe suprafața adsorbantului, etc (Igwe și Abia 2006).

Într-o primă etapă a studiilor experimentale au fost folosite ca materiale adsorbante două tipuri de deșeuri celulozice:

Rumegușul - pentru studiile de adsorbție am utilizat un amestec de rumeguș provenit din procesele de exploatare și prelucrare a lemnului de la diferite specii de conifere.

Lignina – un deșeu provenit din industria de fabricare a hârtiei.

Deoarece în urma determinărilor pentru aceste deșeuri celulozice au fost găsite valori relativ mici ale capacităților de adsorbție, în a doua etapă a studiilor experimentale am realizat activarea acestor materiale prin tratament termic (ardere parțială în atmosferă săracă în oxigen) în vederea îmbunătățirii capacității de adsorbție. Atât rumegușul cât și lignina sunt deșeuri celulozice utilizate drept combustibil pentru obținerea energiei termice. Din păcate, această posibilitate de valorificare nu este avantajoasă deoarece pe de o parte puterea calorică a deșeurilor celulozice este mult inferioară în comparație cu cea a combustibililor convenționali iar pe de altă parte, instalațiile de ardere trebuie alimentate frecvent, deoarece aceste deșeuri ard foarte repede.

Dacă deșeurile celulozice sunt supuse procesului de piroliză, aceste dezavantaje sunt minimalizate. Piroliza presupune arderea deșeurilor celulozici la temperaturi relativ scăzute (până la 700 °C) în atmosferă săracă în oxigen. Prin piroliză, radicalii hidrocarbonați „periferici” din compoziția deșeurilor celulozici sunt transformați în gaz, iar acesta poate fi apoi folosit ca și combustibil pentru obținerea energiei în motoare, turbine de aburi sau cazane (Apostol și Mărculescu, 2007). Reziduul rezultat în urma acestui proces de piroliză prezintă o serie de caracteristici (structurale și texturale), care îl recomandă ca potențial material adsorbant în procesele de reducere a poluării mediului (Yaman, 2004). Datorită acestor caracteristici materialele rezultate în urma procesului de gazeificare au fost denumite „deșeuri celulozice activate termic”.

Materialele adsorbante utilizate în studiile experimentale au fost mojarate, spălate cu apă bidistilată și uscate la diferite temperaturi.

Tabelul IV.1. Materiale adsorbante utilizate în studiile experimentale

Materialul adsorbant	Sursa	Proveniența	Temperatura de uscare (°C)
<i>Rumeguș</i>	Moldsilva Suceava	Prelucrarea lemnului de conifere	60
<i>Lignină</i>	Departamentul de Polimeri Naturali și Sintetici	Deșeu rezultat din procesul de fabricare a hârtiei	60

Pentru a stabili valorile temperaturilor la care se produce activarea termică a rumegușului, respectiv a ligninei, au fost înregistrate curbele TG, DTG și DTA pentru cele două materiale (figurile IV.1. și IV.2.) cu ajutorul derivatografului METTLER 851. Încălzirea probelor de material adsorbant s-a făcut cu viteză de 10°C/min, în intervalul 25-900°C, în flux de aer cu debitul de 20mL/min.

Activarea termică s-a realizat cu ajutorul cuptorului NABERTHERM – GmbH 30 – 3000⁰ iar condițiile de lucru, precum și pierderile de masă după tratamentul termic pentru cele două materiale celulozice sunt prezentate în tabelul IV.2.

În urma analizei termogravimetrice efectuate pentru cele două deșeuri celulozice, au fost stabilite condițiile pentru activarea termică a rumegușului, respectiv a ligninei (tabelul IV.2).

Tabelul IV.2. Condițiile în care au fost activate termic deșeurile celulozice utilizate în studiile experimentale

Deșeu celulozic	Temperatura (°C)	Timp (h)	Mediul de ardere	Pierderi de masă (%)
<i>Rumeguș</i>	350	4	aer	89,38
<i>Lignină</i>	600	4	aer	92,91

IV. 2. Specii poluante utilizate pentru studiile de adsorbție

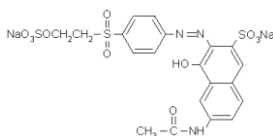
În studiile experimentale de adsorbție pe deșeuri celulozice am utilizat două tipuri de poluanți: ioni metalici și coloranți organici

Coloranții utilizați în determinările experimentale (tabelul IV.3, figura IV.3.) au fost aleși din cauza potențialului lor toxic deosebit de ridicat dar și a plajei largi de surse de poluare cu acești coloranți. Ape uzate colorate rezultă atât din fabricile de coloranți cât, mai ales, din toate sectoarele în care sunt utilizați coloranții: industria textilă, pielărie, vopsitorii, cosmetică, hârtie, cerneluri de tipar, fotografie în culori, biologie și medicină sau procesarea alimentelor (Bhatnagar și Jain, 2005).

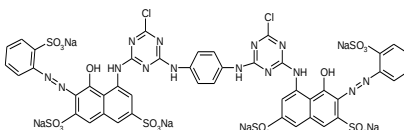
Caracterizarea coloranților utilizați în determinările experimentale este prezentată în tabelul IV.3.

Tabel IV.3. Caracteristicile coloranților utilizați în studiile experimentale

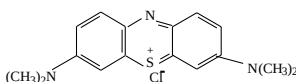
	Reactive Orange 16 (Remazol Brilliant Orange 3R)	Reactive Red 120 (Brilliant Red HE-3B)	Methylene Blue (Basic Blue 9)
<i>Formula moleculară</i>	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	$C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}Na_6O_{20}S_6$	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$
<i>Structura</i>	fig. IV.3 a	fig. IV.3 b	fig. IV.3 c
<i>Color Index</i>	17757	25810	52015
<i>Tipul colorantului</i>	anionic, monoazo, reactiv	anionic, diazo, reactiv	cationic, fenotiazinic
<i>Masa moleculară g/mol</i>	617.54	1463	319.85
<i>Concentrația soluțiilor stoc, mg/L</i>	617.5	500	320



(a)



(b)



(c)

Figura IV.3 Structurile coloranților utilizați în studiile eperimentale:

(a) Reactive Orange 16; (b) Brilliant Red HE-3B; (c) Methylene Blue

Soluțiile de colorant au fost obținute prin cântărirea exactă la balanța analitică a cantității de colorant necesare (sare comercială), dizolvarea acestora și diluare cu apă distilată într-un flacon cotelat.

Ionii metalici analizați

În determinările experimentale am analizat reținerea câtorva ioni metalici (Cu^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+}), recunoscându-le pentru potențialul lor toxic ridicat și pentru problemele legate de protecția mediului care decurg de aici.

Soluțiile stoc ale ionilor metalici utilizate în studiile de adsorbție au fost preparate prin dizolvarea unei cantități corespunzătoare de sare (cântărită la balanța analitică) în apă distilată și diluată la flacon cotelat.

Soluțiile de lucru au fost preparate prin diluare cu apă distilată a unui volum exact măsurat din soluțiile stoc, astfel încât concentrația ionului metalic în soluția de lucru să fie cuprinsă în domeniul de concentrație studiat.

În tabelul IV.4 sunt prezentate principalele caracteristici fizico-chimice ale metalelor utilizate în studiile experimentale.

Tabel IV. 4. Caracteristici fizico – chimice ale metalelor

	Cu	Pb	Zn
<i>Configurația electronică</i>	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$
<i>Numărul atomic (Z)</i>	29	82	30
<i>Masă atomică (g/mol)</i>	63,546	207,2	65,39
<i>Electronegativitatea (Pauling)</i>	1,9	2,33	1,65
<i>Număr de oxidare</i>	+2, +1,	+2, +4	+2
<i>Raza atomică (Å)</i>	1,38	1,75	1,35

IV. 3. Descrierea procedurii experimentale

În vederea evaluării potențialului adsorbant al deșeurilor industriale studiate au fost efectuate experimente de laborator, în condiții statice, în sisteme apoase conținând coloranți textili sau ioni metalici. Studiile experimentale de adsorbție în condiții statice („batch technique”) presupun, punerea în contact a soluției apoase (25 mL) a speciei poluante studiate cu adsorbantul (o probă de rumeguș, lignină sau cenușă exact cântărită și pregătită în prealabil) într-un flacon Erlenmeyer. După o anumită perioadă de timp (de obicei de 24 ore) cu agitare intermitentă, cele două faze sunt separate prin filtrare (folosind hârtie de filtru cantitativă) și analizate prin metode specifice.

Cu ajutorul acestei metodologii experimentale, studiile de adsorbție a ionilor metalici și a coloranților pe adsorbantii utilizați au urmărit pe de o parte *stabilirea condițiilor experimentale optime* de reținere a acestor specii poluante, iar pe de altă parte *determinarea parametrilor termodinamici și cinetici* ai procesului de adsorbție, pe baza cărora să poată fi formulate unele ipoteze privind mecanismele prin care se poate realiza acest proces.

În vederea stabilirii condițiilor experimentale optime necesare pentru desfășurarea eficientă a procesului de adsorbție a speciilor poluante considerate, a fost studiată influența următorilor parametri:

- pH-ul inițial al soluției apoase;
- doza de sorbent;
- concentrația inițială a ionului metalic;
- timpul de contact dintre cele două faze;
- temperatura.

Evaluarea influenței fiecărui parametru experimental menționat mai sus s-a realizat menținând constante valorile celorlalți.

IV. 5. Descrierea echilibrului de adsorbție. Modele ale izotermelor de adsorbție

Procesele de adsorbție sunt descrise în general cu ajutorul *izotermelor de adsorbție*, care arată ce cantitate de solut este reținută de un anumit adsorbant, în condiții experimentale bine determinate (pH, temperatură, tărie ionică, etc.). Izotermele de adsorbție se obțin reprezentând grafic dependența dintre concentrația solutului reținut pe suprafața adsorbantului în funcție de concentrația acestuia din soluție, la o temperatură dată, valori care sunt de cele mai multe ori determinate experimental.

Izotermele de adsorbție obținute experimental sunt utilizate pentru evaluarea capacității de adsorbție pentru un solut dat, dar și pentru selectarea celui mai potrivit adsorbant, deoarece permit obținerea informațiilor legate de natura interacțiilor ce au loc în timpul procesului de reținere, despre mecanismul procesului de adsorbție și eficiența adsorbantului din punct de vedere al aplicabilității lui practice.

Pentru interpretarea izotermelor de adsorbție obținute experimental sunt utilizate o serie de *modele matematice, denumite generic modele ale izotermelor de adsorbție*.

Modelele Langmuir și Freundlich sunt cele mai frecvent utilizate pentru stabilirea condițiilor de echilibru în cazul proceselor de adsorbție și sunt considerate modele clasice ale izotermelor de adsorbție (Chong și Volesky, 1995; Bulgariu și colab., 2007).

IV. 6. Modele cinetice utilizate pentru descrierea procesului de adsorbție

Studiile privind cinetica procesului de adsorbție permit obținerea de informații deosebit de importante privind mecanismul acestuia. Mai mult, este deosebit de util, din punct de vedere experimental, să se cunoască timpul la care solutul este îndepărtat din soluție, pentru a se putea elabora o strategie experimentală eficientă.

Cinetica procesului de adsorbție depinde atât de procesul de reținere propriu-zis, cât și de etapele de difuzie care guvernează transferul solutului din soluție către centrii activi de pe suprafața adsorbantului. De aceea, în abordarea cinetică se consideră că procesele de adsorbție sunt în general, controlate de trei procese de difuzie care decurg succesiv, și anume (Ho, 2006; Gerente și colab., 2007):

- difuzia adsorbitului din masa de soluție în stratul de soluție din jurul adsorbantului;
- difuzia adsorbitului din stratul de soluție din jurul adsorbantului la suprafața acestuia;
- difuzia adsorbitului de pe suprafață în porii interni ai adsorbantului, urmată de legarea acestuia de centri activi;

În modelarea cinetică, se consideră că toate cele trei procese de difuzie sunt grupate împreună și se presupune că forța motrice a acestui proces o reprezintă tocmai diferența dintre concentrația solutului în faza solidă (reținut pe adsorbant) și concentrația acestuia în soluția aflată în contact cu adsorbantul. Prin urmare, la alegerea unui model cinetic, se va ține cont de concentrația inițială și finală a solutului din soluție, la diferite intervale de timp.

Evaluarea vitezei de adsorbție are o importanță deosebită în design-ul unui sistem operațional (Ho, 2006), în care dimensiunile geometrice ale utilajelor sunt determinate de cinetica procesului. Cu toate că procesul de adsorbție este influențat de foarte mulți parametri experimentali (temperatură, pH-ul soluției inițiale, doza de adsorbant, concentrația solutului, etc.) ecuațiile cinetice iau în calcul numai efectul parametrilor observabili asupra vitezei globale.

În literatura de specialtate, cinetica procesului de adsorbție este descrisă cu ajutorul unor modele matematice care încearcă să aproximeze cât mai fidel posibil, mecanismul prin care acest proces are loc.

Cele mai frecvent folosite modele cinetice aplicabile în cazul adsorbției poluanților din soluții apoase, sunt:

- modelul cinetic Lagergren (modelul cinetic de ordin pseudo-unu);
- modelul cinetic Ho de ordin pseudo-doi;
- modelul difuziei intra-particulă.

IV. 7. Metode pentru determinarea speciilor poluante în soluție apoasă

Imediat după filtrare, soluțiile obținute au fost analizate în vederea determinării concentrației speciilor poluante, cu ajutorul metodelor spectrofotometrice. Metodele spectrofotometrice sunt caracterizate printr-o selectivitate și sensibilitatea mare, timp de lucru relativ scurt, nu au nevoie de o aparatură sofisticată și pot fi utilizate cu succes pentru determinarea cantitativă a coloranților organici și a ionilor metalici (Bulgariu și Rusu, 2010).

IV. 7. 1. Determinarea spectrofotometrică a coloranților organici

Datorită grupărilor cromogen – cromofore din structura lor, coloranții organici adsorb radiațiile electromagnetice din domeniul vizibil; prin urmare, nu mai este necesară efectuarea unei reacții de culoare cu un alt reactiv pentru a putea efectua determinarea (Bejan și colab., 2004).

Concentrația coloranților din soluțiile apoase rezultate după separarea celor două faze a fost determinată spectrofotometric, utilizând metoda curbei de etalonare.

Au fost măsurate volume exacte de filtrat care au fost diluate cu apă distilată în flacoane cotate de 25 mL și apoi s-a determinat absorbanta soluțiilor obținute cu ajutorul unui spectrofotometru digital JK-VS-721N; cuvă sticlă 1 cm, cca. 20°C, la lungimile de undă corespunzătoare fiecărui colorant (tabelul IV.11).

Trasarea curbelor de etalonare:

- în patru flacoane cotate de 25 mL s-au măsurat volume de soluție etalon de colorant, astfel încât concentrația colorantului din soluțiile obținute să fie cuprinsă în limitele de liniaritate ale metodei;

- flacoanele au fost completate până la semn cu apă distilată și apoi omogenizate;

- s-a măsurat absorbanta față de apa distilată pentru fiecare soluție, la lungimea de undă caracteristică fiecărui colorant;

- prin reprezentarea grafică a valorilor obținute au fost trasate curbele de etalonare (figura IV.6)

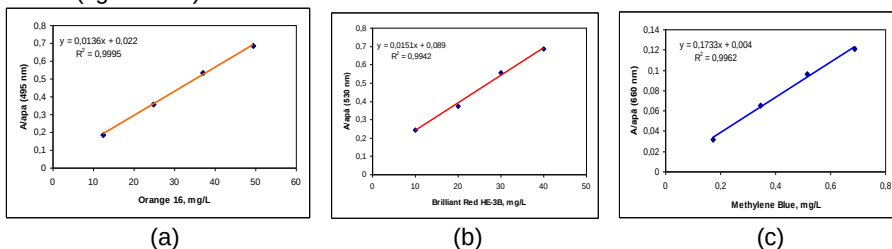


Figura IV.6. Curbe de etalonare pentru soluțiile coloranților studiați
(a) Orange 16; (b) Brilliant Red HE-3; (c) Methylene Blue

IV. 7. 2. Analiza în soluție a ionilor metalici

Pentru fiecare ion metalic studiat a fost aleasă o metodă de analiză spectrofotometrică corespunzătoare, care să asigure selectivitate și acuratețea determinărilor. Determinările s-au realizat cu ajutorul spectrofotometrului digital JK-VS-721N; cuvă sticlă 1 cm, 20°C.

Caracteristicile analitice ale metodei spectrofotometrice pentru ionii metalici analizați sunt prezentate în tabelul IV.12.

Determinarea spectrofotometrică a Pb (II)

Concentrația ionilor de Pb(II) din soluțiile apoase rezultate după separarea fazelor a fost determinată spectrofotometric, folosind o metodă spectrofotometrică care are la bază reacția dintre ionii de Pb(II) și PAR (4-(2-piridilazo)-resorcinol), în mediu bazic (pH = 10, tampon amoniacal), când se obține un complex stabil de culoare roșu-portocaliu, care prezintă un maxim de absorbție la 530 nm.

Trasarea curbei de etalonare:

- în patru flacoane cotate de 25 mL s-au măsurat volume de soluție etalon de Pb(II), de concentrație 32,46 mg/L, astfel încât concentrația de Pb(II) din soluțiile obținute să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei (tabelul IV.12);

- în fiecare flacon s-au adăugat câte 5,0 mL tampon amoniacal de pH = 10 și 1,0 mL soluție apoasă de PAR 0,05 %;

- flacoanele se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;

- se măsoară absorbanta pentru fiecare soluție, la 530 nm, față de proba martor, preparată astfel: într-un flacon de 25 mL se adaugă 5,0 mL soluție tampon amoniacal și 1,0 mL soluție apoasă PAR, după care se completează până la semn cu apă distilată; prin reprezentarea grafică a valorilor obținute se trasează curba de etalonare (figura IV.7.a).

Determinarea spectrofotometrică a Zn (II)

Xilenol oranj-ul este un reactiv organic care conține în molecula sa grupări iminodiacetice, capabile să formeze cu unii ionii de Zn^{2+} un complex de culoare roșie care poate fi investigat spectrofotometric, având un maxim de absorbție la 570 nm.

Alegerea xilenol oranj-ului pentru determinarea spectrofotometrică a Zn(II) din fazele sistemului de extracție este justificată prin faptul că reacția de culoare are loc în soluții apoase, iar metoda se caracterizează printr-o sensibilitate și precizie ridicată.

Trasarea curbei de etalonare:

- în patru flacoane cotate de 25 mL s-au măsurat volume de soluție etalon de Zn(II), de concentrație 34,65 mg/L, astfel încât concentrația de Zn(II) din soluțiile obținute să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei (tabelul IV.12.);

- în fiecare flacon s-au adăugat câte 5,0 mL soluție tampon pH = 6 (obținută prin amestecarea a 52,5 mL soluție CH_3COOH 1N cu 50 mL soluție NaOH 1N) și 1,5 mL soluție apoasă de xilenol oranj 10^{-3} M;

- flacoanele se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;

- se măsoară absorbanta pentru fiecare soluție, la 570 nm, față de apă distilată, iar prin reprezentarea grafică a valorilor obținute se trasează curba de etalonare (figura IV.7. b).

Determinarea spectrofotometrică a Cu (II)

Concentrația ionilor de Cu(II) din soluție după filtrare a fost determinată spectrofotometric folosind metoda cu acid rubeanic. Ionii de Cu(II) din soluții apoase

reacționează cu acidul rubeanic în mediu acid ($\text{pH} = 4.5 - 5.0$, tampon acetat) și formează un complex solubil în apă de culoare verde-măslinie, ce poate fi determinat spectrofotometric ($\lambda = 390 \text{ nm}$) prin metoda curbei de etalonare.

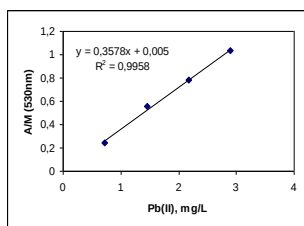
Trasarea curbei de etalonare

- în patru flacoane cotate de 25 mL s-au măsurat volume de soluție etalon de Cu(II) , de concentrație 63,55 mg/L, astfel încât concentrația de Cu(II) din soluțiile obținute să fie cuprinsă în domeniul de liniaritate al metodei (tabelul IV.12);

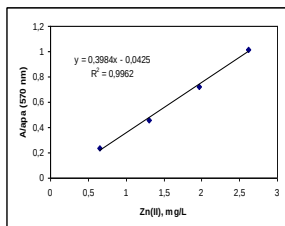
- în fiecare flacon s-au adăugat câte 5,0 mL soluție tampon $\text{pH} = 4,5 - 5$ ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) și 0,5 mL soluție alcoolică (etanolică) de acid rubeanic 1%;

- flacoanele se completează până la semn cu apă distilată și se omogenizează;

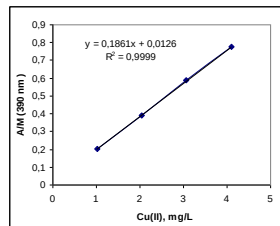
- se măsoară absorbanta pentru fiecare soluție, la 390 nm, față de proba martor preparată astfel: într-un flacon de 25 mL se adaugă 5,0 mL soluție tampon acetat și 0,5 mL soluție alcoolică de acid rubeanic, după care se completează până la semn cu apă distilată; prin reprezentarea grafică a valorilor obținute se trasează curba de etalonare (fig. IV. 7.c).



(a)



(b)



(c)

Figura IV.8. Curbe de etalonare:

(a) Pb(II) cu PAR; (b) Zn(II) cu xilenol oranj; (c) Cu(II) cu acid rubeanic;

Determinarea cantitativă a ionilor metalici din soluțiile apoase obținute după filtrare s-a realizat prin analiza unui volum exact măsurat din acestea, conform procedurii experimentale, iar valoarea concentrației pentru fiecare probă a fost calculată din ecuația de regresie a curbei de etalonare.

V. 8. Analiza fazelor solide

Fiecare material adsorbant separat prin filtrare după atingerea echilibrului de adsorbție a fost uscat în aer la temperatura camerei timp de 2-3 zile (pentru a se evapora excesul de apă fără a modifica umiditatea naturală a adsorbantului) și apoi utilizat pentru analizarea spectrelor IR, EDX (spectroscopie de raze X prin dispersie de energie) și pentru studii de microscopie electronică (scanning electroning microscopy – SEM).

Capitolul V

ADSORBȚIA COLORANȚILOR ORGANICI ȘI A IONILOR METALICI PE RUMEGUȘ

În țara noastră, exploatarea și prelucrarea lemnului este încă una din cele mai productive activități industriale, care au permis o dezvoltare accentuată a zonelor bogate în plantații forestiere (de ex. Bucovina, Maramureș, centrul Transilvaniei, etc.). În urma acestor activități de exploatare și prelucrare a lemnului sunt generate cantități impresionante de deșeuri lemnoase. Datele oficiale raportate de Ministerul Mediului, Apelor și Pădurilor (<http://www.mmediu.ro>) arată că în anul 2008 peste 1500 tone de rumeguș au fost raportate ca deșeuri din această ramură de activitate, ceea ce reprezintă aproximativ 22 % din totalul cantității de deșeuri lemnoase.

Ideea de a utiliza acest deșeu ca material adsorbant pentru reducerea poluării mediului, a prins contur abia la începutul anilor 80. Din păcate, majoritatea studiilor din literatură s-au concentrat pe caracterizarea performanțelor de adsorbție a rumegușului provenit dintr-un anumit tip de esență lemnoasă (rumeguș de fag, de stejar, de tei, de brad, etc.), fără a ține cont de faptul că în halele de prelucrare industrială a lemnului (acolo de unde rezultă cantități impresionante de rumeguș), materialul obținut este un amestec de astfel de esențe.

În acest capitol, s-a urmărit realizarea unei descrieri detaliate a procesului de adsorbție a unor specii poluante – Orange 16 (din clasa coloranților organici) și Zn(II) (din categoria ionilor metalici) pe rumeguș. Rumegușul utilizat ca adsorbent este un amestec de mai multe esențe lemnoase, care a fost obținut de la "Moldsilva" Suceava, unde este considerat un deșeu rezultat în urma prelucrării lemnului de conifere. Studiile experimentale au urmărit caracterizarea fizico-chimică a materialului utilizat ca adsorbent, efectul unor parametri experimentali (pH-ul soluției inițiale, doza de adsorbent, concentrația inițială a speciilor, timpul de contact dintre cele două faze și temperatura), în vederea stabilirii condițiilor optime, dar și modelarea cinetică și termodinamică a procesului de adsorbție, pentru fiecare caz în parte. O atenție deosebită a fost acordată studiului comparativ al performanțelor de adsorbție ale materialului rezultat în urma activării prin tratament termic (la 350 °C) față de materialul ners, ținând cont că valorificarea prin ardere a acestui deșeu reprezintă, încă, una din modalitățile cele mai avantajoase din punct de vedere economic.

V. 1. Caracterizarea fizico-chimică a rumegușului

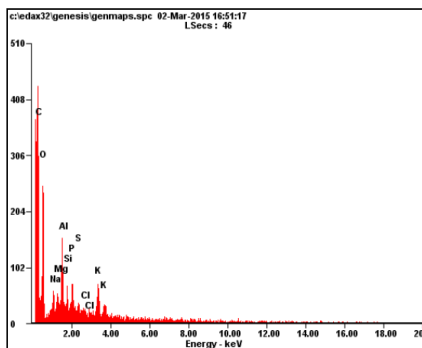
Din punct de vedere chimic, rumegușul este considerat un deșeu celulozic, în care componenții majoritari sunt celuloza și lignina, în cantități variabile, în funcție de natura esenței lemnoase din care provine. Mult mai important însă este faptul că, indiferent de concentrația lor, prezența celulozei și a ligninei în compoziția rumegușului, care au un număr mare de grupări funcționale (predominant hidroxilice, carbonilice și carboxilice), permit reținerea speciilor poluante din soluții apoase, predominant printr-un mecanism de schimb ionic (Shin și colab., 2007).

Pentru a verifica disponibilitatea acestui material de a interacționa cu speciile poluante din soluție apoasă, a fost determinată compoziția elementală a rumegușului și unele caracteristici fizico-chimice (tabelul V.1). Rezultatele obținute în urma analizei EDX (folosită pentru determinarea compoziției elementale – figura V.1a) au arătat că rumegușul conține în structura lui diferite elemente chimice (C, H, O, P, S) în cantități relativ mari, elemente care pot forma grupări funcționale. Mai mult, prezența unor ioni mobili (de ex. Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+) și a structurii poroase a rumegușului (figura V.1b), sunt încă un

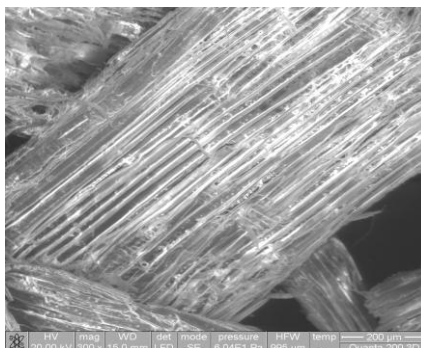
argument în favoarea utilizării acestui material pentru îndepărtarea speciilor poluante din soluții apoase. Prezența diferitelor grupări funcționale pe suprafața rumegușului, care reprezintă potențiale centre de legare a speciilor poluante, au fost evidențiate cu ajutorul spectrelor IR, înregistrate pentru materialul uscat (figura V.2). Identificarea benzilor de absorbție din spectrul IR s-a realizat cu ajutorul tabelelor de corelație existente în literatură (Dean, 1995).

Tabelul V.1. Compoziția elementală și unele caracteristici fizico-chimice ale rumegușului utilizat ca adsorbent în studiile experimentale (Nacu și colab., 2015a)

	Valoare obținută		Valoare obținută
<i>Carbon total</i>	53,28 % (w/w)	<i>Magneziu</i>	0,86 % (w/w)
<i>Hidrogen total</i>	4,57 % (w/w)	<i>Aluminiu</i>	2,96 % (w/w)
<i>Oxigen total</i>	37,70 % (w/w)	<i>Sodiu</i>	1,69 % (w/w)
<i>Sulf total</i>	0,33 % (w/w)	<i>pH (în apă)</i>	4,50-4,72
<i>Fosfor total</i>	1,14% (w/w)	<i>Reziduu după ardere</i>	10,62 % (w/w)



(a)



(b)

Figura V.1. Spectrul EDX (a) și imaginea SEM (b) a rumegușului utilizat ca adsorbent (Nacu și colab., 2015a)

În acest fel s-a putut observa că în spectrul IR al rumegușului există mai multe tipuri de grupări funcționale, cele mai importante dintre acestea fiind: grupările hidroxil alifatic și aromatic (benzile de la 3425 și 1159 cm^{-1}), radicalii alifatici (2920 cm^{-1}), grupările carboxil (1734 cm^{-1}), grupările carbonil și grupările eterice (1647 cm^{-1}), radicalii aromatici cu structură ramificată ($1510 - 1427\text{ cm}^{-1}$), grupările C–O din compuși organici carboxilici, derivați funcționali ai acestora sau inelele siringil ($1159 - 1033\text{ cm}^{-1}$) (Pistorius și colab., 2009; Murdock și Wetzel, 2009).

În consecință, în anumite condiții experimentale, multe dintre aceste grupări funcționale pot ioniza și vor permite formarea unor centre de legare active, ceea ce sugerează posibilitatea utilizării rumegușului în procesele de reducere a poluării mediului.

În timpul procesului de adsorbție, multe dintre grupările funcționale prezente în structura rumegușului pot interacționa cu speciile poluante (coloranți organici sau ioni metalici) din soluții apoase, ceea ce ne permite să spunem că acest material se comportă ca un substrat chimic și va putea reține speciile poluante din soluție prin interacții chimice specifice.

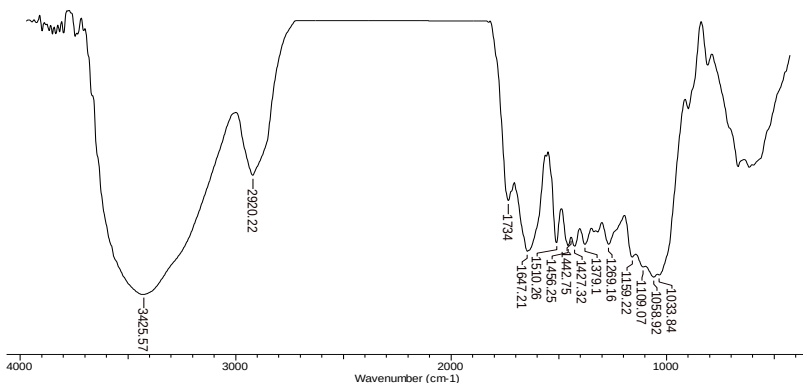


Figura V.2. Spectrul IR al rumegușului utilizat ca adsorbent în studiile experimentale

V. 2. Influența parametrilor experimentali asupra procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 și a Zn(II) pe rumeguș

Îndepărtarea coloranților organici și a ionilor metalici din soluții apoase prin adsorbție are loc cu eficiență ridicată numai în anumite condiții experimentale, bine precizate. Din această cauză, punctul de plecare în caracterizarea performanțelor adsorbitive ale unui material dat, îl reprezintă studiul influenței celor mai importanți parametri experimentali (cum sunt: pH-ul soluției inițiale, doza de adsorbent, concentrația inițială a speciei poluante, timpul de contact dintre cele două faze și temperatura) asupra procesului de adsorbție. Rezultatele experimentale obținute în urma acestor studii oferă o imagine completă asupra procesului de adsorbție și permite stabilirea condițiilor optime pentru care eficiența procesului de adsorbție este maximă.

V. 2. 1. Influența pH-ului soluției inițiale

Studiile din literatură (Bailey și colab., 1999; Farooq și colab., 2010; Montazer-Rahmati și colab., 2011) au arătat că majoritatea materialelor adsorbante din categoria "low-cost", din care face parte și rumegușul, se comportă ca adsorbanți eficienți într-un interval destul de îngust de pH. Acest lucru este determinat de faptul că pH-ul soluției inițiale nu influențează numai speciația și solubilitatea speciilor poluante (fie ele ioni metalici sau coloranți organici), ci și gradul de disociere al grupărilor funcționale de pe suprafața adsorbentului, considerate centre de adsorbție (Ho și McKay, 1999; Marques și colab., 2000; Gao și Wang, 2007).

Așa cum am văzut în paragraful anterior, rumegușul conține în structura lui grăupări funcționale diferite, ca de exemplu: $-OH$, $-C=O$, $-COOH$, $-C-O-C-$, etc., care odată cu schimbarea pH-ului soluției inițiale își schimbă semnificativ gradul de disociere și sarcina electrică. Astfel, în mediu puternic acid, majoritatea grăupărilor funcționale sunt protonate și se comportă ca specii încărcate pozitiv (Gardea-Torresdey și colab., 1990). Deprotonarea acestor grăupări funcționale are loc odată cu creșterea pH-ului, când devin încărcate negativ și pot lega specii poluante încărcate pozitiv, din soluția apoasă. Pe de altă parte, anumite grăupări funcționale, cum sunt cele amino, conțin perechi de electroni neparticipanți și pot forma cu speciile poluante din soluție legături coordinative. Formarea unor astfel de legături depinde semnificativ de valoarea pH-ului soluției inițiale și are loc la o anumită valoare a acestuia (Farooq și colab., 2010).

Speciația și solubilitatea speciilor poluante (coloranți organici sau ioni metalici) este la rândul ei influențată de pH-ul soluției inițiale. În mediu acid, majoritatea acestor specii sunt încărcate pozitiv și sunt atrase de sarcinile negative ale grupărilor funcționale de pe suprafața adsorbentului. Odată cu creșterea pH-ului, crește și concentrația ionilor hidroxil din soluție, ceea ce poate determina schimbarea formei de speciație a poluanților. De exemplu, atunci când pH-ul soluției inițiale este mai mare decât 8,0, majoritatea ionilor metalici din soluție precipită sub formă de hidroxizi, iar procesul de adsorbție este fie stopat, fie implică un mecanism total diferit.

Ținând cont de aceste observații, în studiile experimentale prezentate în acest capitol, pH-ul inițial al soluției a fost variat de la 1,0 la 6,0, deoarece în acest domeniu de pH:

- zincul există predominant ca ioni divalenți liberi (Zn^{2+}), în timp ce colorantul Orange 16 este încărcat negativ;
- gradul de ionizare al grupărilor funcționale de pe suprafața rumegușului variază semnificativ.

Eficiența procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 și a Zn(II) în funcție de pH-ul soluției inițiale este prezentată în figura V.3. Rezultatele obținute arată că adsorbția ambelor specii poluante (ioni de Zn(II) și colorant Orange 16) pe rumeguș depinde semnificativ de pH-ul soluției inițiale.

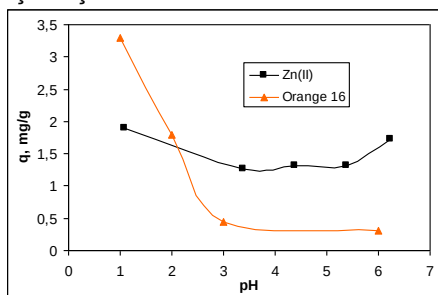


Figura V.3. Influența pH-ului soluției inițiale asupra adsorbției Zn(II) și a colorantului Orange 16 pe rumeguș (8 g rumeguș/L; 24 ore timp de contact; 20 °C)

În cazul colorantului Orange 16, care este un colorant anionic, creșterea pH-ului duce firesc la scăderea eficienței procesului de adsorbție. Aceasta deoarece în mediu puternic acid, grupările funcționale de pe suprafața rumegușului sunt protonate, și sunt disponibile pentru interacții electrostatice cu moleculele de colorant. Odată cu creșterea pH-ului, are loc deprotonarea și chiar disocierea acestor grupări funcționale, și în consecință cantitatea de colorant reținut scade semnificativ, în principal datorită repulsiilor electrostatice ce apar (Șuteu și colab., 2009a).

În cazul ionilor de Zn(II) , variația eficienței procesului de adsorbție are o comportare atipică. Rezultatele experimentale prezentate în figura V.3 arată că valori semnificative ale cantității de ion metallic reținut pe unitatea de masă de rumeguș se obțin atât la pH = 1,09 ($q = 1,89 \text{ mg/g}$), cât și la pH = 6,23 ($q = 1,73 \text{ mg/g}$), ceea ce sugerează existența a două tipuri de interacțiuni în mecanismul de adsorbție a Zn(II) pe acest material (Nacu și colab., 2015a).

Astfel, la pH = 6,23 reținerea ionilor de Zn(II) este determinată în principal de existența grupărilor funcționale disociate pe suprafața rumegușului, care favorizează interacțiunile electrostatice de tip schimb ionic (între ionii metalici încărcăți pozitiv și grupările funcționale disociate încărcate cu sarcini negative). Obținerea maximului de adsorbție în domeniu slab acid – neutru (pH = 4,0 – 6,5) este o comportare frecvent întâlnită și a fost semnalată în literatura de specialitate pentru majoritatea materialelor low-

cost utilizate pentru îndepărtarea ionilor de Zn(II) (tabelul V.2).

Tabelul V.2. Valorile optime de pH prezentate în literatura de specialitate pentru adsorbția Zn(II) pe diferite materiale low-cost

Material adsorbant	pH optim	Bibliografie
<i>Nămol activ</i>	5,33	Luo și colab., 2006
<i>Frunze de palmier</i>	5,50	Al-Rub, 2006
<i>Frunze de salcâm</i>	6,00	King și colab., 2008
<i>Alge verzi</i>	5,00	Pasavant și colab., 2006
<i>Coji de porumb</i>	7,50	Igwe și Abia, 2007
<i>Tărâțe de orez</i>	5,00	Wang și colab., 2006
<i>Lignina</i>	5,50	Guo și colab., 2008

În mediu puternic acid (pH = 1,09), eficiența ridicată a procesului de adsorbție poate fi datorată:

(i) fie, unor interacțiuni electrostatice, iar în acest caz zincul trebuie să fie în soluție sub forma unei specii complexe încărcate cu sarcină negativă (ZnX_4^{2-}), care poate interacționa cu grupările funcționale protonate (încărcate pozitiv) de pe suprafața adsorbentului,

(ii) fie, reținerea Zn(II) are loc prin intermediul legăturilor de hidrogen, care se formează între ionii metalici hidratați și grupările amino protonate, de pe suprafața rumegușului (Nacu și colab., 2015a).

Pentru a verifica prima ipoteză, au fost efectuate studii experimentale suplimentare, în care HNO_3 folosit pentru a obține valoarea de pH 1,09 a fost înlocuit cu HCl. În aceste condiții în soluția apoasă, Zn(II) se găsește predominant sub formă de tetracloro-complex (ZnCl_4^{2-}), în care cele două sarcini negative pot fi implicate în interacțiuni electrostatice cu grupările funcționale protonate. Rezultatele obținute (figura V.4) arată că reținerea acestui complex anionic al zincului este mai redusă, decât în cazul ionilor de Zn(II) hidratați, ceea ce ne permite să spunem că nu acest tip de interacțiuni electrostatice sunt importante în procesul de adsorbție, în aceste condiții.

Cel mai probabil, eficiența ridicată a procesului de adsorbție în mediu puternic acid (pH = 1,09) este datorată formării unor legături de hidrogen, între oxigenul moleculelor de apă care hidratează ionul metalic și grupările amino protonate. Schematic, formarea unor astfel de legături de hidrogen este ilustrată în figura V.5.

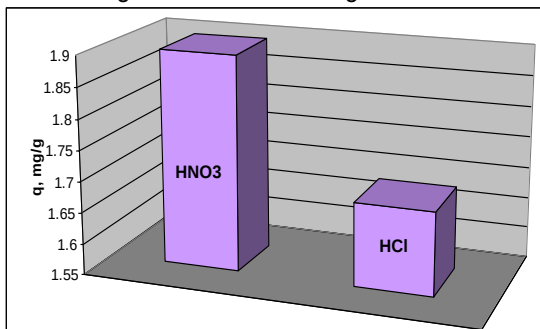


Figura V.4. Valorile comparative ale capacităților de adsorbție a Zn(II) pe rumeguș, obținute la pH = 1,09 în mediu de HNO_3 și respectiv HCl

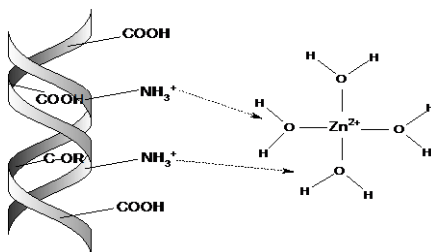


Figura. V.5. Reprezentarea schematică a legăturilor de hidrogen formate la reținerea Zn(II) pe rumeguș

Plecând de la aceste observații, s-a stabilit că pentru reținerea colorantului Orange 16 pH-ul optim este 1,09, în timp ce în cazul adsorbției ionilor de Zn(II) pe rumeguș valorile de pH considerate optime sunt 1,09 și 6,23. Aceste valori au fost menținute constante în toate celelalte studii experimentale.

V. 2. 2. Influența dozei de adsorbent

Doza de adsorbent este un alt parametru experimental care poate influența semnificativ procesul de adsorbție și caracterizează potențialul adsorbant al unui material dat, prin intermediul centrilor de legare disponibili pentru îndepărtarea unei specii poluante, la o concentrație dată (Montazer-Rahmati și colab., 2011). Prin urmare, pentru a optimiza condițiile experimentale ale unui proces de adsorbție pe un adsorbent dat, este necesar să se stabilească doza optimă de adsorbent, iar acest lucru poate fi avantajos și din punct de vedere economic. Rezultatele experimentale obținute în urma studiului influenței dozei de rumeguș asupra eficienței adsorbției colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase, sunt prezentate în figura V.6.

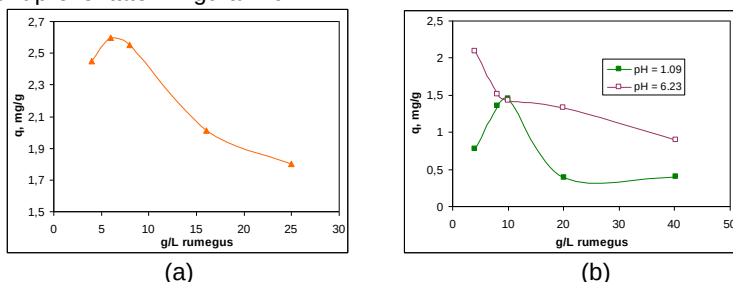


Figura V.6. Influența dozei de adsorbent asupra eficienței procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 ($c_0 = 74,10$ mg/L) – (a) și a ionilor de Zn(II) ($c_0 = 65,39$ mg/L) – (b) pe rumeguș, la valorile optime de pH (24 ore timp de contact; 20 °C)

Se poate observa că odată cu creșterea dozei de adsorbent de la 4 la 25 g/L, în cazul lui Orange 16, cantitatea de colorant reținută prezintă un maxim corespunzător valorii de 8 g rumeguș/L, după care scade de la 2,60 la 1,71 mg/g. În cazul ionilor de Zn(II), variația dozei de rumeguș în domeniul 4 – 40 g/L determină scăderea cantității de ion metalic reținut de la 2,08 la 0,89 mg/g atunci când pH-ul inițial al soluției este 6,0, în timp ce în mediu puternic acid (pH = 1,09), valorile lui q cresc odată cu creșterea dozei de adsorbent în intervalul 4 – 10 g rumeguș/L, după care scad.

Această variație a valorilor lui q odată cu creșterea dozei de adsorbent poate fi explicată astfel: odată cu creșterea dozei de adsorbent crește și numărul centrilor activi (grupări funcționale superficiale), prin urmare crește cantitatea de ion metalic și colorant

reținute din soluția apoasă (domeniul concentrațiilor mici de adsorbent), până la atingerea unei valori maxime. Creșterea în continuare a dozei de adsorbent nu mai are același efect, datorită fenomenului de aglomerare a particulelor de rumeguș, care poate duce la blocarea (cel puțin parțială) a grupărilor funcționale superficiale și, în consecință, valorile lui q scad. Acest fenomen de aglomerare poate fi observat cel mai ușor în cazul reținerii $Zn(II)$ la $pH = 6,23$, când datorită gradului ridicat de disociere a grupărilor de pe suprafața rumegușului, apar legături fizice între particulele de adsorbent încă de la valori mici ale concentrației acestuia, ceea ce duce la scăderea valorilor lui q , pe întreg domeniul studiat (vezi figura V.6.b).

Analizând variația valorilor lui q obținute în aceste experimente, s-a stabilit că o doză de adsorbent de 8,0 g/L, poate fi considerată optimă pentru îndepărtarea colorantului Orange 16 și respectiv a ionilor de $Zn(II)$ din soluții apoase, și această valoare a fost utilizată în toate celelalte experimente.

V. 2. 3. Influența concentrației inițiale a speciei poluante

Capacitatea de adsorbție a rumegușului în funcție de concentrația inițială a colorantului Orange 16 și respectiv a ionilor de $Zn(II)$, a fost studiată într-un domeniu de concentrație cuprins între 24,7 și 197 mg/L în cazul colorantului Orange 16 și respectiv între 5,23 și 78,48 mg/L în cazul ionilor de $Zn(II)$, la valorile optime ale pH -ului soluției inițiale și a dozei de adsorbent. Efectul concentrației inițiale a acestor specii asupra eficienței procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 și a ionilor de $Zn(II)$ pe rumeguș este prezentat în figura V.7.

Rezultatele experimentale arată că odată cu creșterea concentrației speciilor poluante în domeniul de concentrație studiat are loc scăderea procentului de reținere (R , %) de la 55 % la 30 % în cazul colorantului Orange 16, și respectiv de la 68% la 11 % în cazul ionilor de $Zn(II)$ (Șuteu și colab., 2009a; Nacu și colab., 2015a).

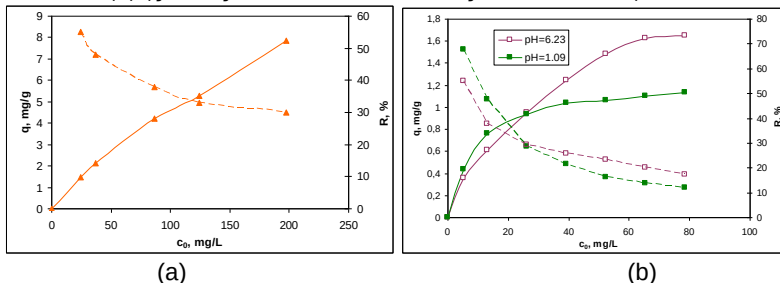


Figura V.7. Influența concentrației inițiale a colorantului Orange 16 (a) și a ionilor de $Zn(II)$ (b) asupra eficienței adsorbției lor pe rumeguș, în condițiile experimentale optime

Această variație a procentului de reținere este determinată, în principal, de creșterea raportului dintre numărul de ioni (de colorant organic sau metalici) din soluția apoasă și numărul limitat de centri activi disponibili de pe suprafața materialului adsorbant (Febrianto și colab., 2009). Când în soluția apoasă concentrația speciei poluante este mare, majoritatea grupărilor funcționale ale adsorbentului sunt deja ocupate, și în consecință difuzia acestora spre grupările funcționale ne-reacționate (libere), care se găsesc în interiorul particulelor de sorbent, este îngreunată.

Prin urmare, se poate spune că în reținerea colorantului Orange 16 și a ionilor de $Zn(II)$ prin adsorbție pe rumeguș sunt implicate, în principal, grupările funcționale de pe suprafața materialului adsorbant, iar interacțiile dintre speciile poluante și grupările funcționale sunt cel mai probabil de tip atracție electrostatică.

Realizarea procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluție apoasă pe rumeguș, predominant prin interacțiuni de atracție electrostatică, are următoarele consecințe, verificabile experimental:

- procentele de reținere au valori modeste pentru ambele specii poluante studiate (mai mici de 70 %) – acest lucru este datorat faptului că procesul de adsorbție este neselectiv, prin urmare ionii (organici sau anorganici) ajunși în apropierea grupărilor funcționale ale adsorbentului, tind să interacționeze cu centrul activi care au disponibilitatea spațială cea mai mare. Odată ocupate grupările funcționale disponibile de pe suprafață, acestea creează împiedicări sterice care limitează pătrunderea altor ioni din soluție spre grupări funcționale rămase libere. Din punct de vedere aplicativ, aceste rezultate arată că reducerea concentrației de colorant Orange 16 sau de ioni de Zn(II) sub valoarea maximă admisă de legislația în vigoare nu se poate realiza într-o singură etapă, ci sunt necesare mai multe etape de adsorbție succesive, în fiecare fiind folosite probe diferite de rumeguș.

- în cazul adsorbției ionilor de Zn(II), eficiența procesului de reținere este mai ridicată la pH = 1,09, decât la pH = 6,23, dar numai în domeniul concentrațiilor mici (< 25 mg/L), unde predomină formarea legăturilor de hidrogen, între electronii neparticipanți ai oxigenului moleculelor de apă care hidratează ionul metalic, și grupările încărcate pozitiv de pe suprafața rumegușului (vezi paragraful V.2.1).

- în spectrele IR ale rumegușului, înregistrate înainte și după reținerea speciilor poluante, nu apar schimbări semnificative ale poziției maximelor de absorbție, sau alte benzi de absorbție noi.

Pentru exemplificare, în figura V. 8 sunt prezentate spectrele IR obținute pentru rumeguș înainte și după reținerea ionilor de Zn(II). Din spectrele ilustrate în figura V.8 se poate observa că după reținerea ionilor de Zn(II) nu apar benzi suplimentare în spectrele IR (spectrele 2 și 3); prin urmare, în urma procesului de adsorbție nu se formează legături covalente noi. Singura diferență care apare este schimbarea numerelor de undă ale benzilor de absorbție corespunzătoare grupărilor hidroxil și carboxil, ceea ce sugerează că cel mai probabil aceste tipuri de grupări funcționale sunt implicate în interacțiile de atracție electrostatică cu ionii de Zn(II) din soluție apoasă (Nacu și colab., 2015a).

Din păcate, cele mai bune performanțe de adsorbție a rumegușului pentru speciile poluante considerate (colorant Orange 16 și ioni de Zn(II)), se obțin la concentrații ale acestora mai mici de 10 mg/L, ceea ce este inefficient din punct de vedere al utilizării acestui material în procesele de tratare a apelor uzate industriale. Din această cauză, pentru a crește eficiența procesului de adsorbție este necesară activarea acestui material, activare care în acest studiu s-a realizat prin ardere parțială.

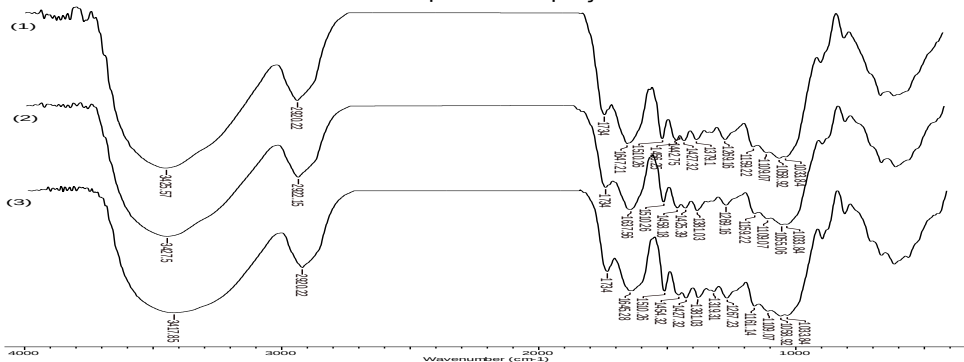


Figura V.8. Spectrele IR obținute pentru rumeguș înainte (1) și după reținerea ionilor de Zn(II) la pH = 1,09 (2) și respectiv la pH = 6,23 (3)

V. 2. 4. Influența timpului de contact

Tempul de contact dintre cele două faze, necesar pentru atingerea stării de echilibru, este un alt parametru important al procesului de adsorbție care trebuie optimizat. Rezultatele experimentale obținute la studiul influenței timpului de contact dintre rumeguș și soluția apoasă ce conține Orange 16 sau ionii de Zn(II), de concentrație dată, asupra eficienței reținerii acestora, în condițiile experimentale considerate optime, sunt prezentate în figura V.9.

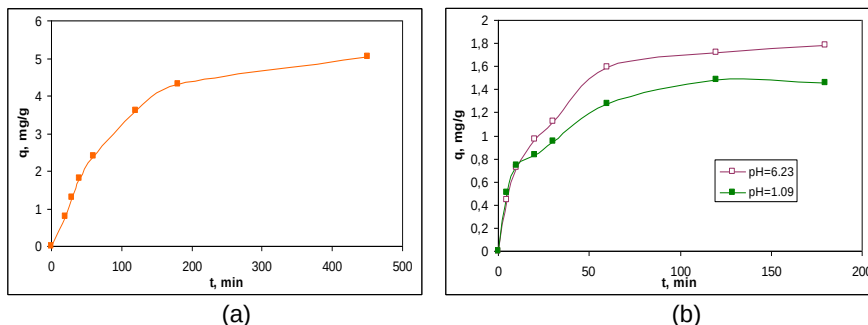


Figura V.9. Influența timpului de contact asupra reținerii colorantului Orange 16 (a) și a ionilor de Zn(II) (b) pe rumeguș, în condițiile experimentale optime ((a): $c_0 = 86,45$ mg colorant/L; (b): $c_0 = 16,16$ mg Zn(II)/L) (Șuteu și colab., 2009a; Nacu și colab., 2015a)

Se poate observa din figura V.9 că odată cu creșterea timpului de contact dintre cele două faze ale sistemului de adsorbție, crește și cantitatea de colorant, respectiv de ioni de Zn(II) reținută pe unitatea de masă de adsorbent (q , mg/g). Această creștere este mai pronunțată în etapa inițială, care diferă ca durată în funcție de natura speciei poluante. Astfel, în cazul colorantului Orange 16, această etapă inițială durează până la 200 min, iar cantitatea de colorant reținut este de 4,5 mg/g, în timp ce în cazul ionilor de Zn(II), etapa inițială durează până la 60 min, iar cantitatea de Zn(II) reținută variază de la 1,27 până la 1,59 mg/g, în funcție de valoarea pH-ului inițial. După această etapă inițială, procesul de adsorbție devine mult mai lent, iar valorile lui q cresc doar cu 18 % în cazul colorantului Orange 16, și respectiv cu 12 % în cazul ionilor de Zn(II), până la sfârșitul experimentelor.

Plecând de la aceste observații, se poate considera că o valoare a timpului de contact de 240 min este suficientă pentru atingerea stării de echilibru în cazul colorantului Orange 16, în timp ce pentru reținerea ionilor de Zn(II) timpul de contact necesar poate fi redus până la 100 min.

V. 2. 5. Influența temperaturii

Influența temperaturii asupra procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) pe rumeguș a fost studiată la trei valori diferite de temperatură, cuprinse în intervalul 2 – 45 °C în cazul colorantului Orange 16, și între 10 – 55,5 °C, în cazul ionilor de Zn(II), la valori diferite ale concentrației acestora în soluție. În cadrul acestor studii, separarea celor două faze s-a realizat după 4 ore în cazul colorantului Orange 16, și respectiv după 3 ore în cazul ionilor de Zn(II), timp suficient pentru atingerea echilibrului de adsorbție, iar valorile lui q obținute experimental sunt prezentate în tabelul V.3.

Rezultatele obținute arată că în cazul utilizării rumegușului pentru reținerea colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase, temperatura influențează destul de puțin eficiența procesului de adsorbție. Astfel, pentru o concentrație inițială de 24,70 mg Orange 16/L, creșterea temperaturii cu 43 °C determină o creștere a capacității de adsorbție de doar 1,09 mg/g, în timp ce pentru o concentrație a Zn(II) de 26,16 mg/L,

creșterea temperaturii cu 45,5 °C duce la o creștere a valorilor lui q de numai 0,05 mg/g la pH = 1,09, și respectiv de 0,12 mg/g, la pH = 6,23.

Aceste valori sugerează că pentru reținerea colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) prin adsorbție pe rumeguș, nu este neapărat indicată creșterea temperaturii, deoarece creșterea costului pentru obținerea temperaturilor ridicate nu este acoperită de creșterea eficienței procesului de adsorbție. În aceste condiții, procesul de adsorbție poate fi realizat la temperatura mediului ambiant, iar acest lucru este mai avantajos din punct de vedere economic.

Tabelul V.3. Influența temperaturii asupra adsorbției colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) pe rumeguș (Șuteu și colab., 2009a; Nacu și colab., 2015a)

Specia poluantă	Temperatura, °C	pH	c₀, mg/L	q, mg/g
Orange 16	2	1,00	24,70	1,35
		1,00	86,45	3,19
	20	1,00	24,70	1,56
		1,00	86,45	3,55
	45	1,00	24,70	2,44
		1,00	86,45	6,99
Zn(II)	10	1,09	26,16	1,26
			78,47	1,61
		6,23	26,16	1,29
			78,47	2,09
	20	1,09	26,16	1,36
			78,47	1,94
		6,23	26,16	1,31
			78,47	2,24
	55,5	1,09	26,16	1,41
			78,47	2,01
		6,23	26,16	1,41
			78,47	2,26

Cu toate acestea, creșterea temperaturii determină o creștere a cantității de specie poluantă reținută pe rumeguș, iar acest efect este cu atât mai pronunțat cu cât concentrația speciei poluante din soluție este mai mare. O astfel de variație sugerează natura endotermă a procesul de adsorbție a speciilor poluante menționate pe rumeguș.

V. 3. Modelarea izotermelor de adsorbție

O atenție deosebită, atât din punct de vedere teoretic, cât și economic, o reprezintă modelarea datelor de echilibru obținute experimental, în scopul de a evalua capacitatea de adsorbție a unui material dat, în condiții experimentale bine precizate, care permite obținerea unor informații deosebit de utile ce pot fi apoi utilizate pentru proiectarea unui sistem de tratare a apelor uzate industriale, la scară largă. Studiile din literatură (Febrianto și colab., 2009; Rangabhashiyam și colab., 2014) au evidențiat faptul că cu cât apa uzată are o compoziție mai complexă, cu atât sistemele de adsorbție utilizate pentru tratarea ei trebuie să fie descrise și selectate cu o acuratețe mai mare.

Punctul de plecare în modelarea echilibrelor de adsorbție îl reprezintă izotermele de adsorbție obținute experimental, care apoi sunt analizate cu ajutorul modelelor matematice. Este bine cunoscut faptul că izotermele de adsorbție se obțin reprezentând grafic valorile lui q (mg/g) în funcție de valorile concentrației de echilibru a solutului din soluția apoasă (c, mg/L), și reprezintă practic distribuția moleculelor / ionilor de solut între cele două faze ale sistemului de adsorbție (Gardea-Torresdey și colab., 1990). În urma

unei astfel de analize se obțin valori ale parametrilor caracteristici pentru fiecare model în parte, cu ajutorul cărora se poate face o evaluare cantitativă a eficienței procesului de adsorbție studiat.

În acest paragraf, pentru modelare au fost folosite izotermele de adsorbție obținute experimental în cazul reținerii ionilor de $Zn(II)$ pe rumeguș, la cele două valori ale pH-ului soluției inițiale (1,09 și 6,23) (figura V.10), iar modelele matematice utilizate au fost modelele Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich (Chong și Volesky, 1995). Ecuatiile matematice ale celor două modele, cât și formele liniarizate ale acestora, utilizate pentru calculul parametrilor caracteristici, au fost prezentate detaliat în capitolul IV.

Se poate observa din figura V.10 că izotermele obținute experimental pentru adsorbția ionilor de $Zn(II)$ pe rumeguș sunt neliniare pentru domeniul de concentrație studiat și pot fi delimitate două regiuni. În prima regiune, corespunzătoare concentrațiilor mici de $Zn(II)$ (0 – 30 mg/L), variația temperaturii de la 10 la 55,5 °C influențează foarte puțin eficiența procesului de adsorbție pentru sistemele în care pH-ul soluției inițiale este 1,09 (figura V.10.a) și practic deloc în cazul sistemelor în care pH-ul soluției inițiale are valoarea 6,23 (figura V.10.b). Creșterea concentrației ionilor de $Zn(II)$ peste valoarea de 30 mg/L, face ca efectul temperaturii să fie mult mai evident pentru ambele valori de pH studiate.

Trebuie menționat faptul că alături de izotermele de adsorbție obținute în cazul reținerii ionilor de $Zn(II)$ pe rumeguș este una tipică, menționată în literatura de specialitate pentru adsorbția majorității ionilor metalici pe rumeguș sau pe alte materiale adsorbante (Donmez și colab., 1999; Demirbas, 2008; Abdolali și colab. 2014). Mult mai important este faptul că aceste izoterme de adsorbție confirmă faptul că reținerea ionilor de $Zn(II)$ pe rumeguș este un proces endoterm, și că pe întreg domeniul de concentrație studiat, creșterea temperaturii nu influențează semnificativ eficiența acestui proces. Prin urmare, pentru modelarea izotermelor de adsorbție pot fi folosite: modelul Langmuir – care descrie adsorbția în mono-strat și pe suprafețe omogene; modelul Freundlich – care consideră că procesul de adsorbție are loc pe suprafețe relativ neomogene și în mai multe straturi și modelul Dubinin-Radushkevich – care oferă informații despre natura (chimică sau fizică) a procesului de adsorbție, în condiții experimentale date (Chong și Volesky, 1995; Febrianto și colab., 2009). Alegerea modelului cel mai adecvat se va face pe baza valorii coeficienților de corelație obținuți pentru fiecare model în parte.

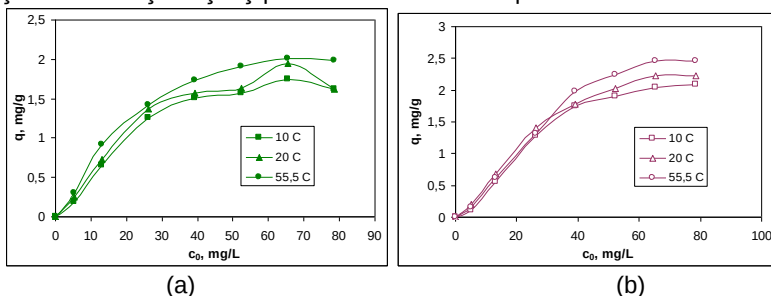
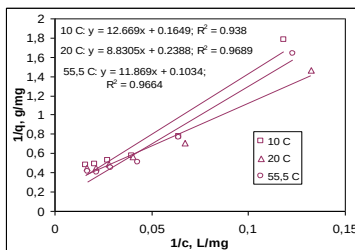
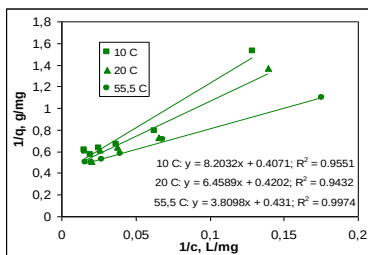


Figura V.10. Izotermele obținute experimental pentru adsorbția $Zn(II)$ pe rumeguș, la (a) pH = 1,09, și (b) pH = 6,23

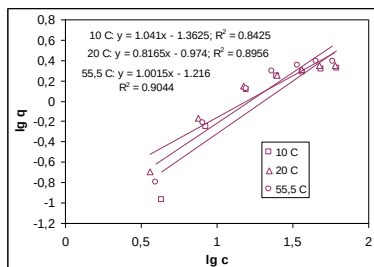
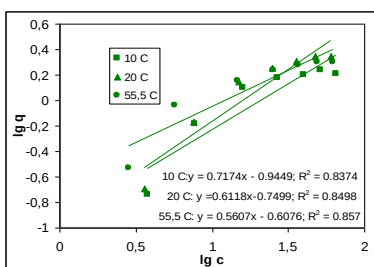
În figurile V.11 – V.13 sunt prezentate formele liniare ale modelelor Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich, obținute pentru adsorbția ionilor de $Zn(II)$ pe rumeguș, la cele două valori ale pH-ului soluției inițiale considerate optime, pentru fiecare valoare de temperatură în parte. Valorile parametrilor caracteristici pentru cele două modele, calculate din ecuațiile de regresie, și valorile coeficienților de corelație pentru fiecare caz în parte sunt sistematizate în tabelul V.4.



(a)

(b)

Figura V.11. Reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru adsorbția ionilor de Zn(II) din soluție apoasă pe rumeguș la pH = 1,09 (a) și la pH = 6,23 (b) (Nacu și colab., 2015a)

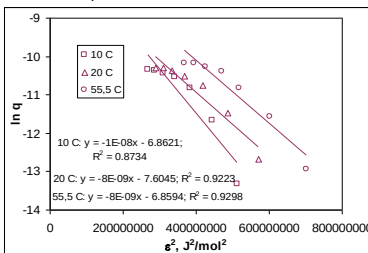
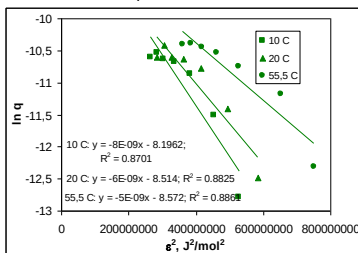


(a)

(b)

Figura V.12. Reprezentarea liniară a modelului Freundlich pentru adsorbția ionilor de Zn(II) din soluție apoasă pe rumeguș la pH = 1,09 (a) și la pH = 6,23 (b), (Nacu și colab., 2015a)

Comparând valorile coeficienților de corelație obținuți pentru fiecare model în parte, pentru fiecare valoare de temperatură studiată, atât la pH 1,09 cât și la pH 6,23, se poate spune că procesul de adsorbție a ionilor de Zn(II) din soluție apoasă pe rumeguș este descris cel mai fidel de modelul Langmuir ($R^2 > 0.94$), în cazul modelelor Freundlich și Dubinin-Radushkevich, valorile acestora fiind mai mici, în toate cazurile.



(a)

(b)

Figura V.13. Reprezentarea liniară a modelului Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de Zn(II) din soluție apoasă pe rumeguș la pH = 1,09 (a) și la pH = 6,23 (b), (Nacu și colab., 2015a)

În consecință, suprafața rumegușului poate fi considerată ca fiind omogenă, iar procesul de adsorbție a ionilor de Zn(II) are loc până la formarea unui monostrat care acoperă suprafața particulei de adsorbant. Capacitatea maximă de adsorbție, calculată din modelul Langmuir, crește odată cu creșterea temperaturii, la pH = 6,23, în timp ce la pH =

1,09 această variație este inversă. De asemenea, valorile obținute pentru acest parametru sunt mai mari la pH = 6,23, decât la pH = 1,09. În cazul constantei Langmuir (K_L) – care este o constantă corelată cu energia procesului de adsorbție, creșterea temperaturii determină creșterea valorilor obținute, atât la pH = 1,09 cât și la pH = 6,23. Toate aceste observații susțin ipotezele prezentate anterior, conform cărora reținerea ionilor de Zn(II) pe rumeguș are loc prin interacții diferite, în funcție de valoarea pH-ului inițial al soluției.

Tabelul V.4. Parametrii caracteristici ai modelelor Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich, obținuți pentru adsorbția ionilor de Zn(II) din soluții apoase pe rumeguș (Nacu și colab., 2015a)

Modelul Langmuir						
t, °C	pH = 1,09			pH = 6,23		
	R^2	$q_{\max}$, mg/g	K_L , g/L	R^2	$q_{\max}$, mg/g	K_L , g/L
10	0,9551	2,4564	0,0496	0,9380	6,0643	0,0131
20	0,9432	2,3798	0,0651	0,9689	7,2046	0,0157
55,5	0,9974	2,3202	0,1131	0,9664	9,6712	0,0187
Modelul Freundlich						
t, °C	pH = 1,09			pH = 6,23		
	R^2	1/n	K_F	R^2	1/n	K_F
10	0,8374	0,7174	0,3887	0,8425	1,041	0,2560
20	0,8498	0,6118	0,4724	0,8956	0,8165	0,3776
55,5	0,8570	0,5607	0,5446	0,9044	1,0015	0,2964
Modelul Dubinin-Radushkevich						
t, °C	pH = 1,09			pH = 6,23		
	R^2	q^D , mg/g	E, kJ/mol	R^2	q^D , mg/g	E, kJ/mol
10	0,8701	18,0224	7,0712	0,8734	38,4236	7,9057
20	0,8825	13,1158	7,9057	0,9223	32,5676	9,1287
55,5	0,8860	12,3767	7,9458	0,9298	28,6086	10,0081

Spre deosebire de modelul Langmuir, modelul Freundlich poate fi folosit pentru interpretarea proceselor de adsorbție ce au loc pe suprafețe eterogene sau alcătuite din grupări funcționale cu afinități diferite pentru un ion metalic dat (Ho și colab., 2002; Rangabhashiyam și colab., 2014). Așa cum se poate observa din tabelul V. 4, valorile coeficienților de corelație (R^2) obținute în cazul modelului Freundlich sunt mai mici decât cele obținute în cazul modelului Langmuir, ceea ce arată că modelul Freundlich nu este foarte adecvat pentru a descrie procesul de adsorbție a ionilor de Zn(II) pe rumeguș. Cu toate acestea, valorile constantelor Freundlich (n și K_F) oferă informații deosebit de importante despre natura mecanismului procesului de adsorbție.

Astfel, o valoare a lui 1/n cuprinsă între 0 și 1 indică un proces de adsorbție favorabil. Cu cât valoarea lui 1/n este mai mare, cu atât interacțiile dintre ionii metalici din soluția apoasă și grupările funcționale ale adsorbentului sunt mai puternice (Febrianto și colab., 2009). În cazul adsorbției Zn(II) pe rumeguș, valoarea lui 1/n obținută din modelul Freundlich este apropiată de 1, prin urmare adsorbția este un proces favorabil chiar și pentru concentrații mari ale ionilor de Zn(II) în soluție. De asemenea, valorile obținute pentru constanta Freundlich (K_F), care este o măsură a gradului de adsorbție, susțin observațiile anterioare, conform cărora natura interacțiilor dintre ionii de Zn(II) și grupările funcționale de pe suprafața rumegușului depinde de valoarea pH-ului inițial al soluției.

Modelul Dubinin-Radushkevich a fost utilizat în modelarea datelor experimentale pentru a aprecia natura fizică sau chimică a procesului de adsorbție a ionilor de Zn(II) pe

rumeguș. Această apreciere se poate face pe baza energiei medii de adsorbție (E , kJ/mol), când în funcție de valorile obținute pot exista următoarele situații (Unlu și Ersoz, 2007):

- dacă valorile lui E sunt mai mici de 8 kJ/mol – procesul de adsorbție decurge predominant prin interacții de natură fizică;
- dacă valorile lui E sunt cuprinse între 8 și 16 kJ/mol – interacțiile predominant în mecanismul de adsorbție sunt de natură chimică.

În cazul adsorbției ionilor de Zn(II) pe rumeguș, valorile obținute pentru energia medie de adsorbție (tabelul V.4) sunt apropiate de valoarea de 8 kJ/mol atunci când adsorbția decurge la $\text{pH} = 1,09$, și cuprinse între 8 și 16 kJ/mol, atunci când adsorbția ionilor de Zn(II) are loc la $\text{pH} = 6,23$. Prin urmare, așa cum este de așteptat, în mediu acid (la $\text{pH} = 1,09$), reținerea ionilor de Zn(II) are loc predominant prin legături fizice, cel mai probabil, legături de hidrogen, în timp ce odată cu creșterea pH-ului soluției inițiale spre mediu neutru ($\text{pH} = 6,23$), interacțiile chimice (probabil de tip schimb ionic), între ionii pozitivi și grupările funcționale de pe suprafața rumegușului, devin mai importante.

V. 4. Calculul parametrilor termodinamici

Pentru a caracteriza comportarea termodinamică a procesului de adsorbție a ionilor de Zn(II) pe rumeguș au fost utilizați următorii parametri termodinamici: variația energiei libere (ΔG), a entalpiei (ΔH) și a entropiei (ΔS), ale căror valori au fost calculate cu ajutorul constantei Langmuir (K_L), obținute la cele trei valori de temperatură studiate experimental, utilizând ecuațiile van't Hoff, prezentate în capitolul IV.

Reprezentarea grafică a variației $\ln K_L = f(1/T)$, necesară pentru calculul variației de entalpie (ΔH) asociată procesului de adsorbție a ionilor de Zn(II) din soluții apoase pe rumeguș, la cele două valori ale pH-ului soluției inițiale considerate optime (1,09 și 6,23), este prezentată în figura V.14, iar valorile parametrilor termodinamici, obținute pentru fiecare caz în parte sunt redată în tabelul V. 6.

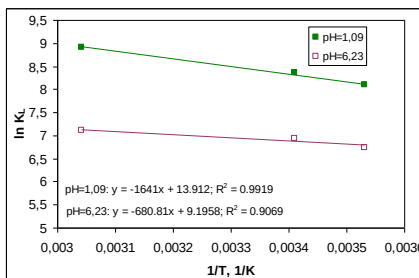


Figura V.14. Variația $\ln K_L$ vs. $1/T$ obținută pentru adsorbția ionilor de Zn(II) pe rumeguș

Tabelul V. 6. Valorile parametrilor termodinamici, calculate pentru adsorbția ionilor de Zn(II) din soluții apoase pe rumeguș (Nacu și colab., 2015a)

pH	t, °C	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol K
1,09	10	-15,88	13,64	104,25
	20	-16,90		104,18
	55,5	-19,42		100,60
6,23	10	-19,03	15,66	115,38
	20	-20,36		116,00
	55,5	-24,34		115,56

Valorile negative ale variației energiei libere Gibbs (ΔG), obținute pentru toate cele trei temperaturi studiate la ambele valori optime de pH (tabelul V.6), arată că procesul de adsorbție a ionilor de Zn(II) din soluții apoase pe rumeguș, este un proces ce decurge spontan.

Studiile existente în literatură, arată că o valoare a variației energiei libere Gibbs mai mică de -15 kJ/mol sugerează prezența unor interacții predominant fizice între ionul metalic și centrii activi de pe suprafața adsorbentului (adsorbție fizică), în timp ce o valoare a lui ΔG mai mare de -30 kJ/mol implică un transfer de sarcini între ionul metalic și suprafața adsorbentului (Chong și Volesky, 1995; Shaker, 2007). În cazul adsorbției ionilor de Zn(II) pe rumeguș la ambele valori ale pH-ului soluției inițiale și la toate temperaturile studiate, valorile ΔG obținute experimental sunt cuprinse între -15 kJ/mol și -30 kJ/mol, ceea ce sugerează că în mecanismul de adsorbție predominante sunt interacțiile de tip electrostatic (interacții de schimb ionic sau legături de hidrogen), și mai puțin cele covalente sau de coordinare.

De asemenea, valorile variației entalpiei de adsorbție (ΔH) (tabelul V.6) confirmă rezultatele experimentale obținute la studiul influenței temperaturii, și arată că procesul de adsorbție a ionilor de Zn(II) pe rumeguș este unul endoterm, pentru ambele valori ale pH-ului soluției inițiale. Cu toate acestea trebuie subliniat faptul că valorile relativ mici ale variației de entalpie sunt încă un argument în favoarea ipotezei că adsorbția Zn(II) pe rumeguș are loc predominant prin interacții electrostatice, care nu implică ruperea și respectiv formarea de legături mari consumatoare de energie.

Valorile pozitive ale variației de entropie (ΔS) care caracterizează procesul de adsorbție a ionilor de Zn(II) din soluție apoasă pe rumeguș, sugerează că:

- dezordinea sistemului crește, cel mai probabil datorită scăderii gradului de ordonare a moleculelor de apă din jurul grupărilor funcționale superficiale ale adsorbentului;
- gradele de libertate ale ionilor metalici nu sunt mult restricționate odată cu adsorbția acestora pe suprafața materialului adsorbant.

V. 5. Modelarea cinetică a procesului de adsorbție

În modelarea cinetică a procesului de adsorbție a speciilor poluante (Orange 16 și Zn(II)) pe rumeguș au fost utilizate două modele cinetice, și anume: modelul cinetic de ordin pseudo-unu și modelul cinetic de ordin pseudo-doi, a căror ecuații matematice au fost prezentate în capitolul IV. Alegerea modelului cinetic cel mai adecvat pentru verificarea datelor experimentale s-a făcut cu ajutorul regresiei liniare.

Parametrii cinetici ai procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) pe rumeguș, corespunzători modelelor de ordin pseudo-unu și respectiv de ordin pseudo-doi au fost determinați din pantele și interceptul cu ordonata a dependențelor liniare $\lg(q_e - q_t)$ vs. t și respectiv t/q_t vs. t , prezente în figurile V.15 și V.16, iar valorile obținute sunt rezumate în tabelul V.7.

Se poate observa că în cazul modelului cinetic de ordin pseudo-unu, coeficienții de corelație (R^2) sunt mai mici decât 0,97, iar reprezentarea grafică (figurile V.15.a și V.16.a) permite obținerea unei dependențe liniare numai până la un anumit timp de contact. Aceste observații sugerează că modelul cinetic de ordin pseudo-unu are o aplicabilitate limitată pentru descrierea cinetică a adsorbției colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase pe rumeguș.

Mai mult, valorile capacităților de adsorbție la echilibru, calculate din ecuația modelului cinetic de ordin pseudo-unu (q_e^{calc} , mg/g) sunt foarte diferite de valorile obținute experimental (q_e^{exp} , mg/g), pentru ambele specii poluante, în condițiile experimentale considerate optime (tabelul V.7). În consecință, se poate spune că modelul cinetic de ordin pseudo-unu nu este adecvat pentru descrierea acestor procese de adsorbție.

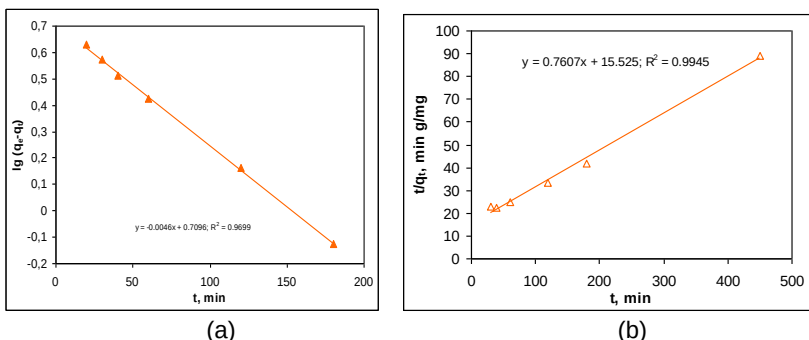


Figura V.15. Reprezentarea liniară a modelelor cinetice de ordinul pseudo-unu (a) și de ordin pseudo-doi pentru adsorbția colorantului Orange 16 pe rumeguș

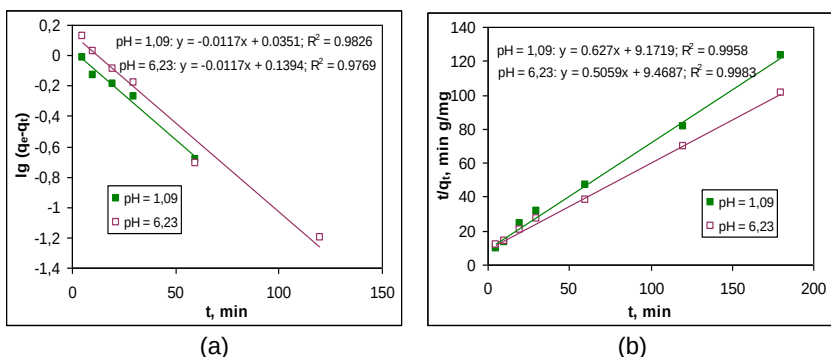


Figura V.16. Reprezentarea liniară a modelelor cinetice de ordinul pseudo-unu (a) și de ordin pseudo-doi pentru adsorbția ionilor de Zn(II) pe rumeguș, la cele două valori optime de pH (Nacu și colab. 2015a)

Tabelul V.7. Parametrii cinetici obținuți pentru adsorbția colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase pe rumeguș

Specie poluantă	Modelul cinetic de ordin pseudo-unu			Modelul cinetic de ordin pseudo-doi		
	R ²	q _e , mg/g	k ₁ , min ⁻¹	R ²	q _e , mg/g	k ₂ , g/mg min
Orange 16	q _e ^{exp} = 5,05 mg/g					
	0,9699	5,12	0,0014	0,9945	5,76	0,0019
Zn(II)	pH = 1,09; q _e ^{exp} = 1,48 mg/g					
	0,9826	1,08	0,0117	0,9958	1,59	0,0428
	pH = 1,09; q _e ^{exp} = 1,78 mg/g					
	0,9769	1,38	0,0117	0,9983	1,97	0,0271

Datele experimentale au fost apoi modelate cu ajutorul modelului cinetic de ordin pseudo-doi, iar concordanța obținută este mult mai bună (valorile coeficienților de regresie sunt mai mari). În acest caz, dependența t/q_t vs. t duce la obținerea unei linii drepte pe întreg intervalul de timp de contact studiat, atât pentru Orange 16, cât și pentru ionii de Zn(II). De asemenea, valorile capacităților de adsorbție la echilibru calculate sunt apropiate de cele obținute experimental (tabelul V.7), ceea ce ne permite să spunem că modelul

cinetic de ordin pseudo-doi descrie cel mai bine comportarea sistemelor de adsorbție studiate.

În cadrul modelului cinetic de ordin pseudo-doi se consideră că etapa determinantă de viteză a procesului de adsorbție implică interacția chimică dintre doi parteneri: specia poluantă prezentă în soluția apoasă și grupările funcționale ale adsorbentului, iar o astfel de comportare a fost prezentată în literatură pentru diferite tipuri de materiale adsorbante (Domnez și colab., 1999; Febrianto și colab., 2009; Montazer-Rahmati și colab., 2011). Concordanța foarte bună dintre datele experimentale și cele obținute în urma modelării folosind acest model cinetic arată că în mecanismul procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) pe rumeguș, etapa determinantă de viteză a procesului este interacția chimică (probabil de tip electrostatic) dintre aceștia și grupările funcționale de pe suprafața adsorbentului. Aceste interacțiuni depind de natura speciei poluante prezente în soluție (constantele de viteză au valori diferite pentru colorantul Orange 16 în comparație cu ionii de Zn(II) (tabelul V.7), și sunt influențate de dimensiunea și sarcina acestora.

V. 6. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale rumegușului activat prin tratament termic

Din analiza rezultatelor experimentale prezentate anterior s-a putut constata că utilizarea rumegușului pentru îndepărtarea colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase nu are o eficiență deosebită, deoarece chiar în condițiile experimentale optime pentru reducerea concentrației acestora sub valorile maxime admise, sunt necesare două sau mai multe etape de adsorbție. Acest lucru înseamnă costuri suplimentare, și prin urmare o non-viabilitate economică. În consecință pentru creșterea eficienței procesului de adsorbție, se impune activarea materialului adsorbant.

Ideea de activare a rumegușului prin tratament termic a plecat de la posibilitatea de valorificare, descrisă în literatura de specialitate, ca și combustibil pentru obținerea agentului termic. Prin urmare, arderea rumegușului (în condiții experimentale bine stabilite) va permite pe de o parte obținerea unei cantități importante de căldură ce poate fi utilizată în diverse scopuri, iar pe de altă parte obținerea unui material nou, care poate reține specii poluante (coloranți sau ioni metalici) din medii apoase.

Astfel, rumegușul a fost ars la temperatura de 350 °C timp de 4 ore, în atmosferă săracă în oxigen, iar după răcire a fost mojarat și utilizat pentru adsorbția colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase, în condițiile experimentale anterior stabilite ca fiind optime. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale rumegușului activat prin tratament termic s-a făcut prin comparație cu rumegușul nears.

V. 6. 1. Caracterizarea rumegușului activat prin tratament termic

Pentru caracterizarea materialului obținut în urma arderii parțiale a rumegușului a fost înregistrat spectrul IR, iar schimbările produse de tratamentul termic au fost discutate prin compararea benzilor de absorbție cu cele înregistrate în spectrul IR al rumegușului nears (figura. V.17).

După cum se poate observa din figura V.17, după aplicarea tratamentului termic (spectrul 2) gradul de despicare a benzilor de adsorbție din spectrul 1 scade semnificativ. Acest lucru este datorat distrugerii legăturilor fizice dintre grupările funcționale ale rumegușului, care determină schimbarea înconjurării chimice a acestora, și în consecință apariția mai multor maxime de absorbție la numere de undă apropiate, pentru același tip de grupare funcțională. Mai mult, majoritatea grupărilor funcționale trec în forma redusă, predominante în spectrul 2 fiind grupările de tip hidroxil, carbonil și cele eterice. O altă

diferență semnificativă o reprezintă reducerea drastică a intensității benzii de absorbție de la 2926 cm^{-1} , corespunzătoare frecvenței de întindere a legăturii C–H din radicalii hidrocarbonați alifatici. Scăderea semnificativă a intensității acestei benzi arată că în urma tratamentului termic, majoritatea lanțurilor hidrocarbonate alifactice din structura rumegușului au fost eliminate prin ardere (probabil sub formă de CO_2), în scheletul materialului rămânând predominant doar resturile aromatice.

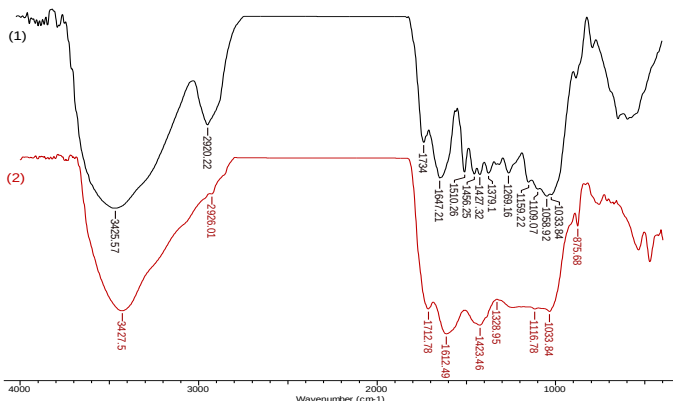


Figura V.17. Spectrul IR al rumegușului înainte (1) și după (2) activare prin tratament termic

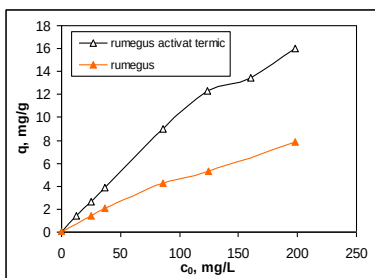
Analizând toate aceste diferențe observate în spectrele IR, se poate spune că în urma aplicării tratamentului termic, materialul obținut are suficiente grupări funcționale pentru a permite legarea ionilor metalici din soluții apoase, dar și o structură mult mai afânată decât rumegușul nears, ceea ce poate reprezenta un avantaj considerabil în procesele de adsorbție.

V. 6. 2. Performanțele adsorbitive ale rumegușului activat prin tratament termic

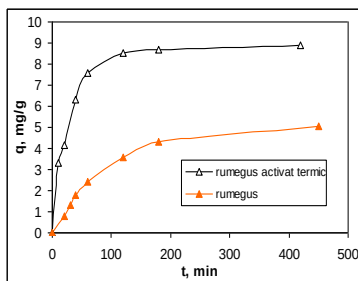
În vederea evaluării performanțelor adsorbitive ale rumegușului activat prin tratament termic, studiile experimentale au urmărit studiul influenței concentrației inițiale a ionilor speciilor poluante și a timpului de contact, asupra eficienței procesului de adsorbție a colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) , în condițiile experimentale stabilite ca fiind optime (pH optim; 8 g material adsorbant/L). Influența exercitată de temperatură asupra procesului de adsorbție nu a fost considerată în acest studiu, deoarece rezultatele anterioare (vezi V.2.5) au evidențiat faptul că variația semnificativă a temperaturii (cu $45\text{ }^{\circ}\text{C}$) determină o creștere a capacității de adsorbție a ionilor de Zn(II) cu doar 6,8 %, prin urmare nu este rentabilă.

În figurile. V.18 - V.20 este prezentată influența concentrației inițiale și a timpului de contact asupra eficienței reținerii colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase pe rumegușul activat prin tratament termic, în comparație cu valorile obținute pentru rumegușul neactivat.

Datele experimentale obținute arată că utilizarea rumegușului activat prin tratament termic are caracteristici de adsorbție net superioare rumegușului nears, atât în ceea ce privește reținerea colorantului Orange 16, cât și pentru reținerea ionilor de Zn(II) din soluții apoase.

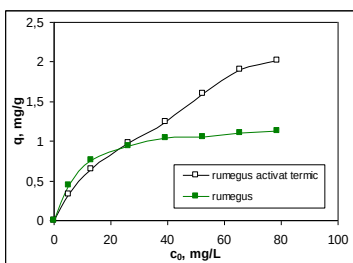


(a)

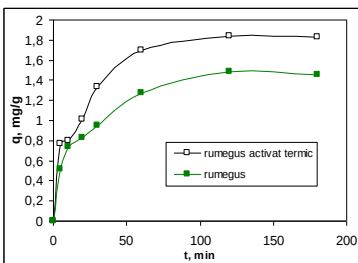


(b)

Figura V.18. Influența concentrației inițiale (a) și a timpului de contact (b) asupra adsorbției colorantului Orange 16 pe rumeguș activat și neactivat

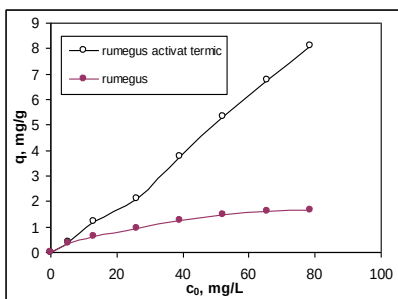


(a)

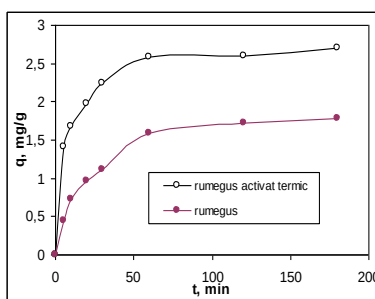


(b)

Figura V.19. Influența concentrației inițiale (a) și a timpului de contact (b) asupra adsorbției ionilor de Zn(II) pe rumeguș activat și neactivat, la pH = 1,09 (Nacu și colab., 2015b)



(a)



(b)

Figura V.20. Influența concentrației inițiale (a) și a timpului de contact (b) asupra adsorbției ionilor de Zn(II) pe rumeguș activat și neactivat, la pH = 6,23 (Nacu și colab., 2015b)

Așa cum se poate observa din figurile V.18.a – V.20.a, cantitatea de colorant Orange 16 sau ioni de Zn(II) reținută pe unitatea de masă de material adsorbant este mult mai mare în cazul rumegușului activat prin tratament termic decât în cazul rumegușului neactivat, iar această creștere este cu atât mai evidentă cu cât concentrația inițială a speciei poluante din soluție este mai mare. Astfel, pentru o concentrație inițială de 197,61 mg Orange 16/L capacitatea de adsorbție crește cu 103,56 %, în timp ce în cazul ionilor de

Zn(II) pentru o concentrație inițială de 78,46 mg/L creșterea capacității de adsorbție este de 77,19 % la pH = 1,09 și de 395,12 % la pH = 6,23.

Această creștere spectaculoasă a capacităților de adsorbție a rumegușului activat prin tratament termic atât pentru colorantul Orange 16, cât și pentru ionii de Zn(II) este determinată de faptul că prin tratare termică are loc:

- ruperea legăturilor fizice dintre grupările funcționale de pe suprafața rumegușului ceea ce duce la creșterea disponibilității acestora de a interacționa cu speciile poluante din soluție apoasă prin interacții chimice (probabil de schimb ionic);

- afânarea structurii materialului ca urmare a combustiei radicalilor hidrocarbonați alifatici (probabil cu masă moleculară mică) care favorizează legarea speciilor poluante din soluție apoasă prin interacții fizice (legături de hidrogen).

Descrierea matematică a izotermelor de adsorbție obținute la utilizarea rumegușului activat prin tratament termic pentru reținerea colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase a fost făcută utilizând modelul Langmuir, iar valorile capacităților maxime de adsorbție ($q_{\max}$, mg/g) și coeficienții de corelație obținuți, atât în cazul rumegușului ners cât și în cazul rumegușului activat termic, sunt prezentate în tabelul V.8.

Tabelul V.8. Valorile capacităților maxime de adsorbție și a coeficienților de corelație obținute în cazul adsorbției colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) pe rumegușul activat termic și rumeguș neactivat (Nacu și colab., 2015b)

Specia poluantă	Rumeguș activat prin tratament termic		Rumeguș neactivat	
	R^2	$q_{\max}$, mg/g	R^2	$q_{\max}$, mg/g
<i>Orange 16</i>	0,9970	18,55	0,9656	9,23
<i>Zn(II) (pH =1,09)</i>	0,9827	1,96	0,9432	2,38
<i>Zn(II) (pH =6,23)</i>	0,9878	5,94	0,9689	7,20

O primă remarcă ce trebuie făcută este că și adsorbția colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) pe rumeguș activat prin tratament termic este descrisă foarte bine de modelul Langmuir, ceea ce înseamnă că procesul decurge până la formarea completă a monostratului la suprafața particulei de material adsorbant.

Pe de altă parte, se poate observa din tabelul V.8 că în cazul colorantului Orange 16, valorile calculate pentru $q_{\max}$ sunt mai mari pentru rumegușul activat prin tratament termic decât în cazul rumegușului ners, în timp ce în cazul ionilor de Zn(II), valorile obținute pentru $q_{\max}$ sunt mai mici pentru rumegușul activat prin tratament termic decât în cazul rumegușului ners. O posibilă explicație a acestor diferențe este următoarea: în timpul tratamentului termic multe dintre grupările funcționale de pe suprafața rumegușului sunt distruse datorită combustiei, odată cu ruperea legăturilor fizice dintre ele. Astfel, materialul obținut chiar dacă are pe suprafața lui grupări funcționale cu o disponibilitate mare, numărul lor este mult mai mic. Acest lucru nu influențează eficiența procesului de adsorbție a moleculelor mari, așa cum este colorantul Orange 16, unde disponibilitatea ridicată a grupărilor funcționale de a interacționa cu moleculele de colorant face ca valoarea capacității maxime de adsorbție necesară pentru obținerea monostratului să crească. În schimb, în cazul ionilor de Zn(II) a căror dimensiuni sunt mult mai mici, numărul redus de grupări funcționale duce automat și la scăderea valorii lui $q_{\max}$.

Cel de-al doilea parametru experimental studiat a fost timpul de contact, iar rezultatele experimentale obținute la adsorbția colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) sunt prezentate în figurile V.18.b – V.20.b.

Analiza rezultatelor experimentale obținute în aceste studii, arată că singura diferență notabilă apare în cazul reținerii colorantului Orange 16 pe rumeguș activat prin

tratament termic, unde timpul de contact necesar pentru atingerea echilibrului scade de la 200 min la 60 min. În cazul ionilor de $Zn(II)$, valoarea timpului de contact necesară pentru atingerea echilibrului rămâne de aproximativ 60 min, atât pentru rumegușul activat prin tratament termic, cât și pentru rumegușul nears. Aceste observații arată că după activarea termică mecanismul de reținere a colorantului Orange 16 și a ionilor de $Zn(II)$ pe rumegușul activat nu se modifică, iar etapa determinantă de viteză rămâne tot interacția chimică dintre speciile poluante din soluție și grupările funcționale de pe suprafața materialului adsorbant.

Creșterea semnificativă a capacității de adsorbție a celor două specii poluante studiate în acest caz (colorantul Orange 16 și ionii de $Zn(II)$) și timpul de contact relativ mic necesar pentru atingerea stării de echilibru, arată că tratamentul termic poate fi considerat un tratament eficient care îmbunătățește performanțele adsorbitive ale acestui deșeu celulozic.

Capitolul VI

ADSORBȚIA COLORANȚILOR ORGANICI ȘI A IONILOR METALICI PE LIGNINĂ

Utilizarea ligninei ca adsorbent pentru îndepărtarea poluanților (coloranți organici sau ioni metalici) din apele uzate industriale poate fi considerată o alternativă viabilă, care poate fi o soluție atât pentru problema valorificării ligninei, cât și pentru cea a reducerii conținuturilor de poluanți din apele uzate industriale.

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentale obținute pentru adsorbția unor coloranți organici și ioni metalici cu aplicabilitate industrială largă, utilizând ca adsorbent lignina. În cadrul studiilor experimentale s-a urmărit: (i) caracterizarea ligninei utilizate ca adsorbent; (ii) stabilirea condițiilor optime de reținere a speciilor poluante (coloranți organici și ioni metalici), prin studiul individual al parametrilor experimentali care pot influența eficiența procesului de adsorbție; și (iii) modelarea cinetică și termodinamică a acestor procese, pentru fiecare caz în parte. De asemenea, performanțele adsorbitive ale materialului rezultat prin activarea termică a ligninei la 650 °C în comparație cu lignina nearsă, au fost testate în cazul reținerii ionilor de Pb(II) din soluții apoase, iar această alegere a avut la bază faptul că pe lignină ionii de Pb(II) sunt reținuți cel mai eficient.

VI. 1. Caracterizarea materialului adsorbant

Materialul adsorbant utilizat în acest caz a fost o lignină reziduală, obținută ca deșeu din industria celulozei și hârtiei, care din punct de vedere macroscopic, este o pulbere de culoare brun-închis. Cele mai importante caracteristici fizico-chimice ale ligninei industriale utilizate pentru studiile de adsorbție sunt prezentate în tabelul VI.1.

Tabelul VI.1. Caracteristicile fizico-chimice ale ligninei utilizate ca adsorbent (Șuteu și colab., 2010a; Măluțan și colab., 2008).

Nr. crt.	Parametru	Valoare
1.	Lignină insolubilă în acizi, %	90
2.	Lignină solubilă în acizi, %	1
3.	pH (dispersie 10 %)	2,70
4.	Masa moleculară	3510
5.	Dimensiunea particulelor	75 % mai mici de 210 μm
6.	Porozitatea medie, %	72
7.	Aria suprafeței, m ² /g	275
8.	Capacitatea de schimb cationic, mequiv/100g	62,21
9.	COOH, mmol/g	2,85
10.	OH aromatic, mmol/g	1,70 – 1,80
11.	Grupări OH /C9	1,02
12.	Cenușă, %	2,5
13.	Solubilitatea în alcool, %	88,50
14.	Solubilitatea în soluție bazică (pH 12), %	98,50

Din punct de vedere chimic, lignina este considerată un polimer reticulat amorf, care are o structură aromatică tridimensională (figura VI.1), și care conține numeroase grupări funcționale, cum sunt: hidroxil, carbonil, metoxil și carboxil (Lv și colab., 2012). Aceste grupări funcționale pot interacționa cu speciile ionice (organice sau anorganice) prezente în medii apoase, făcând acest material util în procesele de adsorbție. Trebuie menționat însă că, eficiența reținerii speciilor poluante din soluții apoase pe lignină va

depinde de disponibilitatea grupărilor funcționale de a participa la astfel de interacții, iar acest lucru este direct influențat de natura materiei prime și a metodei utilizate pentru extracția ei.

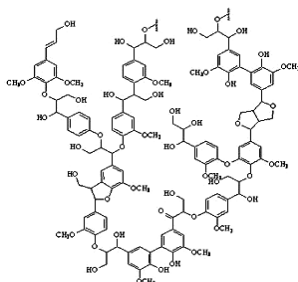


Figura VI.1. Reprezentarea schematică a structurii chimice a ligninei (Lv și colab., 2012)

Prezența grupărilor funcționale superficiale din structura ligninei au fost evidențiate cu ajutorul spectrelor IR, înregistrate pe materialul uscat la 105 °C, folosind tehnica pastilării în KBr. În figura VI.2 este prezentat spectrul IR al ligninei utilizate ca adsorbent pentru studiile experimentale. Numărul mare de benzi de absorbție din spectrul IR (figura VI.2) arată clar că în structura ligninei există numeroase tipuri de grupări funcționale (carboxilice, aldehydice, cetonice, alcoolice, fenolice, eterice, esterice, etc.), care pot fi implicate în procesul de reținere a speciilor poluante.

Identificare benzilor de absorbție din spectrele IR s-a făcut cu ajutorul tabelelor de corelație (Dean, 1995). Astfel, s-a putut stabili că banda largă de la 3414 cm^{-1} este determinată de vibrația de întindere a grupărilor OH aromatice și alifatic. Banda de la 2912 cm^{-1} este atribuită vibrației de întindere a legăturii C–H din grupările metil și metilen ce se găsesc în catenele laterale și grupărilor metoxil aromatice. Picurile de la 1715 și 1612 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de întindere a grupărilor carboxil conjugat și prezenței grupărilor carbonil. Benzile de la 1514 și 1460 cm^{-1} sunt datorate vibrațiilor de schelet a structurilor aromatice. Picurile de la 1325 și 1213 cm^{-1} corespund vibrațiilor de întindere a legăturii C – O din inelele siringil, în timp ce benzile de la 1111 și 804 cm^{-1} indică prezența unităților siringil din structura ligninei (Guo și colab., 2008).

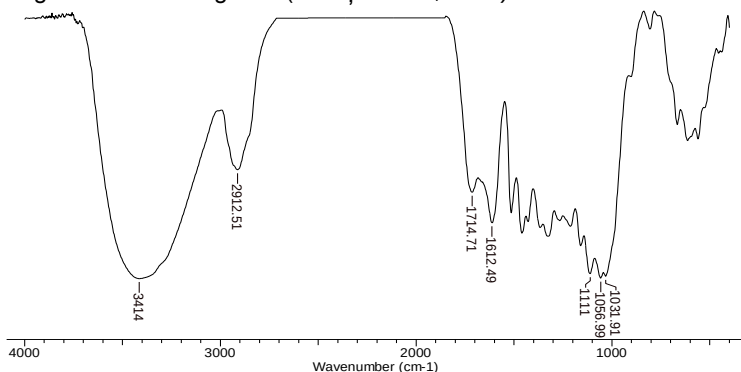


Figura VI.2. Spectrul IR al ligninei utilizate ca adsorbent în studiile experimentale

Este de așteptat ca, odată pusă în contact cu o soluție apoasă, așa cum se întâmplă în procesele de adsorbție, multe dintre grupările funcționale prezente în structura ligninei să disocieze și să poată interacționa cu speciile poluante (coloranți organici sau ioni metalici). În consecință, se poate spune că lignina va acționa ca un substrat chimic în

care grupările funcționale sunt puternic legate de schelet și poate reține speciile poluante din soluție prin interacții chimice specifice.

Prezența acestor grupări funcționale și structura poroasă a ligninei, demonstrată prin studiile microscopice (figura VI.3), arată că acest material poate fi utilizat ca adsorbent pentru reținerea speciilor poluante din soluții apoase și, prin urmare, poate fi valorificat în procesele de reducere a poluării mediului.

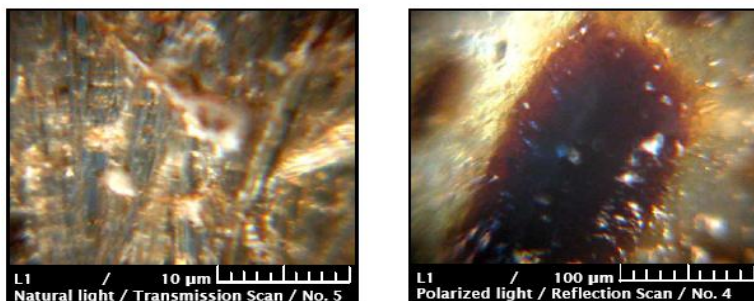


Figura VI.3. Imaginile microscopice obținute pentru lignină, în lumină naturală și polarizată

Ținând cont de natura grupărilor funcționale prezente pe suprafața ligninei și de particularitățile ei structurale, pentru studiile experimentale de adsorbție au fost alese specii poluante (coloranți organici și ioni metalici) care pot forma cu ușurință legături intermoleculare de hidrogen (de ex. coloranții: Methylene Blue și Brilliant Red), sau au o afinitate ridicată pentru liganzii cu atomi de oxigen donor (de ex. ionii metalici: Pb(II) și Cu(II)).

VI. 2. Reținerea unor coloranți organici pe lignină

Există numeroase date de literatură care atestă reținerea cantitativă a coloranților organici pe lignină. Prin această comportare, lignina se deosebește semnificativ de celuloză, pe care nu se pot fixa permanent coloranți, indiferent dacă sunt acizi sau baziici (Suhas și coab., 2007).

Afinitatea deosebită a moleculelor de coloranți pentru lignină este atribuită caracterului său hidrofob și conținutului bogat în grupări aromatice (Nikiforov, 1985; Wardas și Lebek, 1994; Liu și Huang, 2006, Șuteu și colab., 2010c). De exemplu, studiile din literatură au arătat că lignina are o afinitate deosebită atât pentru coloranții cationici, cât și pentru coloranții reactivi, care au caracter anionic (Lebek și Wardas, 1996). Astfel, Zafar și colab., 2008, demonstrează prin spectroscopie IR că adsorbția colorantului Methylene Blue este determinată de interacțiile moleculelor acestui colorant cu grupările C=O și cu grupările aromatice din structura ligninei.

Indiferent însă de natura colorantului utilizat, adsorbția lor pe lignină este un proces relativ complex, a cărui eficiență depinde de o serie de parametri experimentali, cum sunt: pH-ul soluției apoase, doza de adsorbent, concentrația inițială a colorantului din soluție, timpul de contact și temperatură. În acest context, studiile experimentale efectuate în condiții statice au vizat influența acestor parametri asupra reținerii coloranților Methylene Blue și/ sau Brilliant Red pe lignină.

VI. 2. 1. Efectul pH-ului soluției inițiale

Una dintre cele mai semnificative influențe asupra procesului de reținere a coloranților pe materiale pe bază de lignină este exercitată de pH-ul soluției inițiale, care are impact atât asupra centrilor superficiali de legare ai adsorbentului, cât și asupra

procesului de ionizare a moleculelor de colorant. Studiul literaturii de specialitate a evidențiat existența unor tendințe generale (Hubbe et al, 2012):

- reținerea coloranților cationici este optimă la valori ridicate de pH;
- coloranții anionici (acizi, reactivi, direcți) sunt adsorbiți în cantități maxime într-un interval de pH ale cărui valori sunt cuprinse între 1 și 3.

În general, pentru evidențierea rolului pH-ului este necesară luarea în considerație a influenței ionilor de H^+ și OH^- în reglarea potențialului electric al suprafeței ligninei. Astfel, variația pH-ului afectează procesul de adsorbție prin variația gradului de disociere a grupărilor funcționale de pe centrul superficiali de legare ai adsorbentului, ceea ce duce la modificarea caracteristicilor de echilibru ale procesului de adsorbție. La valori de pH suficient de mici, unde suprafața ligninei este protonată, moleculele de colorant încărcate negativ migrează către centrul superficiali ai acesteia, și datorită forțelor electrostatice de atracție sunt adsorbite, pe când moleculele de colorant încărcate pozitiv nu se adsorb. Invers, la valori de pH mai mari, gradul de disociere a grupărilor funcționale este ridicat, ceea ce face ca moleculele de colorant încărcate pozitiv să fie reținute pe suprafața ligninei, în timp ce moleculele de colorant încărcate negativ, nu. Astfel, alegerea valori optime de pH poate determina creșterea gradului de selectivitate a procesului de adsorbție, iar acest lucru este deosebit de util mai ales în cazul proceselor de tratare al apelor uzate la scară largă.

Așa cum era de așteptat, în cazul adsorbției colorantului cationic Methylene Blue și a colorantului anionic Brilliant Red pe lignină, variația pH-ului soluției inițiale influențează semnificativ eficiența procesului de adsorbție, iar acest lucru poate fi observat cu ușurință din figura. VI.4, unde sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în acest caz.

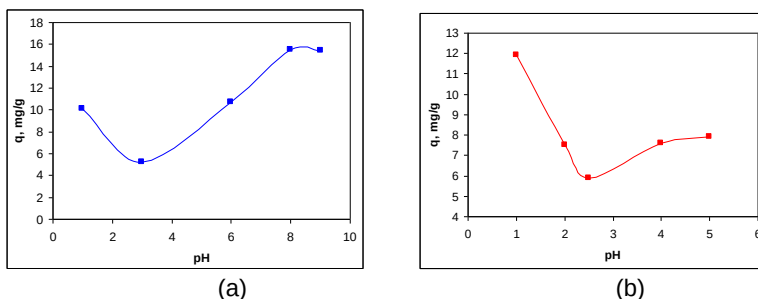


Figura VI.4. Influența pH-ului soluției inițiale asupra adsorbției coloranților Methylene Blue (a) și Brilliant Red (b) pe lignină (Condițiile de lucru utilizate pentru realizarea experimentelor au fost menționate în Capitolul IV)

Se poate observa din figura VI.4.a că, în cazul reținerii colorantului Methylene Blue pe lignină, intervalul de pH în care procesul de adsorbție decurge cu eficiența cea mai ridicată este cuprins între 6 și 8. În acest interval de pH, grupările funcționale de pe suprafața ligninei sunt disociate, iar reținerea moleculelor de Methylene Blue încărcate cu sarcini pozitive, se realizează predominant prin forțe electrostatice de atracție. La valori mici de pH, cantitatea de colorant adsorbit este mult mai mică, cel mai probabil datorită prezenței ionilor de H^+ în exces, care pot intra în competiție cu speciile cationice ale colorantului pentru grupările funcționale disociate de pe suprafața ligninei. O variație similară a fost observată și la reținerea acestui colorant pe lignina extrasă din coceni de porumb (Feng și colab., 2014).

Spre deosebire de Methylene Blue, în cazul colorantului anionic Brilliant Red, adsorbția este maximă în mediu puternic acid ($pH < 1,5$). Creșterea pH-ului în intervalul

1,5 – 4, determină scăderea cantității de Brilliant Red reținută pe lignină, în timp ce la valori de pH mai mari de 4, cantitatea de colorant reținută rămâne practic constantă.

Această comportare poate fi explicată prin raportare la valoarea pH_{ZPC} (pH of zero charge). Prin definiție, pH_{ZPC} reprezintă pH-ul soluției inițiale la care un anumit adsorbent are, în absența oricărui proces de adsorbție specific, o sarcină superficială netă egală cu zero (Hubbe și colab., 2012). În cazul ligninei utilizate ca material adsorbant în acest studiu, valoarea pH_{ZPC} , determinată experimental a fost de 3,5 (figura VI.5).

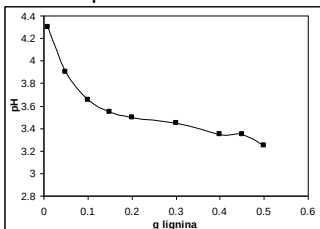


Figura VI.5. Valoarea pH_{ZPC} pentru lignina utilizată ca adsorbent (Șuteu și colab., 2008)

Astfel, la valori de $pH < pH_{ZPC}$, suprafața ligninei este încărcată pozitiv, datorită legării ionilor de H^+ de grupările sale funcționale și, prin urmare, este susceptibilă de interacțiuni electrostatice cu porțiunile polare ale moleculei de colorant Brilliant Red (grupări sulfonice disociate). La valori de $pH > pH_{ZPC}$, grupările funcționale de pe suprafața ligninei sunt disociate, iar repulsia electrostatică manifestată față de colorantul anionic, determină scăderea eficienței procesului de adsorbție.

Plecând de la acest observații experimentale s-a stabilit că în cazul adsorbției colorantului Methylene Blue valoarea de pH optimă este egală cu 6,0, în timp ce pentru reținerea colorantului Brilliant Red pH-ul optim al procesului de adsorbție este 1,5, iar aceste valori au fost folosite în toate experimentele ulterioare.

VI. 2. Efectul dozei de adsorbent

Cantitatea de adsorbent utilizată în pentru reținerea speciilor poluante dintr-un volum de soluție dat, permite determinarea dozei optime de adsorbent necesară pentru realizarea procedurii de adsorbție cu eficiență maximă. În figura VI.6 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute la studiul influenței dozei de lignină asupra eficienței adsorbției colorantului Brilliant Red din soluții apoase.

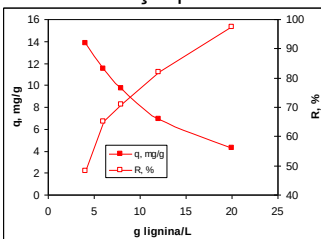


Figura VI.6. Efectul dozei de adsorbent asupra reținerii colorantului Brilliant Red pe lignină ($pH = 1,5$; $c_0 = 100 \text{ mg/L}$, 20°C) (Șuteu și colab., 2008)

Datele experimentale evidențiază faptul că la creșterea dozei de lignină de la 4,0 la 20 g/L, procentul de îndepărtare a colorantului Brilliant Red crește de la 48,05 % la 97,5 %, în condițiile experimentale menționate. Acest efect favorabil al dozei de adsorbent asupra reținerii colorantului studiat poate fi atribuită faptului că, odată cu creșterea dozei

de lignină, crește și numărul de centri disponibili de adsorbție. Pe de altă parte, creșterea dozei de lignină în acest interval duce la o scădere semnificativă a valorii lui q (cantitatea de Brilliant Red reținut pe unitatea de masă de adsorbent), de la 13,9 la 4,3 mg/g. Prin analiza variațiilor obținute pentru cei doi parametri cantitativi (q și R) s-a stabilit că o doză de lignină de 14 g/L poate fi considerată optimă pentru îndepărtarea colorantului Brilliant Red din soluții apoase, iar această valoare a fost utilizată în toate celelalte studii experimentale.

Rezultate similare au fost obținute și în cazul adsorbției colorantului Methylene Blue pe lignină ($\text{pH} = 6,0$; $c_0 = 89,6 \text{ mg/L}$, 25°C), iar analiza valorilor obținute a permis stabilirea unei doze optime de lignină de 4 g/L, pentru acest caz.

VI. 2. 3. Efectul concentrației inițiale de colorant

Concentrația inițială a colorantului din soluția apoasă constituie forța motrice necesară pentru depășirea rezistenței la transfer de masă a moleculelor între fazele sistemului de adsorbție (Hubbe și colab., 2012), iar studiul influenței acestui parametru experimental oferă informații deosebit de importante din punct de vedere aplicativ.

În figura VI.7 este ilustrată influența concentrației inițiale de colorant: Methylene Blue (a) și Brilliant Red (b) asupra eficienței reținerii lor pe lignină.

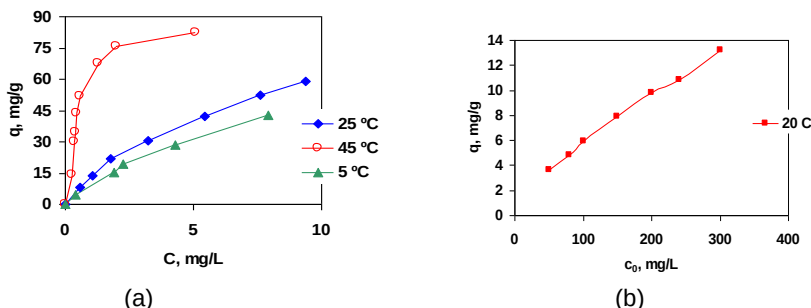


Figura VI.7. Influența concentrației inițiale de Methylene Blue (a) și de Brilliant Red (b) asupra eficienței adsorbției lor pe lignină, în condițiile experimentale optime (Șuteu și colab., 2010b; Șuteu și colab., 2008)

Se poate observa că, în ambele cazuri, cantitatea de colorant (q , mg/g) reținut pe lignină crește cu creșterea concentrației inițiale a colorantului Methylene Blue și, respectiv Brilliant Red, în timp ce procesul de îndepărtare (R , %) scade. Tendința crescătoare a valorilor lui q poate fi atribuită intensificării gradientului de concentrație produs prin creșterea concentrației inițiale a colorantului, indiferent de natura lui. Pe de altă parte, scăderea procentului de îndepărtare odată cu creșterea concentrației de colorant este strâns legată de numărul insuficient de centri de legare disponibili pentru adsorbție sau cu saturarea centrilor de legare (Hubbe și colab., 2012). Tendințe similare au fost raportate în literatura de specialitate pentru reținerea acestor coloranți pe diverse materiale adsorbante (bambus sau pe coji de usturoi) (Hameed și colab., 2007; Hameed și Ahmad, 2009).

VI. 2. 4. Efectul temperaturii asupra procesului de adsorbție a coloranților

Influența temperaturii asupra procesului de adsorbție a coloranților Methylene Blue și Brilliant Red pe lignină a fost studiată la trei valori diferite de temperatură, cuprinse în intervalul $5 - 45^\circ\text{C}$, la valori diferite ale concentrației acestora în soluție, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul VI.2.

Tabelul VI.2. Influența temperaturii soluției asupra adsorbției colorantului Methylene Blue și Brilliant Red pe lignină (Șuteu și colab., 2010b; Șuteu și colab., 2008)

Methylene Blue (pH = 6,0; 4 g lignină/L)					
t, °C	c ₀ , mg/L	q, mg/g	t, °C	c ₀ , mg/L	q, mg/g
5	50	28,51	5	100	42,60
25		30,73	25		47,33
45		75,21	45		78,90
Brilliant Red (pH = 1,5; 14 g lignină/L)					
t, °C	c ₀ , mg/L	q, mg/g	t, °C	c ₀ , mg/L	q, mg/g
5	100	5,04	5	150	7,16
20		5,84	20		7,94
45		6,59	45		9,28

După cum se observă din figura VI.7 și din tabelul VI.2, în cazul ambilor coloranți creșterea temperaturii soluției determină o creștere a capacității de adsorbție a ligninei, iar această creștere este mai accentuată în cazul colorantului Methylene Blue, decât în cazul colorantului Brilliant Red. Această comportare sugerează natura endotermică a proceselor de adsorbție pe lignină a ambilor coloranți studiați.

Creșterea temperaturii poate fi asociată cu inducerea unui efect de umflare în structura ligninei, prin care este favorizată pătrunderea moleculelor de colorant în porii materialului adsorbant (Hubbe și colab., 2012). Această tendință este în bună concordanță cu date din literatura de specialitate care descriu, de exemplu, creșterea adsorbției colorantului Methylene Blue pe diferite materiale ligno-celulozice, odată cu creșterea temperaturii și, în consecință, caracterul endotermic al procesului de adsorbție (Ozer și colab., 2007; Geçgel și colab., 2013).

VI. 2. 5. Efectul timpului de contact asupra adsorbției coloranților pe lignină

În studiul îndepărtării coloranților din medii apoase prin adsorbție pe adsorbenți solizi, timpul de contact dintre faze este un alt parametru important al procesului de adsorbție care trebuie optimizat. În literatura de specialitate, diferențele dintre timpii de contact dintre faze au fost atribuite diferențelor care apar în mecanismul sau energetica adsorbției coloranților pe materiale adsorbante. Astfel, s-a arătat că în adsorbția fizică, majoritatea speciilor de colorant sunt adsorbite pe interfață, într-un interval scurt de timp, pe când legarea puternică a colorantului, care poate implica migrarea moleculelor acestuia spre grupările funcționale interne ale adsorbentului, poate necesita un timp mai lung de contact pentru atingerea echilibrului (Kavitha și Namasivayam, 2007).

Deoarece, studiile anterioare au arătat că în cazul adsorbției Methylene Blue creșterea temperaturii duce la o creștere semnificativă a eficienței procesului de adsorbție pe lignină, efectul timpului de contact a fost investigat la trei temperaturi diferite (5, 25 și 45 °C), în condițiile experimentale optime. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura VI.8.

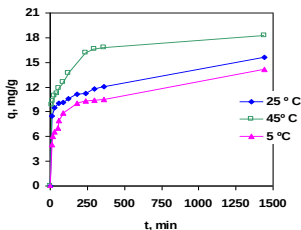


Figura VI.8. Efectul timpului de contact al fazelor asupra reținerii colorantului Methylene Blue pe lignină, în condițiile experimentale considerate optime

Se poate observa că, indiferent de temperatura de lucru, cantitatea de colorant reținută pe unitatea de masă de lignină (q , mg/g) crește odată cu creșterea timpului de contact dintre cele două faze ale sistemului de adsorbție. Această creștere este mult mai evidentă în primele momente de desfășurare a procesului de adsorbție și la valori mari de temperatură. În această etapă, gradientul de concentrație este maxim, ceea ce determină o reținere rapidă a colorantului. Ulterior, acumularea moleculelor de Methylene Blue pe suprafața ligninei, determină scăderea în timp a gradientului de concentrație, conducând la o scădere a vitezei de adsorbție, tendință evidentă în stadiile finale ale procesului de adsorbție. Plecând de la variațiile observate experimental și prezentate în figura VI.8, s-a putut stabili că o valoare a timpului de contact de 300 min este suficientă pentru atingerea stării de echilibru a procesului de adsorbție

Rezultate similare au fost obținute și în cazul adsorbției colorantului Brilliant Red, iar pe baza lor s-a stabilit că procesul de adsorbție necesită un timp de contact de cel puțin 500 min.

V. 2. 6. Modelarea echilibrului de adsorbție a colorantului Brilliant Red pe lignină

În cazul reținerii colorantului Brilliant Red, așa cum s-a arătat în paragrafele anterioare, procesul de adsorbție decurge cu eficiență maximă atunci când pH-ul soluției inițiale este 1,5, doza de lignină este de 4 g/L, temperatura camerei (20 °C), iar pentru siguranță, timpul de contact al fazelor a fost menținut la 24 ore. Izoterma de adsorbție obținută în aceste condiții pentru reținerea colorantului Brilliant Red pe lignină este prezentată în figura VI.9.

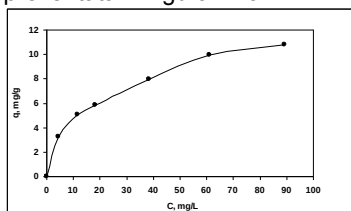


Figura VI.9. Izoterma de adsorbție a colorantului Brilliant Red pe lignină, în condițiile experimentale optime

Pentru modelarea izotermei de adsorbție prezentată în figura VI.9 au fost folosite modelul Freundlich și modelul Langmuir, care permit stabilirea clară a modului în care decurge procesul de adsorbție (mono- sau multi-strat), iar alegerea celui mai adecvat model care descrie datele experimentale s-a făcut pe baza coeficienților de corelație (R^2), obținuți pentru reprezentarea liniară a fiecărui model în parte.

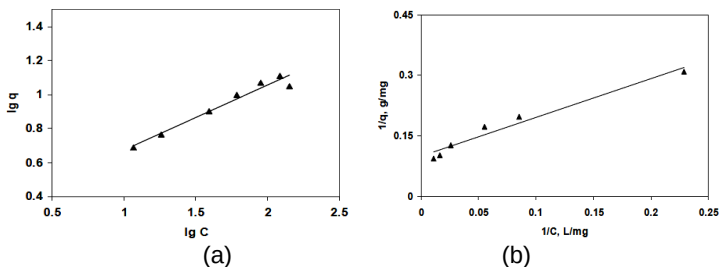


Figura VI.10. Reprezentarea liniară a modelului Freundlich (a) și a modelului Langmuir (b) pentru adsorbția colorantului Brilliant Red din soluție apoasă pe lignină, în condițiile experimentale optime (Șuteu și colab., 2010e)

În figura VI.10 sunt prezentate formele liniare ale modelelor Freundlich și Langmuir (descrise în Capitolul IV) obținute pentru adsorbția colorantului Brilliant Red pe lignină iar valorile parametrilor caracteristici pentru cele două modele, calculate din ecuațiile de regresie și valorile coeficienților de corelație, pentru fiecare caz în parte, sunt sistematizate în tabelul VI.3.

Tabelul VI.3. Parametrii caracteristici ai modelelor Freundlich și Langmuir, obținuți pentru adsorbția colorantului Brilliant Red pe lignină (Șuteu și colab., 2010e)

Modelul Freundlich			
t, °C	R²	n	K_F, (mg/g)(L/mg)^{1/n}
20	0,9630	2,44	1,778
Modelul Langmuir			
t, °C	R²	q_{max}, mg/g	K_L, L/g
20	0,9980	12,05	0,051

Se poate observa din tabelul VI.3 că, în condițiile experimentale menționate, adsorbția colorantului Brilliant Red pe lignină este descrisă mai bine de modelul Langmuir ($R^2 = 0.9980$), în comparație cu modelul Freundlich ($R^2 = 0.9630$). Acest lucru ne permite să spunem că procesul de adsorbție decurge până la acoperirea particulelor de lignină cu un monostrat de molecule de colorant, iar odată ce este atinsă această „stare de saturare”, procesul de adsorbție este stopat.

Capacitatea maximă de adsorbție ($q_{\max}$, mg/g), calculată din modelul Langmuir, în acest caz are valoarea de 12,05 mg/g, valoare ce este apropiată de valorile obținute pentru alte tipuri de deșeuri și materiale low-cost testate în literatură în acest scop.

Mai mult, valoarea mare a constantei Langmuir (K_L), care oferă informații legate de energia procesului de adsorbție, arată că reținerea colorantului Brilliant Red pe lignină are loc prin interacții puternice (cel mai probabil electrostatice).

Deși valoarea mai mică obținută pentru coeficientul de corelație în cazul modelului Freundlich arată că acest model nu descrie foarte exact procesul de adsorbție a colorantului Brilliant Red pe lignină, trebuie făcute următoarele precizări:

- valoarea constantei n cuprinsă între 1 și 10 ($n = 2,44$) indică un proces de adsorbție favorabil chiar și pentru concentrații mari ale colorantului în soluția apoasă;
- valoarea obținută pentru constanta Freundlich (K_F), care este un indicator al capacității de adsorbție al materialului studiat (fiind proporțional cu suprafața specifică a acestuia) subliniază încă o dată că în procesul de adsorbție a colorantului Brilliant Red pe lignină, între moleculele de colorant și grupările funcționale de pe suprafața ligninei, sunt implicate predominant forțe de atracție electrostatică, și mult mai puțin (deși nu este exclus) legături fizice (cum sunt legăturile de hidrogen).

VI. 2. 7. Modelarea cinetică a adsorbției colorantului Methylene Blue pe lignină

Rezultatele experimentale prezentate anterior arată că în cazul adsorbției colorantului Methylene Blue pe lignină, cantitatea de colorant reținută crește odată cu creșterea timpului de contact și este influențată semnificativ de creșterea temperaturii. În acest context, este necesară înțelegerea dinamicii procesului de reținere, iar acest lucru impune modelarea cinetică a datelor obținute experimental.

Pentru modelarea cinetică a procesului de adsorbție a acestui colorant pe lignină au fost utilizate două modele cinetice, și anume: modelul cinetic de ordin pseudo-unu și modelul cinetic de ordin pseudo-doi, ale căror ecuații matematice au fost prezentate în capitolul IV. Alegerea modelului cinetic cel mai adecvat pentru verificarea datelor experimentale s-a făcut cu ajutorul regresiei liniare.

În figura VI.11 sunt prezentate dependențele liniare ale celor două modele cinetice, corespunzătoare procesului de adsorbție a colorantului Methylene Blue pe lignină, la cele trei valori de temperatură studiate experimental.

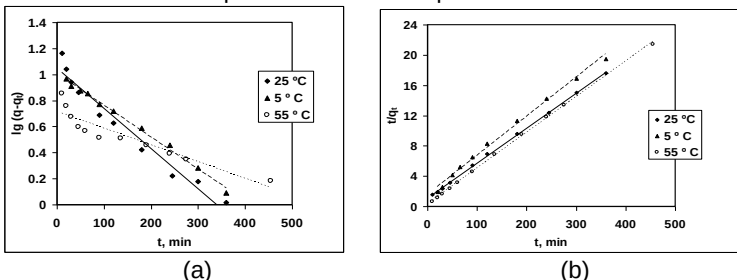


Figura VI.11. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-unu (a) și de ordin pseudo-doi (b) pentru adsorbția colorantului Methylene Blue pe lignină, la valori diferite de temperatură (Șuteu și colab., 2010a)

Parametrii cinetici caracteristici acestui proces de adsorbție au fost calculați din pantele și interceptul cu ordonata pentru fiecare dependență liniară în parte, iar valorile obținute sunt prezentate schematic în tabelul VI.5. În cazul modelului cinetic de ordin pseudo-unu valorile coeficienților de corelație (R^2) cuprinse între 0,9946 și 0,8681 arată că acest model este inadecvat pentru descrierea cineticii procesului de adsorbție a colorantului Methylene Blue pe lignină, iar acest lucru este cu atât mai evident cu cât temperatura este mai mare.

Tabelul VI.5. Parametrii cinetici obținuți pentru adsorbția colorantului Methylene Blue din soluții apoase pe lignină ($pH = 6,0$; $c_0 = 86,7 \text{ mg/L}$; 4 g lignină/L)

Model cinetic	Parametru cinetic	Temperatura, °C		
		5	25	55
q_e^{exp} , mg/g	-	19,23	21,69	21,12
Modelul de ordin pseudo-unu	R^2	0,9946	0,9607	0,8681
	k_1 , 1/min	0,0005	0,0071	0,0030
	q_e^{calc} , mg/g	10,18	11,69	5,17
Modelul de ordin pseudo-doi	R^2	0,9943	0,9994	0,9992
	k_2 , g/mg min	0,0017	0,0019	0,0063
	q_e^{calc} , mg/g	19,46	21,64	21,28

Mai mult, valorile capacităților de adsorbție la echilibru, calculate din ecuația modelului cinetic de ordin pseudo-unu (q_e^{calc} , mg/g) sunt mult diferite de valorile obținute experimental (q_e^{exp} , mg/g), iar această diferență este cu atât mai mare cu cât temperatura este mai ridicată.

În cazul modelului cinetic de ordin pseudo-doi, valorile coeficienților de corelație ($R^2 > 0,9941$) sunt mai mari decât pentru modelul de ordin pseudo-unu, iar creșterea temperaturii practic nu influențează valoarea lor (tabelul VI.5). De asemenea, valorile capacităților de adsorbție la echilibru calculate sunt apropiate de cele obținute experimental (tabelul VI.5); prin urmare, se poate spune că modelul cinetic de ordin pseudo-doi descrie cel mai bine adsorbția colorantului Methylene Blue pe lignină.

Ținând cont de faptul că modelul cinetic de ordin pseudo-doi pleacă de la ipoteza că etapa determinantă de viteză a procesului de adsorbție este interacția chimică dintre moleculele de colorant, prezente în soluția apoasă, și grupările funcționale ale adsorbentului, compatibilitatea datelor experimentale cu acest model cinetic indică tocmai realizarea unor astfel de interacții. Astfel, atunci când moleculele de colorant ajung în apropierea suprafeței materialului adsorbant, acestea pot interacționa succesiv cu două grupări funcționale adiacente de pe suprafața ligninei (Hubbe și colab., 2012), asigurând astfel legarea moleculelor de colorant pe suprafața adsorbentului. Acest tip de interacție decurge mult mai lent decât procesele elementare de difuzie a colorantului din masa de soluție spre suprafața adsorbentului și, prin urmare, ele reprezintă etapa determinantă de viteză.

Realizarea acestor interacții depinde de temperatura la care se realizează procesul de adsorbție, deoarece creșterea temperaturii determină, în primul rând, creșterea vitezei proceselor elementare de difuzie a moleculelor de colorant spre suprafața ligninei. În consecință, odată cu creșterea temperaturii cresc și valorile constantelor de viteză obținute pentru acest model cinetic, așa cum se poate observa în tabelul VI.5.

Toate aceste observații ne permit să spunem că reținerea colorantului Methylene Blue pe lignină presupune existența unor interacțiuni electrostatice de atracție, care „leagă” moleculele de colorant, și că aceste interacții au loc cu atât mai ușor cu cât temperatura de lucru este mai mare.

VI. 3. Reținerea unor ioni ai metalelor grele pe lignină

Prezența în structura sa a numeroase grupări funcționale capabile să formeze legături chimice cu ioni metalici îi conferă ligninei capacitate de schimb cationic și îi asigură acesteia potențialul de a fi utilizată ca adsorbent pentru îndepărtarea ionilor de metale grele din apele uzate (Suhas și colab., 2007).

Capacitatea de adsorbție a ionilor de metale grele diferă semnificativ în funcție de tipul de lignină utilizată ca adsorbent. Astfel, de exemplu, lignina extrasă din leșie neagră, un deșeu din industria de celuloză și hârtie, s-a remarcat prin capacități foarte mari de adsorbție a Pb(II) și Zn(II), care au atins valori de 1587 mg/g și, respectiv 73mg/g (Srivastava și colab., 1994). Pe de altă parte, pentru lignina din lemn de fag și lemn de plop obținută prin delignificare alcalină cu glicerol s-au raportat valori ale capacității maxime de adsorbție de 8.2–9.0 mg/g pentru Pb(II) și, respectiv 6.7–7.5 mg/g pentru Cd(II) (Demirbas, 2004).

În plus, mecanismele implicate în adsorbția ionilor metalici pe lignină sunt încă în dezbatere. Unele studii au concluzionat că pentru adsorbția ionilor metalici pe lignină pot fi responsabile mecanismele de schimb ionic (Crist și colab., 2002, 2003, 2004) dar există și studii care sugerează că reținerea ionilor metalici prin adsorbția lor pe lignină este rezultatul combinării a mai multor mecanisme, cum ar fi schimbul ionic, adsorbția și complexarea (Mohan și colab., 2006; Guo și colab., 2008).

În acest context, ținând cont de natura grupărilor funcționale prezente pe suprafața ligninei și de comportarea în procesele de adsorbție, studiile experimentale prezentate în acest paragraf au urmărit reținerea, în condiții statice, a ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină.

VI. 3. 1. Stabilirea condițiilor optime de adsorbție a ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină

În scopul evaluării potențialului aplicativ al ligninei în procesele de adsorbție a ionilor metalici din medii apoase, primul pas îl reprezintă stabilirea condițiilor optime în care reținerea ionilor metalici are loc cu eficiență maximă, pentru fiecare caz în parte.

Astfel, studiile experimentale au vizat influența celor mai importanți parametri experimentali care pot afecta eficiența procesului de adsorbție a ionilor metalici considerați, și anume:

- pH-ul soluției inițiale;
- doza de lignină;
- concentrația inițială a ionului metalic;
- timpul de contact.

iar domeniile de variație ale fiecărui parametru în parte examinat în aceste studii, sunt prezentate în tabelul VI.6.

Tabelul VI.6. Domeniile de variație ale parametrilor experimentali utilizate pentru stabilirea condițiilor optime de adsorbție a ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină

Parametru	Pb(II)	Cu(II)
<i>pH-ul soluției inițiale</i>	2,0 – 6,0	2,0 – 6,0
<i>doza de lignină</i>	5,0 – 40,0 g/L	5,0 – 40,0 g/L
<i>concentrația inițială a ionului metalic</i>	42 – 671 mg/L	23 – 258 mg/L
<i>timpul de contact</i>	0 – 170 min	0 – 170 min

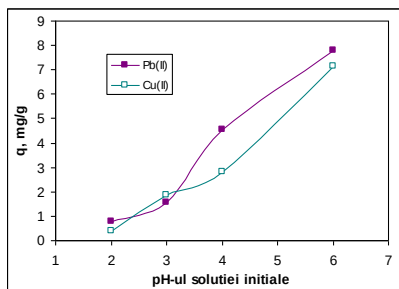
Deoarece unele studii din literatură (Guo și colab., 2008; Ge și colab., 2014) au arătat că variația temperaturii are un efect destul de redus asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor metalici pe lignină, influența acestui parametru nu a fost considerată în studiile experimentale.

Rezultatele experimentale obținute pentru fiecare dintre parametrii considerați în cazul adsorbției ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină sunt prezentate în figura VI.12. Se poate observa din figura VI.12 că fiecare parametru în parte, avut în vedere în studiile experimentale, are o influență semnificativă asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină. Acest lucru este în concordanță cu observațiile existente în literatura de specialitate, care arată că pentru un adsorbent dat, reținerea ionilor metalici din soluții apoase are loc cu eficiență mare numai în anume condiții experimentale, bine definite (Guo și colab., 2008; Febrianto și colab., 2009).

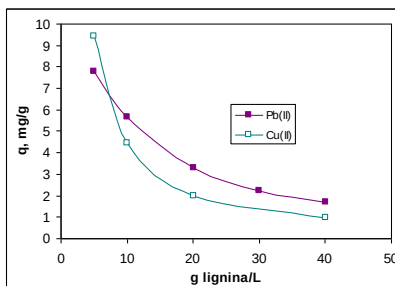
Analizând influența pe care fiecare parametru experimental o are asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină, se poate spune:

- capacitatea de adsorbție a ligninei pentru ionii metalici studiați crește odată cu creșterea pH-ului inițial al soluției. Această variație este determinată în principal de faptul că odată cu creșterea pH-ului soluției inițiale are loc deprotonarea grupărilor funcționale de pe suprafața ligninei (mai ales a celor carboxil și hidroxil), care devin încărcate negativ și pot lega ionii metalici încărcăți pozitiv, din soluția apoasă. Astfel, cele mai mari valori ale capacității de adsorbție a ligninei au fost obținute la pH = 6,0, iar pentru a menține relativ constant gradul de disociere al grupărilor funcționale, pentru obținerea acestei valori de pH s-a utilizat o soluție tampon (tampon acetat).

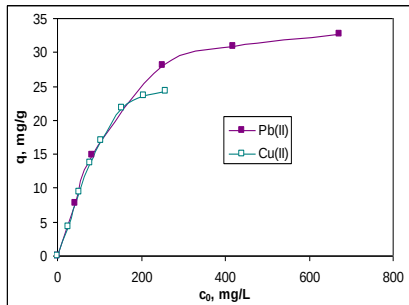
- creșterea dozei de lignină în intervalul 5 – 40 g/L duce la o scădere semnificativă a cantității de ion metalic reținută pe unitatea de masă de adsorbent. Mai mult, nici valorile procentelor de îndepărtare a ionilor metalici studiați nu cresc semnificativ odată cu creșterea cantității de lignină adăugată în soluție. În aceste condiții, s-a apreciat că o doză de lignină de 5 g/L poate fi considerată optimă, pentru îndepărtarea ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase.



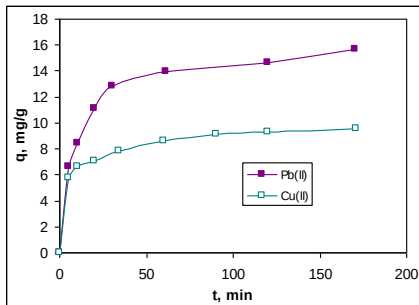
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura VI.12. Influența pH-ului inițial al soluției (a), dozei de adsorbent (b), concentrației inițiale a ionului metalic (c) și a timpului de contact (d) asupra eficienței adsorbției Pb(II) și Cu(II) pe lignină (condiții experimentale – vezi Capitol IV)

• creșterea concentrației inițiale a ionilor metalici, în domeniul de concentrație studiat, determină o creștere a capacității de adsorbție a ligninei de la 7,77 până la 32,63 mg/g pentru Pb(II), și respectiv de la 4,37 până la 24,29 mg/g pentru Cu(II). Pe de altă parte, valorile obținute pentru procentul de îndepărtare (R, %) în acest interval de concentrație scad semnificativ, de la 93,19 până la 24,61 % în cazul ionilor de Pb(II), și respectiv de la 97,81 până la 47,32 % în cazul ionilor de Cu(II). Această variație în sens contrar a celor doi parametri care caracterizează procesul de adsorbție este consecința directă a numărului limitat de centri activi disponibili de pe suprafața ligninei (Guo și colab., 2008). Acest lucru face ca atunci când în soluția apoasă concentrația ionilor metalici este mare, iar majoritatea grupărilor funcționale ale adsorbentului sunt deja ocupate, difuzia acestora spre grupările funcționale nereacționate (libere), care se găsesc în interiorul particulelor de lignină, să fie îngreunată.

Din păcate, deși la valori mici ale concentrației ionilor metalici procentele de îndepărtare obținute au valori mai mari de 93 % (sugerând astfel posibilitatea îndepărtării cantitative a acestor ioni metalici utilizând lignina ca material adsorbant), conținuturile de ioni metalici rămase în soluție după realizarea adsorbției sunt mult mai mari decât valorile maxim permise de legislație în vigoare (NTPA 001 și 002/2005), ceea ce demonstrează ineficiența utilizării acestui material în procesele de tratare a apelor uzate industriale. În aceste condiții, pentru a crește eficiența procesului de adsorbție este necesară activarea ligninei, iar în acest studiu acest lucru a fost realizat prin ardere parțială.

• creșterea timpului de contact dintre cele două faze ale sistemului de adsorbție duce la creșterea cantității de ion metalic reținut pe lignină, atât în cazul ionilor de Pb(II), cât și în cazul ionilor de Cu(II). Această creștere este mai pronunțată în etapa inițială, care durează până la 30 min pentru ambii ioni metalici studiați, și în care sunt reținuți peste 59

% dintre ionii de Pb(II) și respectiv 76 % dintre ionii de Cu(II). După această etapă inițială, procesul de adsorbție devine mult mai lent, iar valorile lui q cresc doar cu 18 % în cazul ionilor de Pb(II), și respectiv cu 17 % în cazul ionilor de Cu(II), până la sfârșitul experimentelor. În aceste condiții se poate considera că o valoare a timpului de contact de 2 ore poate fi considerată ca fiind valoarea optimă, deoarece este suficientă pentru atingerea echilibrului în cazul reținerii ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină.

Analizând toate aceste observații se poate spune că procesul de adsorbție a ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină decurge cu eficiență maximă atunci când pH-ul soluției inițiale este egal cu 6,0 (tampon acetat), la o doză de adsorbent de 5 g/L și un timp de contact de cel puțin 2 ore. Aceste condiții au fost considerate ca fiind optime pentru procesele de adsorbție a ionilor metalici studiați pe lignină.

VI. 3. 2. Modelarea izotermelor de adsorbție a ionilor metalici pe lignină

Izotermele de adsorbție, care reprezintă practic profilul distribuției ionilor metalici între cele două faze ale sistemului de adsorbție, au fost obținute reprezentând grafic valorile lui q (mg/g) în funcție de valorile concentrației de echilibru a ionilor metalici din soluția apoasă (c , mg/L). În cazul adsorbției ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină, izotermele obținute experimental sunt prezentate în figura VI.13.

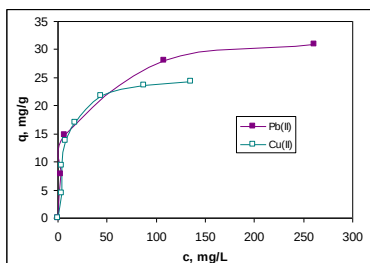


Figura VI.13. Izotermele obținute experimental pentru adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină, în condițiile considerate optime

Din figura VI.13 se poate observa că izotermele obținute experimental pentru adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină, sunt neliniare pe domeniul de concentrație studiat, iar alături lor este una tipică, frecvent întâlnită în literatura de specialitate (Donmez și colab., 1999; Demirbas, 2008; Abdolali și colab. 2014), la reținerea ionilor metalici pe materiale adsorbante de tip low-cost derivate din biomasă.

Acest lucru ne permite să utilizăm pentru modelarea izotermelor de adsorbție modelele clasice, cum sunt modelele Freundlich, Langmuir și Dubinin-Radushkevich. Dacă cu ajutorul modelelor Freundlich și Langmuir se poate stabili modul în care se fixează ionii metalici pe suprafața adsorbentului în timpul procesului de adsorbție (într-un singur strat sau în mai multe straturi), modelul Dubinin-Radushkevich este cel mai adesea utilizat pentru evaluarea naturii interacțiilor chimice dintre ionii metalici din soluția apoasă și grupările funcționale ale adsorbentului, în condițiile experimentale date (Chong și Volesky, 1995; Febrianto și colab., 2009). Toate aceste trei modele (descrise detaliat în Capitolul IV) au fost utilizate pentru modelarea datelor experimentale obținute la adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină, iar alegerea modelului cel mai adecvat s-a făcut pe baza coeficienților de corelație obținuți în fiecare caz în parte.

În figura VI.14 sunt ilustrate dependențele liniare corespunzătoare modelelor Freundlich, Langmuir și Dubinin-Radushkevich, pentru procesul de adsorbție a ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) din soluții apoase pe lignină. Valorile parametrilor caracteristici,

pentru fiecare model în parte calculate din ecuațiile de regresie, împreună cu valorile coeficienților de corelație obținuți sunt prezentate schematic în tabelul VI.7.

Din tabelul VI.7 se poate observa că valorile coeficienților de corelație obținute în cazul modelului Langmuir sunt mai mari ($R^2 > 0,99$) decât valorile obținute în cazul modelului Freundlich și Dubinin-Radushkevich, atât pentru adsorbția ionilor de Pb(II) cât și pentru adsorbția ionilor de Cu(II) pe lignină. Prin urmare se poate spune că modelul Langmuir este cel mai adecvat pentru descrierea procesului de adsorbție a ionilor metalici studiați, în condițiile experimentale menționate. Acest lucru înseamnă că lignina poate fi considerată un adsorbent cu suprafață omogenă, pe care se pot reține ionii metalici prin interacțiuni specifice până la formarea unui monostrat care acoperă suprafața particulei de adsorbent. Capacitățile maxime de adsorbție (q_{max} , mg/g), calculate din modelul Langmuir, au valoarea de 32,36 mg/g în cazul Pb(II) și respectiv 24,63 mg/g în cazul Cu(II), și sunt comparabile cu valorile obținute pentru alte tipuri de materiale low-cost testate în literatură în acest scop (tabelul VI.8). Prin umare, se poate spune că lignina poate fi considerată un adsorbent cu potențial aplicativ în procesele de tratare a apelor uzate industriale, ce conțin ioni de Pb(II) și Cu(II). Pe de altă parte, valorile mari obținute pentru constanta Langmuir (K_L), constantă care poate fi corelată cu energia de legare prin adsorbție, sugerează că între ionii metalici (Pb(II) și Cu(II)) din soluția apoasă și grupările funcționale de pe suprafața ligninei, au loc interacții puternice (de tip schimb ionic sau complexare superficială).

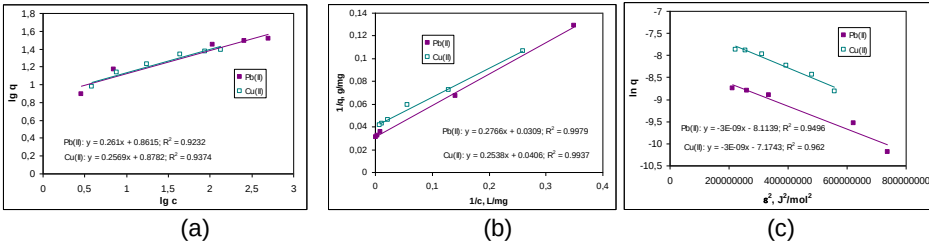


Figura VI.14. Reprezentarea liniară a modelului Freundlich (a), Langmuir (b) și Dubinin-Radushkevich (c) pentru adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină în condiții experimentale optime

Tabelul VI.7. Parametrii caracteristici ai modelelor Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich, obținuți pentru adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină, în condițiile considerate optime

Model	Parametru	Pb(II)	Cu(II)
Freundlich	R^2	0,9232	0,9374
	$1/n$	0,2610	0,2569
	$K_F, (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	7,2694	7,5544
Langmuir	R^2	0,9979	0,9937
	$q_{max}, mg/g$	32,3624	24,6305
	$K_L, g/L$	0,1117	0,1599
Dubinin-Radushkevich	R^2	0,9496	0,9620
	$q^D, mg/g$	62,0221	48,6730
	$E, kJ/mol$	12,9099	12,8905

Pentru a putea vedea dacă interacțiile care au loc în timpul procesului de adsorbție a ionilor de Pb(II) și respectiv Cu(II) din soluții apoase pe lignină sunt de natură electrostatică sau implică formarea unor noi legături covalente datorită complexării

superficiale, au fost înregistrate spectrele IR ale ligninei înainte și după adsorbția ionilor metalici studiați. Pentru exemplificare, în figura VI.15 sunt prezentate spectrele IR obținute pentru lignină înainte și după reținerea ionilor de Pb(II).

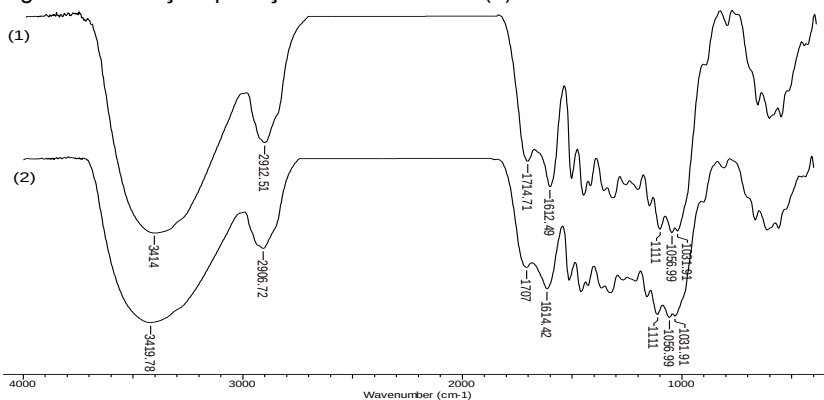


Figura VI.15. Spectrele IR obținute pentru lignină înainte (1) și după (2) reținerea ionilor de Pb(II), în condițiile experimentale optime

Așa cum se poate observa din figura VI.15, după adsorbția ionilor de Pb(II), în spectrul IR al ligninei nu apar schimbări semnificative ale poziției maximelor de absorbție, sau alte benzi de absorbție noi. Prin urmare, în urma procesului de adsorbție nu se formează legături covalente noi care să susțină reținerea ionilor de Pb(II) prin complexare superficială.

Singura diferență care apare este schimbarea numerelor de undă a benzilor de absorbție corespunzătoare grupărilor hidroxil libere sau din compuși eterici, ceea ce sugerează că, cel mai probabil, aceste tipuri de grupe funcționale sunt implicate în interacțiile de atracție electrostatică cu ionii de Pb(II) din soluție apoasă.

Valorile energiei medii de absorbție mai mari de 8 kJ/mol (Unlu și Ersoz, 2007), obținute pentru ambii ioni metalici studiați (12,91 kJ/mol pentru Pb(II) și respectiv 12,89 kJ/mol pentru Cu(II)), arată clar că reținerea ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină are loc prin interacțiuni chimice (probabil de tip schimb ionic), între ionii pozitivi și grupele funcționale disociate de pe suprafața materialului adsorbant.

VI. 3. 3. Modelarea cinetică a adsorbției ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină

Pentru modelarea cinetică a procesului de adsorbție a ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină au fost utilizate trei modele cinetice: modelul cinetic de ordin pseudo-unu, modelul cinetic de ordin pseudo-doi și modelul difuziei intra-particulă. Formele liniare ale acestor modele au fost prezentate detaliat în Capitolul IV, iar alegerea modelului cinetic cel mai adecvat pentru descrierea datelor experimentale s-a făcut cu ajutorul coeficienților de corelație, calculați prin regresie liniară.

În figura VI.17 sunt ilustrate dependențele liniare obținute pentru fiecare model cinetic în parte, pentru adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină, iar parametrii cinetici caracteristici, calculați din pantele și interceptul cu ordonata a acestor dependențe, sunt prezentați sintetic în tabelul VI.9.

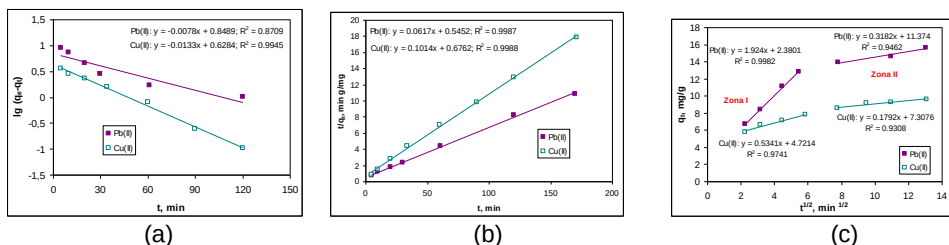


Figura VI.17. Reprezentarea liniară a modelelor cinetice de ordin pseudo-unu (a), de ordin pseudo-doi (b) și modelului difuziei intra-particulă (c) pentru adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină, în condiții experimentale optime

Tabelul VI.9. Parametrii cinetici obținuți pentru adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină (Bulgariu și colab., 2015)

Model cinetic		Parametru cinetic	Pb(II)	Cu(II)
$q_e^{\text{exp}}, \text{mg/g}$		-	15,66	9,59
Modelul de ordin pseudo-unu		R^2	0,8705	0,9945
		$q_e, \text{mg/g}$	7,06	4,25
		$k_1, 1/\text{min}$	0,0133	0,0078
Modelul de ordin pseudo-doi		R^2	0,9987	0,9988
		$q_e, \text{mg/g}$	16,21	9,86
		$k_2, \text{g/mg min}$	0,0069	0,0152
Modelul difuzie intra-particulă	zona I	R^2	0,9982	0,9741
		$c_l, \text{mg/L}$	2,38	4,27
		$k_{\text{dif}}^I, \text{g/mg min}^{1/2}$	1,9240	0,5341
	zona II	R^2	0,9462	0,9308
		$c_{II}, \text{mg/L}$	11,37	7,31
		$k_{\text{dif}}^{II}, \text{g/mg min}^{1/2}$	0,3182	0,1792

Din compararea valorilor coeficienților de corelație, se poate observa că datele cinetice obținute experimental pentru adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase sunt descrise cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi ($R^2 > 0,99$), în comparație cu celelalte două modele cinetice utilizate. Această compatibilitate este susținută și de valorile capacităților de adsorbție la echilibru calculate ($q_e, \text{mg/g}$) care sunt apropiate de cele obținute experimental ($q_e^{\text{exp}}, \text{mg/g}$).

În consecință, se poate spune că în mecanismul procesului de adsorbție a ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină, etapa determinantă de viteză este interacția chimică (probabil de tip electrostatic) dintre ionii metalici și grupările funcționale de pe suprafața adsorbentului. Aceste interacțiuni depind de natura ionului metalic din soluție (constantele de viteză au valori mai mari în cazul ionilor de Cu(II) decât în cazul ionilor de Pb(II) – vezi tabelul VI.9), și sunt influențate de dimensiunea ionilor (cu cât ionii metalici au dimensiuni mai mici, cu atât deplasarea lor din soluție spre suprafața adsorbentului se realizează mai ușor).

În conformitate cu modelul de difuzie intraparticulă, dacă acest proces este etapa determinantă de viteză, atunci reprezentarea grafică q_t vs. $t^{1/2}$ este o dreaptă care trece prin origine (Bayo, 2012). Reprezentarea grafică a acestei dependențe pentru cazul adsorbției ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină nu trece prin origine (figura VI.17c) și în fiecare din cele două cazuri pot fi observate două zone distincte. Fiecare dintre aceste zone a fost analizată separat, în conformitate cu ecuația matematică a modelului

intraparticulă (vezi Capitolul IV), iar valorile obținute pentru parametrii cinetici sunt prezentați în tabelul VI. 9.

Abaterea dependențelor liniare de la origine arată că procesul de difuzie intraparticulă nu este singura etapă determinantă de viteză și că, adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină este controlată, într-o anumită măsură, și prin difuzia în stratul limită.

În conformitate cu studiile din literatură (Mehmet și colab., 2007; Cheung și colab., 2007), prima zonă (zona I) corespunde cu efectul transferului de masă (k_{dif}^I) care se produce simultan cu difuzia prin stratul limită, în timp ce zona a doua (zona II) poate fi atribuită difuziei intraparticulă (k_{dif}^{II}). Diferența semnificativă dintre cele două zone este determinată de pantele lor. Astfel, panta mai mare a zonei I, în comparație cu cea a zonei II, obținută, în cazul ambilor ioni metalici, sugerează că centrii activi sunt localizați pe suprafața ligninei și sunt ușor accesibili pentru ionii metalici din soluția apoasă. Prin urmare, datele experimentale indică o contribuție limitată a transferului de masă și a difuziei în stratul limită, care are loc în cazul adsorbției ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină, care nu influențează semnificativ mecanismul procesului de adsorbție.

Din analiza rezultatelor obținute la modelarea cinetică, se poate observa că adsorbția ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase pe lignină se desfășoară în două etape succesive: în prima etapă, adsorbția se realizează foarte rapid prin interacțiuni de schimb ionic care au loc la suprafața adsorbentului, urmată de o a doua etapă, mult mai lentă, în care difuzia intraparticulă devine mai importantă în reținerea ionilor metalici pe grupările funcționale din porii ligninei (Bulgariu și colab., 2015).

VI. 4. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale ligninei activate prin tratament termic

Rezultatele experimentale prezentate în acest capitol arată că reținerea speciilor poluante (fie ele coloranți organici sau ioni metalici) din soluții apoase pe lignină nu sunt procese deosebit de eficiente, chiar dacă alegerea condițiilor experimentale optime îmbunătățește semnificativ performanțele adsorbitive ale sistemelor studiate. Indiferent că este vorba de coloranți organici sau ioni metalici, concentrația lor în soluția apoasă, obținută după terminarea procesului de adsorbție, este mult mai mare decât limita maxim admisă de legislația în vigoare și, în consecință, sunt necesare două sau mai multe etape de adsorbție pentru ca procesele de îndepărtare a speciilor poluante să fie eficiente din punct de vedere al protecției mediului. Acest lucru reduce semnificativ aplicabilitatea practică a utilizării ligninei ca material adsorbant, datorită costurilor suplimentare care apar. Prin urmare, în vederea creșterii performanțelor de adsorbție ale ligninei în procesele de reducere a poluării mediului, se impune activarea acesteia, iar tratamentele de activare utilizate în acest caz trebuie să fie simple, astfel încât costurile de preparare ale materialului adsorbant să rămână scăzute.

La fel ca și în cazul rumegușului, și în cazul ligninei, una dintre posibilitățile de valorificare descrise în literatură este utilizarea ei drept combustibil în vederea obținerii energiei. Astfel, arderea ligninei poate fi considerată un proces de activare deoarece materialul obținut poate fi utilizat ca adsorbent pentru reținerea speciilor poluante din medii apoase. În plus, în urma acestui proces de activare se obțin cantități importante de căldură, care la rândul lor pot fi valorificate în diverse scopuri.

În acest studiu, activarea ligninei prin tratament termic s-a făcut în condiții controlate, la temperatura de 650 °C timp de 4 ore, în atmosferă săracă în oxigen. Materialul obținut în urma arderii, după răcire a fost mojarat și utilizat pentru reținerea ionilor de Pb(II) din soluții apoase, în condițiile experimentale anterior stabilite ca fiind optime. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale ligninei activate prin tratament termic s-a făcut prin comparație cu lignina nearsă.

VI. 4. 1. Caracterizarea ligninei activate prin tratament termic

Materialul obținut în urma arderii parțiale a ligninei a fost caracterizat cu ajutorul spectrometriei IR. Spectrul IR al materialului obținut în urma arderii parțiale a ligninei (lignina activată termic), este ilustrat în figura VI.18 (spectrul 2), iar schimbările produse de tratamentul termic au fost discutate prin compararea benzilor de absorbție cu cele înregistrate pentru lignina nearsă (figura VI. 18 – spectrul 1).

Se poate observa că în spectrul IR al materialului obținut în urma arderii parțiale a ligninei (spectrul 2), benzile de absorbție obținute sunt mult mai puțin despicate, în comparație cu lignina nearsă (spectrul 1). Scăderea gradului de despicare a benzilor de absorbție arată că în urma arderii în condițiile experimentale menționate, are loc distrugerea legăturilor fizice (cel mai probabil a celor de hidrogen) dintre grupările funcționale ale ligninei. Pe de altă parte, cele mai multe dintre grupările funcționale ale ligninei, după arderea parțială, trec în forma redusă. Astfel, se poate observa din spectrul 2 că, deși încă prezente, grupările hidroxil (banda de la 3429 cm^{-1}) au o pondere mult mai redusă în structura ligninei activate prin tratament termic, în timp ce grupările carboxil libere (banda de la 1714 cm^{-1}) și carbonil (banda de la 1612 cm^{-1}) sunt practic transformate în grupări eterice, fie ele alifactice sau aromatice ($1560 - 1120\text{ cm}^{-1}$).

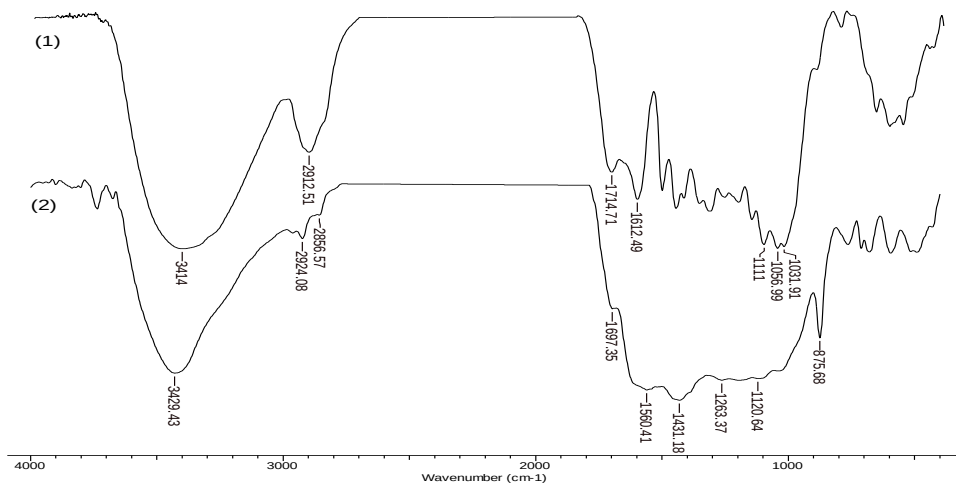


Figura VI.18. Spectrul IR al ligninei înainte (1) și după (2) activare termică

De asemenea, se poate observa că în spectrul 2 banda corespunzătoare vibrațiilor de întindere a legăturii C—H din radicali alifatici (2912 cm^{-1} în spectrul 1) are o intensitate semnificativ mai redusă. Scăderea intensității acestei benzi arată că în urma tratamentului termic, majoritatea radicalilor alifatici din structura ligninei au fost eliminați prin ardere (probabil sub formă de CO_2), iar în scheletul materialului au rămas predominant resturile aromatice.

Pe baza informațiilor obținute din analiza spectrelor IR se poate spune că lignina activată termic (obținută în urma arderii parțiale) are în compoziția ei o serie de grupări funcționale (în majoritatea lor eterice) care pot reprezenta centri de legare pentru ionii de Pb(II) din soluții apoase, dar și o structură mult mai poroasă, decât lignina nearsă.

VI. 4. 2. Performanțele adsorbitive ale ligninei activate termic

Pentru a caracteriza potențialul aplicativ al ligninei activate termic în procesele de adsorbție a ionilor de Pb(II) din soluții apoase, studiile experimentale au urmărit, pe de o parte, influența concentrației inițiale a acestor ioni iar pe de altă parte, efectul pe care timpul de contact îl are asupra realizării procesului. În toate experimentele efectuate în acest sens, condițiile experimentale, stabilite ca fiind optime în paragrafele anterioare, au fost menținute la aceleași valori.

În figura VI.19 este ilustrat efectul pe care concentrația inițială și timpul de contact îl au asupra eficienței reținerii ionilor de Pb(II) din soluții apoase pe lignina activată termic, în comparație cu lignina nearsă.

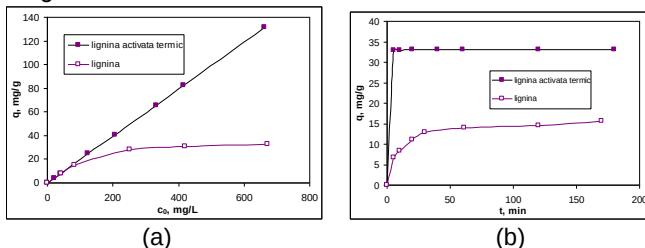


Figura VI.19. Influența concentrației inițiale (a) și a timpului de contact (b) asupra adsorbției ionilor de Pb(II) pe lignină activată termic și lignină nearsă

Din compararea datelor experimentale prezentate în figura VI.19.a, se poate spune că lignina activată termic are o capacitate de adsorbție pentru ionii de Pb(II) din soluții apoase, net superioară în comparație cu lignina nearsă, iar această creștere este cu atât mai evidentă cu cât concentrația inițială a ionilor metalici din soluție este mai mare. De exemplu, la o valoare a concentrației inițiale a ionilor de Pb(II) de 662 mg/L, capacitatea de adsorbție obținută este de 132,07 mg/g pentru lignina activată termic, în comparație cu valoarea de 32,63 mg/g pentru lignina inițială, ceea ce reprezintă o creștere de mai mult de 4 ori a valorii acestui parametru. Mai mult, procente de îndepărtare (R , %) au valori foarte mari, cuprinse între 92,31 și 99,79 %, ceea ce sugerează clar reținerea cantitativă a ionilor de Pb(II) pe acest material adsorbant.

Din păcate, această creștere a valorilor lui q obținute în cazul utilizării ligninei activate termic nu este datorată strict unui proces de adsorbție. Experimental s-a observat că imediat după adăugarea soluției apoase de pH = 6,0 (tampon acetat) ce conține ioni de Pb(II), culoarea acesteia se schimbă și devine alb-lăptoasă (figura VI. 20.a)). Această schimbare macroscopică ușor sesizabilă, sugerează că la adăugarea ligninei activate termic are loc precipitarea ionilor de Pb(II) (probabil sub formă de hidroxizi greu solubili), iar formarea particulelor de precipitat care acoperă particula de material adsorbant se poate observa din imaginile microscopice, obținute în lumină naturală și polarizată (figura VI.20.b).

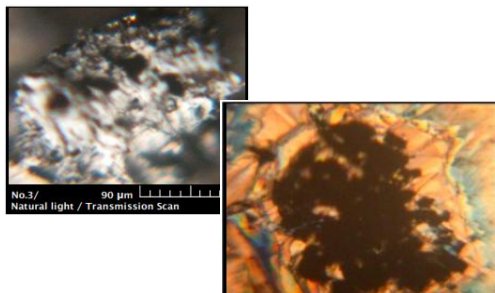
Cu toate acestea, conform diagramelor de speciație (figura VI.21.a), la pH = 6,0 și mai ales în mediu tamponat (tampon acetat), plumbul există în soluție predominant sub formă de ioni liberi de Pb^{2+} , iar precipitarea lor nu poate avea loc.

Pentru a putea explica această comportare au fost măsurate pH-ul și conductibilitatea electrică a soluției după finalizarea procesului de adsorbție a Pb(II) pe lignină activată termic (figura VI.21.b). Rezultatele obținute au arătat că, indiferent de concentrația inițială a ionilor de Pb(II), la finalul adsorbției pH-ul soluției este mai mare de 9,2 și, prin urmare, precipitarea ionilor de Pb(II) are loc cantitativ. Mai mult, valorile mari ale conductibilităților electrice obținute în aceste condiții ($1/R > 8$ mS/cm) arată că în procesul de precipitare sunt implicate grupări hidroxil, cel mai probabil de pe suprafața materialului adsorbant. Astfel, particulele de lignină activată termic devin „centri de precipitare” pentru

ionii de Pb(II), care găsesc pe suprafața lor suficiente grupări hidroxil care să le permită transformarea într-un compus greu solubil. În acest context, timpul necesar realizării acestui proces este foarte scurt, iar acest lucru poate fi ușor observat din figura VI.20.b, care arată că după nici 5 min procentul de Pb(II) îndepărtat din soluția apoasă este mai mare de 99,44 %.

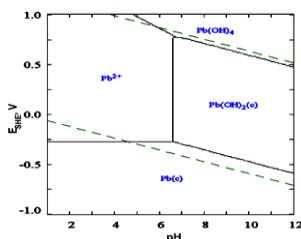


(a)

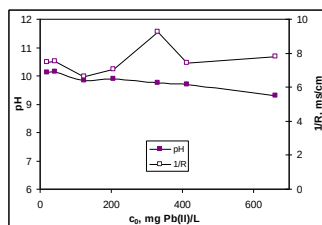


(b)

Figura VI.20. Dovada experimentală și microscopică a precipitării ionilor de Pb(II) în prezența ligninei activată termic



(a)



(b)

Figura VI.21. Diagrama de speciație (a) (<http://www.crct.pdymtl.ca/ephweb.php>) și variația pH-ului și a conductibilității electrice a soluției finale (b) obținute în cazul adsorbției ionilor de Pb(II) pe lignină activată termic

Mecanismul combinat adsorbție – precipitare care are loc la utilizarea ligninei activate termic, îmbunătățește considerabil performanțele acestui material în procesele de reducere a poluării mediului. Din păcate, în cazul îndepărtării ionilor de Pb(II) din soluții apoase, recuperarea ionilor metalici de pe materialul adsorbant nu mai poate fi realizată, deoarece hidroxidul de plumb este un compus greu solubil în majoritatea soluțiilor de acizi minerali, iar utilizarea soluțiilor alcaline are ca rezultat și dizolvarea particulelor de lignină, și deci imposibilitatea reciclării adsorbentului. Mai mult, șlamul format în urma depunerii precipitatului pe granulele de lignină activată termic, reprezintă la rândul lui o sursă de poluare, care necesită tratamente specifice.

Capitolul VII

UTILIZAREA RUMEGUȘULUI ACTIVAT TERMIC PENTRU ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR ORGANICI DIN MEDII APOASE

Studiile existente în literatura de specialitate au arătat că cea mai frecventă modalitate de valorificare a deșeurilor celulozice (în special a rumegușului) este utilizarea lor ca și combustibili pentru obținerea energiei (de cele mai multe ori, termică). Din păcate, această posibilitate de valorificare prezintă două mari dezavantaje, și anume:

- puterea calorică a deșeurilor celulozice este mult inferioară în comparație cu cea a combustibililor convenționali;
- instalația de ardere trebuie alimentată frecvent, deoarece aceste deșeuri ard foarte repede.

Aceste dezavantaje pot fi însă minimalizate semnificativ atunci când deșeurile celulozice sunt utilizate în procese de gazeificare. Prin gazeificare, partea organică a acestor deșeuri este transformată în gaz, iar acesta poate fi apoi folosit ca și combustibil pentru obținerea energiei în motoare, turbine de aburi sau cazane (Apostol și Mărculescu, 2007). Studiile din literatură au arătat că procesul de gazeificare este eficient în reducerea volumului unor astfel de deșeuri solide, și este considerat ca fiind cel mai potrivit mod de a obține energie electrică și termică (Asadullah, 2014; Agarwal și colab., 2015). Reziduul rămas în urma gazeificării, denumit generic gudron sau cenușă, este de cele mai multe ori depozitat controlat, deși în literatură este menționată posibilitatea utilizării lui ca material de construcții, îngrășământ sau în fabricarea sticlei (<http://www.paulowniagreene.ro/tehnologia-de-gazificare/>).

Cu toate că transformarea cantitativă a deșeurilor celulozice în gaze presupune arderea acestora în atmosferă săracă în oxigen la temperaturi de până la 1300 °C, cele mai multe studii de specialitate sugerează faptul că din punct de vedere energetic este mai eficientă piroliza unor astfel de deșeuri la temperaturi mai mici (până la 700 °C). În acest interval de temperaturi relativ scăzute are loc arderea (deci transformarea în gaze) doar a radicalilor hidrocarbonați „periferici” din compoziția deșeurilor celulozici, iar utilizarea acestui procedeu prezintă două avantaje (Yaman, 2004):

- se obține un volum semnificativ de gaze cu un consum relativ redus de energie (în acest caz nu sunt afectate semnificativ macromoleculele cu masă moleculară mare a căror ardere ar presupune un consum destul de mare de energie, în condițiile în care volumul de gaze ce rezultă este destul de mic – deci ineficient economic;
- reziduul rezultat în urma procesului de piroliză prezintă o serie de caracteristici (structurale și de textură), care îl recomandă ca potențial material adsorbant în procesele de reducere a poluării mediului. Tocmai datorită acestor caracteristici materialele rezultate în urma procesului de piroliză au fost denumite „*deșeuri celulozice activate termic*”.

Plecând de la aceste considerații, în acest capitol s-a urmărit descrierea performanțelor de adsorbție a rumegușului activat termic, în procesele de îndepărtare a colorantului Brilliant Red din medii apoase. Rumegușul activat termic a fost obținut prin piroliză la temperatura de 350 °C (vezi Capitolul IV), iar valorile parametrilor lor de adsorbție au fost comparate cu cele obținute în cazul utilizării cenușii de termocentrale, ca material adsorbant.

Cenușa de termocentrală (rezultată în urma arderii cărbunilor de tip huilă și obținută de la CET II Holboca) a fost aleasă pentru studiul comparativ prezentat în acest capitol din următoarele motive:

- aceasta reprezintă produsul final obținut în urma arderii complete a materialelor combustibile – în felul acesta se pot aduce argumente importante privind aplicabilitatea procesului de piroliză a deșeurilor celulozice în comparație cu arderea completă a acestora;

- studiile noastre anterioare au arătat că cenușa de termocentrală are proprietăți adsorbante și poate reține eficient diferiți coloranți organici din medii apoase. Astfel, coloranți reactivi cum sunt Rhodamine B sau Brilliant Red (Șuteu și colab., 2007a; Șuteu și colab., 2007b; Șuteu și colab., 2010c; Șuteu și colab., 2010d) pot fi îndepărtați cu ușurință din medii apoase, prin adsorbție pe cenușă de termocentrală, modificată sau nu, iar eficiența procesului depinde de tratamentul aplicat materialului adsorbant și de condițiile experimentale.

VII. 1. Descrierea materialelor adsorbante

Rumegușul activat termic a fost obținut prin arderea (calcinarea) rumegușului la temperatura de 350 °C timp de 4 ore, în atmosferă sărăcă în oxigen. Aceste condiții au fost alese astfel încât să corespundă cu cele ale unui proces de piroliză, așa cum sunt ele descrise în literatura de specialitate. Eficiența unui astfel de proces de piroliză în reducerea cantității de rumeguș este evidentă, deoarece din cele 5,2461 g de rumeguș cântărite inițial, după ardere au rămas doar 0,5565 g rumeguș activat termic, ceea ce înseamnă o reducere a masei de rumeguș de peste 9 ori. Rezultate similare au fost obținute și în cazul ligninei, când din 8,7894 g lignină după piroliză au mai rămas doar 0,6229 g lignină activată (o reducere a masei de deșeu de peste 14 ori). Din pacate, materialul obținut în urma procesului de piroliză a ligninei (la 650 °C, timp 4 ore) a fost insuficient pentru realizarea unor studii experimentale detaliate, motiv pentru care aceste rezultate nu sunt discutate în acest capitol, ci vor fi prezentate doar pentru comparație.

Spectrele IR obținute pentru rumegușul activat termic (vezi Capitolul V – figura V.16) au arătat că în urma pirolizei:

- se rup legăturile de hidrogen dintre grupările funcționale de pe suprafața materialului – astfel grupările funcționale devin mai disponibile pentru procesele de adsorbție;

- majoritatea grupărilor funcționale trec în forma redusă, predominante fiind aici grupările de tip hidroxil, carbonil și cele eterice;

- majoritatea lanțurilor hidrocarbonate alifaticе din structura rumegușului inițial sunt eliminate prin ardere (probabil sub formă de CO₂ și H₂O), în scheletul materialului rămânând predominant doar resturile aromatice;

- materialul obținut are structură mult mai afânată decât rumegușul inițial, ceea ce poate reprezenta un avantaj considerabil în procesele de adsorbție.

Toate aceste modificări ale structurii rumegușului în urma procesului de piroliză au determinat o creștere a capacității de adsorbție a rumegușului activat termic cu peste 103 % în cazul reținerii colorantului Orange 16 și cu peste 77 % în cazul reținerii ionilor de Zn(II) din soluții apoase, așa cum s-a arătat în capitolul V.

În comparație cu rumegușul activat termic, cenușa de termocentrală utilizată pentru comparație în acest caz, este un material predominant anorganic care are o consistență fină, în care particulele de diferite mărimi au o formă sferică și o suprafață plană (figura VII.1).

Analiza elementală efectuată în acest caz a demonstrat că în compoziția cenușii de termocentrală intră o serie de elemente anorganice, care în majoritatea lor se găsesc sub formă de oxizi (tabelul VII.1). Mai mult, spectrele IR și difractogramele de raze X înregistrate pentru acest tip de cenușă au arătat că acești oxizi se găsesc în compoziția

cenușii sub formă de minerale, cum sunt: cuarț, mulit, hematit, caolinit, muscovit, rutil și ilit (Harja și colab., 2011; Curteanu și colab., 2013).

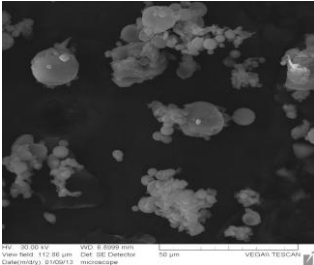


Figura VII. 1. Imaginea SEM a cenușii de termocentrală utilizată în acest studiu.

Tabelul VII. 1. Compoziția chimică a cenușii utilizate pentru comparație în acest studiu (Șuteu și colab., 2007b)

Parametru	Compoziție, %	Parametru	Compoziție, %
SiO ₂	51,21	Pierderi la arderea la 700 °C, %	7,483
Al ₂ O ₃	15,08	Pierderi la 1200°C (totale), %	1,3
Fe ₂ O ₃	6,28	Umiditatea la 105°C, %	0,446
CaO	5,21	Densitatea, kg/m ³	2518
MgO	1,09	Suprafata specifică Blaine, cm ² /g	4126
SO ₃	1,19	Dimensiune 0.04 (fracția masică)	0,1905

Toate aceste detalii structurale ne permit să spunem că pe suprafața cenușii de termocentrală există grupări funcționale cu atomi de oxigen donori, care pot lega moleculele de colorant anionic (cum este Brilliant Red), cel mai probabil, prin legături de hidrogen.

VII. 2. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale rumegușului activat termic

Rumegușul activat termic, după răcire și mojarare, a fost utilizat ca material adsorbant pentru reținerea colorantului Brilliant Red din soluții apoase. Experimentele de laborator au fost realizate în condițiile experimentale optime (stabilite anterior – vezi Șuteu și colab. 2007b), și anume: pH-ul soluției inițiale egal cu 4,0 și o doză de adsorbent de 8,0 g/L, la temperatura camerei (21 °C), iar pentru evaluarea performanțelor de adsorbție ale acestui material s-a urmărit atât influența concentrației inițiale, cât și a timpului de contact dintre faze asupra eficienței reținerii colorantului Briliant Red din soluții apoase, în comparație cu cenușa de termocentrală.

Influența concentrației inițiale a colorantului Brilliant Red din soluții apoase asupra capacității de adsorbție a rumegușului activat termic a fost studiată în domeniul de concentrație cuprins între 20 și 150 mg/L, iar rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în figura VII. 2, comparativ cu cele obținute la utilizarea cenușii de termocentrală, ca material adsorbant.

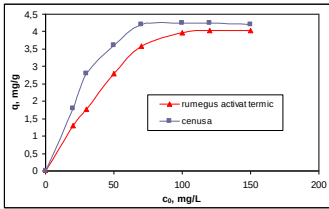


Figura VII.2. Influența concentrației inițiale a colorantului Brilliant Red asupra eficienței adsorbției pe cele două materiale adsorbante, în condiții experimentale optime

Se poate observa că la utilizarea rumegușului activat termic, cantitatea de colorant Brilliant Red reținută pe unitatea de masă este comparabilă cu cea obținută în cazul cenușii de termocentrală, mai ales la valori mari ale concentrației inițiale a colorantului. Trebuie notate însă următoarele diferențe: (i) în domeniul concentrațiilor inițiale mici a colorantului, capacitatea de adsorbție a rumegușului activat termic este mai mică decât cea a cenușii de termocentrală (0 - 70 mg/L); (ii) atingerea palierului de saturație (valori constante ale lui q) are loc la concentrații mai mici de Brilliant Red în cazul cenușii de termocentrală (70 mg/L), decât în cazul rumegușului activat termic (100 mg/L).

Aceste diferențe sunt cel mai probabil datorate mărimii diferite a particulelor de material adsorbant. Astfel, cenușa de termocentrală care este o pulbere fină are particule de dimensiuni mult mai mici decât rumegușul activat termic. Acest lucru face ca suprafața ei specifică să fie mai mare și în consecință capacitatea de adsorbție determinată experimental este mai mare, mai ales în domeniul concentrațiilor mici de colorant. Însă, odată cu creșterea concentrației inițiale a colorantului, diferențele dintre capacitățile de adsorbție ale celor două materiale scade semnificativ, astfel încât pentru o concentrație inițială de 150 mg Brilliant Red/L, valorile lui q obținute experimental variază de la 4,20 mg/g în cazul cenușii de termocentrală la 4,03 mg/g în cazul rumegușului activat termic (mai puțin de 5 %).

Valori semnificativ mai mari pentru capacitatea de adsorbție au fost obținute în cazul utilizării ligninei activată termic, când în aceleași condiții experimentale, valorile lui q cresc cu până la 400 % (tabelul VII.2).

Tabelul VII.2. Valorile comparative ale lui q obținute la adsorbția colorantului Brilliant Red pe rumeguș activat termic, lignină activată termic și cenușă de termocentrală, în condițiile experimentale considerate optime.

c_0 , mg/L	q , mg/g		
	<i>rumeguș activat termic</i>	<i>lignină activată termic</i>	<i>cenușă de termocentrală</i>
20	1,30	2,27	1,80
70	3,58	8,47	4,20
150	4,03	15,73	4,25

Din păcate cantitatea insuficientă de material obținută în urma activării termice a ligninei nu ne permite realizarea unui analize mai detaliate, ci doar menționarea valorilor lui q obținute în acest caz.

Toate aceste observații arată că eficiența reținerii colorantului Brilliant Red depinde mai ales de dimensiunea particulelor de material adsorbant, dar și de prezența unor grupări funcționale cu atomi donori cu care colorantul poate interacționa, cel mai probabil prin legături de hidrogen. Cu cât particulele de material adsorbant au dimensiuni mai mici (cum este cazul ligninei activate termic și a cenușii de termocentrală, care sunt pulberi) cu atât colorantul Brilliant Red este reținut mai eficient, iar dacă pe suprafața adsorbantului există și grupări flexibile cu atomi de oxigen donori care pot participa la formarea de legături de hidrogen (ca în cazul rumegușului și ligninei activate termic), capacitățile de adsorbție cresc și mai mult.

Necesitatea existenței unor grupări funcționale flexibile cu atomi de oxigen donori cu care colorantul Brilliant Red să poată interacționa în timpul procesului de adsorbție este demonstrată de spectrele IR înregistrate pentru rumegușul activat termic înainte și după reținerea colorantului Brilliant Red (figura VII.3). Astfel, se poate observa că după adsorbția colorantului (spectrul 2) singura modificare notabilă este dispariția benzilor de absorbție de la 1116 – 1033 cm^{-1} , care corespund grupărilor C–O din compuși organici carboxilici, derivați funcționali ai acestora, sau inelele siringil (1159 – 1033 cm^{-1}) (Pistorius și colab.,

2009; Murdock și Wetzel, 2009). Acest lucru ne permite să spunem că aceste grupări funcționale sunt implicate în procesul de adsorbție a colorantului Brilliant Red, iar odată ce reținerea colorantului are loc, ele sunt practic „acoperite” cu molecule ale acestuia, ceea ce duce la dispariția benzilor de absorbție corespunzătoare.

Astfel de grupări funcționale flexibile cu atomi de oxigen donori nu sunt prezente în structura cenușii de termocentrală. În cazul cenușii de termocentrală majoritatea atomilor de oxigen sunt incluși în tetraedrele silicatică sau în oxizi, ceea ce îi face mai puțin disponibili pentru procesul de adsorbție. Cu toate acestea, cantitatea de Brilliant Red reținută pe unitatea de masă de cenușă (q, mg/g) este mai mare decât în cazul rumegușului activat termic, tocmai datorită dimensiunilor mici ale particulelor de cenușă, adică a suprafeței specifice mari.

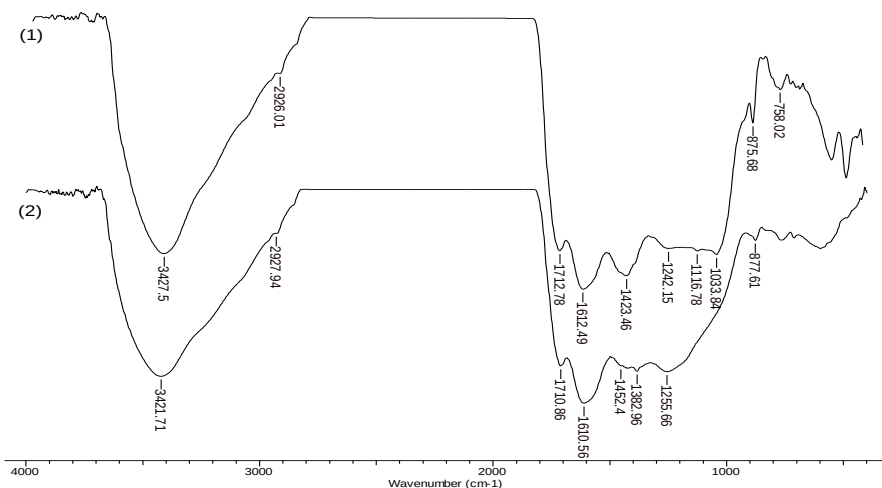


Figura VII. 3. Spectrul IR al rumegușului activat termic înainte (1) și după (2) reținerea colorantului Brilliant Red, în condițiile experimentale optime

În aceste condiții putem spune că o posibilitate de a îmbunătăți eficiența reținerii colorantului Brilliant Red pe rumegușul activat termic ar putea fi reducerea dimensiunilor materialului adsorbant, ceea ce ar presupune o etapă suplimentară de măcinare a acestuia, după încheierea procesului de piroliză.

Izotermele obținute în cazul adsorbției colorantului Brilliant Red pe rumeguș activat termic și pe cenușă de termocentrală au fost modelate cu ajutorul modelelor Langmuir și Freundlich, iar parametrii caracteristici fiecărui model, calculați din dependențele liniare corespunzătoare, sunt prezentați în tabelul VII. 3.

Prin compararea coeficienților de corelație obținuți pentru cele două modele, se poate spune că cel mai adecvat model pentru descrierea adsorbției colorantului Brilliant Red din soluții apoase pe rumeguș activat termic și pe cenușă de termocentrală este modelul Langmuir, în cazul modelului Freundlich valorile lui R^2 fiind mai mici pentru ambele materiale adsorbante studiate. Acest lucru ne permite să spunem că reținerea colorantului Brilliant Red pe cele două materiale adsorbante considerate, are loc treptat, până la acoperirea completă a suprafeței acestora, iar odată ce această „stare de saturație” a fost obținută, procesul de adsorbție nu mai are loc.

Tabelul VII.3. Valorile parametrilor corespunzători modelelor Langmuir și Freundlich, obținute pentru adsorbția colorantului Brilliant Red pe rumeguș activat termic și pe cenușă de termocentrală

Model	Parametru	Rumeguș activat termic	Cenușă termocentrală ^(*)
Langmuir ⁽¹⁾	R^2	0,9967	0,9939
	$q_{\max}$, mg/g	6,42	4,54
	K_L , L/g	0,0263	0,2573
Freundlich ⁽²⁾	R^2	0,9673	0,9878
	$1/n$	1,66	1,91
	K_F	0,3474	0,5950

^(*)Șuteu și colab., 2007b; ⁽²⁾ Șuteu și colab., 2010d

Datele prezentate în tabelul de mai sus arată că valoarea capacității maxime de adsorbție pentru formarea monostratului ($q_{\max}$, mg/g), calculată cu ajutorul ecuațiilor modelului Langmuir este mai mare în cazul utilizării rumegușului activat termic, decât în cazul cenușii de termocentrală, în timp ce valorile constantei Langmuir variază exact invers. Aceste observații ne permit să spunem că în procesul de adsorbție a colorantului Brilliant Red prezența grupărilor funcționale pe suprafața materialului adsorbant joacă un rol important, iar creșterea suprafeței specifice (prin reducerea dimensiunii particulelor) poate îmbunătăți performanțele de adsorbție.

VII. 3. Studiul cinetic al adsorbției colorantului Brilliant Red pe rumeguș activat termic

Rezultatele experimentale obținute la studiul influenței timpului de contact dintre materialul adsorbant și o soluție apoasă ce conține Brilliant Red asupra eficienței procesului de adsorbție, atât pentru rumegușul activat termic, cât și pentru cenușa de termocentrală sunt prezentate în figura VII.4.

Se poate observa din figura VII.4 că valorile lui q (cantitatea de colorant reținută pe unitatea de masă de material adsorbant) cresc odată cu creșterea timpului de contact dintre cele două faze. Așa cum este de așteptat, procesul de adsorbție decurge rapid în etapa inițială, în primele 60 min fiind reținut peste 42 % din cantitatea de colorant în cazul cenușii de termocentrală, și respectiv peste 38 % în cazul utilizării rumegușului activat termic ca material adsorbant. După această etapă inițială procesul de adsorbție devine mult mai lent, iar starea de echilibru este atinsă după aproximativ 120 min, în cazul ambelor materiale adsorbante.

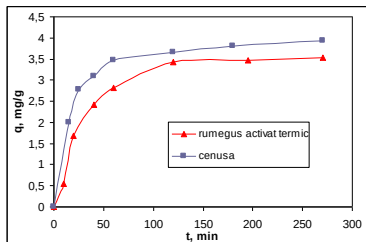


Figura VII.4. Influența timpului de contact asupra eficienței adsorbției colorantului Brilliant Red pe rumeguș activat termic și pe cenușă de termocentrală, în condițiile experimentale optime

Similitudinea dintre dependențele $q = f(t, \text{min})$ obținute experimental la reținerea colorantului Brilliant Red pe rumeguș activat termic și pe cenușă de termocentrală, arată că în procesul de adsorbție sunt implicate aceleași tipuri de interacții în cazul ambelor materiale adsorbante considerate. Pentru a evidenția această comportare similară, studiul

kinetic al procesului de adsorbție a colorantului Brilliant Red a fost realizat utilizând modelul cinetic de ordin pseudo-unu și modelul cinetic de ordin pseudo-doi, a căror ecuații matematice au fost prezentate în capitolul IV.

Parametrii cinetici caracteristici acestor modele au fost calculați din pantele și respectiv interceptele cu ordonata a dependențelor liniare corespunzătoare (figura VII.5), iar valorile obținute pentru fiecare material adsorbant în parte, sunt prezentate în tabelul VII.4.

Comparând valorile coeficienților de corelație (R^2) obținuți pentru dependențele liniare prezentate în figura VII.5, se poate observa că adsorbția colorantului Brilliant Red din soluție apoasă pe rumeguș activat termic și pe cenușă de termocentrală este descrisă cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi, în cazul modelului cinetic de ordin pseudo-unu valorile obținute pentru coeficienții de corelație sunt mult mai mici. În consecință, la adsorbția colorantului Brilliant Red pe cele două materiale adsorbante, etapa determinantă de viteză este interacția dintre moleculele de adsorbant și grupările funcționale superficiale ale adsorbentului, în urma căreia are loc o delocalizare de electroni (Gerente și colab., 2007).

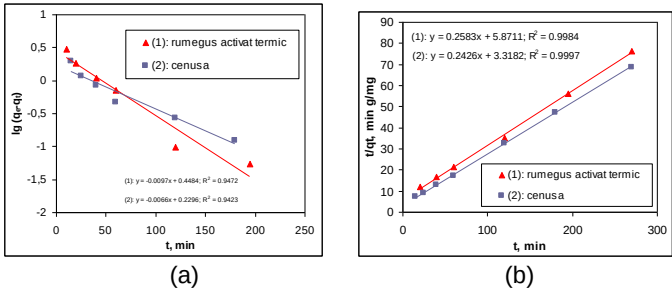


Figura VII.5. Reprezentarea liniară a modelului de ordin pseudo-unu (a) și a modelului de ordin pseudo-doi (b) pentru adsorbția colorantului Brilliant Red

Tabelul VII.4. Valorile parametrilor cinetici corespunzători adsorbției colorantului Brilliant Red pe rumeguș activat termic și cenușă de termocentrală

Model	Parametru	Rumeguș activat termic	Cenușă termocentrală
ordin pseudo-unu	R^2	0,9472	0,9423
	q_e , mg/g	2,81	1,69
	k_1 , 1/min	0,0097	0,0066
ordin pseudo-doi	R^2	0,9984	0,9997
	q_e , mg/g	3,87	4,12
	k_2 , g/mg min	0,0113	0,0177

De asemenea, se poate observa din tabelul VII. 4 că atât valoarea lui q_e cât și cea a constantei de viteză pentru modelul cinetic de ordin pseudo-doi (k_2), sunt mai mari în cazul utilizării cenușii de termocentrală, decât în cazul utilizării rumegușului activat termic ca material adsorbant. Această observație ne permite să spunem că în procesul de adsorbție o importanță majoră o are și suprafața specifică a materialului adsorbant. Cu cât adsorbentul are o dimensiune mai mică a particulelor (cum este cazul cenușii de termocentrală) cu atât numărul de interacții posibile dintre grupările funcționale ale adsorbentului și moleculele de colorant sunt mai numeroase, ceea ce face ca procesul de adsorbție să se desfășoare cu viteze mai mari.

Capitolul VIII

NOI MATERIALE PE BAZĂ DE CELULOZĂ UTILIZATE ÎN REDUCEREA POLUĂRII MEDIULUI

Celuloza, care este component majoritar în compoziția tuturor deșeurilor celulozice, poate fi extrasă din acestea și utilizată ca material adsorbant pentru reținerea unor coloranți organici sau ioni metalici.

Numeroase studii din literatură au arătat însă că celuloza are o capacitate de adsorbție relativ scăzută, deoarece grupările hidroxil prezente în structura ei tind mai degrabă să formeze legături de hidrogen decât să interacționeze cu speciile poluante din soluții apoase (Crini, 2005; Mahajan și Sud, 2013; Singha și Guleria, 2014).

Din această cauză este necesară îmbunătățirea proprietăților de adsorbție ale celulozei extrase din deșeurile celulozice, care ar putea fi realizată prin:

- Sinteza unor materiale elaborate pe bază de celuloză, care să aibă o comportare similară cu cea a schimbătorilor de ioni; în acest caz, în funcție de procesul tehnologic utilizat în sinteza lor, celulozele obținute pot fi de mai multe tipuri: fibre, pulberi microcristaline, pastă de rășinoase, celuloze bacteriene, etc.

- Modificări fizice sau chimice ale grupărilor funcționale ale acesteia (funcționalizări), obținându-se celuloze schimbătoare de ioni, respectiv celuloze chelatizante. Funcționalizarea celulozei se poate realiza printr-o varietate de reacții: esterificare, eterificare, halogenare sau oxidare (Hashim și colab., 2011; O Conell și colab., 2008). Celuloza modificată chimic constituie un tip de adsorbent eficient în reținerea moleculelor voluminoase de poluanți organici (de exemplu coloranți organici) sau a unor ioni metalici.

VIII. 1. Caracterizarea materialelor celulozice utilizate pentru studii comparativ

Pentru acest studiu comparativ am utilizat o celuloză obținută prin sinteză chimică (celuloza de tip Cellets, corespunzătoare primei categorii) și o celuloză funcționalizată cu un reactiv organic (aminoetil celuloza funcționalizată cu colorantul Orange 16, corespunzătoare celei de-a doua categorii).

VIII. 1. 1. Celuloza de tip Cellets

Studiile experimentale s-au bazat pe folosirea ca material adsorbant a unui nou material pe baza de celuloză, procurat de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași: celuloza microcristalină de tip *Cellets*. Acesta reprezintă un tip de celuloză care combină diferite proprietăți, cum ar fi sfericitate perfectă a particulelor, distribuție uniformă a mărimii, friabilitate scăzută, solubilitate scăzută și inerție. *Cellets* sunt pelete de celuloză microcristalină, produse exclusiv din celuloză microcristalină și apă purificată, fără nici un aditiv. Caracteristicile fizice și chimice ale celulozei de tip Cellets sunt prezentate în tabelul VIII.1. (Șuteu și colab., 2015).

Particulele de celuloză Cellets au fost caracterizate structural și morfologic prin analize FTIR și SEM. Spectrul IR (figura VIII.1) evidențiază benzi de absorbție caracteristice pentru orice material celulozic.

de acid legate la aceeași matrice, ceea ce determină ca, în funcție de pH-ul mediului, să poată reține din soluție atât specii cationice cât și anionice.

Tabelul VIII.1. Caracteristici fizico – chimice ale particulelor de celuloză microcristalină

	Celuloza de tip Cellets
<i>Dimensiune particule</i>	200 – 355 μm ($\geq 85 \%$)
<i>Pierdere prin uscare</i>	$\leq 7.0 \%$
<i>Densitate (g /cm3)</i>	$0.80 \pm 5 \%$
<i>Grad de sfericitate</i>	0.90 ± 0.05
<i>Grad de polimerizare</i>	≤ 350
<i>Valoare pH</i>	5.0 – 7.0
<i>Conductivitate ($\mu\text{S} / \text{cm}$)</i>	≤ 75

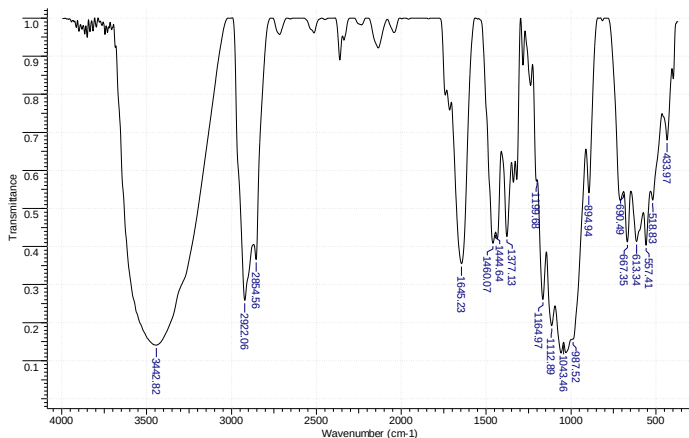


Figura VIII.1. Spectrul IR pentru celuloza de tip Cellets

Morfologia suprafeței a fost caracterizată prin analiza SEM (figura VIII.2.) (Șuteu și colab., 2015).

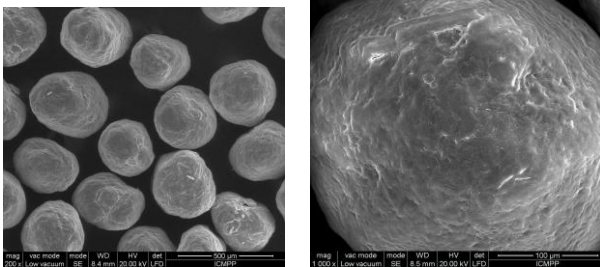


Figura VIII.2. Imagini SEM pentru celuloza de tip Cellets

VIII. 1. 2. Aminoetil celuloza functionalizată cu colorantul reactiv Orange 16

Aminoetil celuloza (la care gruparea funcțională este - $\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) are o capacitate de schimb ionic de 0.8 ± 0.1 mequiv/g. Grefarea grupării aminoetil în structura

celulozei este o procedură simplă și ieftină, care necesită reactivi chimici comuni și îmbunătățește semnificativ eliminarea poluanților din soluție apoasă dar numai în cazul speciilor încărcate negativ. În cazul ionilor metalelor grele, care în soluție apoasă sunt predominant încărcate pozitiv, eficiența de îndepărtare este destul de redusă, în principal datorită repulsiilor electrostatice.

Acest comportament al aminoetilor celulozei în funcție de încărcarea speciilor poluante din soluția apoasă a fost punctul de plecare pentru funcționalizarea ei cu coloranți organici, înainte de a fi utilizată pentru reținerea unor ioni metalici poluanți. Adsorbția ionilor metalici pe celuloze modificate cu coloranți este posibilă doar în cazul coloranților care conțin în moleculă unități structurale susceptibile de a forma complecși cu ionii metalelor tranziționale. Corespund acestei cerințe coloranții care conțin grupe funcționale hidroxil, carboxil, aminice, în poziții o, o' față de cromoforul azo sau coloranți cu grupe o, o' sau peri-hidroxilice, hidroxilice și aminice, hidroxilice și carboxilice (Șuteu și colab., 1998). Colorantul reactiv Orange 16 întrunește condițiile structurale de ligand pentru ionii metalici și de aceea a fost utilizat în acest studiu pentru funcționalizarea aminoetilor celulozei.

Modificarea celulozei cu colorant s-a realizat prin adsorbție statică la temperatura de 25°C, pH neutru și timp de contact soluție - aminoetil celuloză de 24 ore (25 g celuloză s-au echilibrat cu 1000 ml soluție colorant având concentrația de 0,1g /L) (Șuteu și colab., 2008) .

Adsorbenții celulozici modificați cu coloranți reactivi constituie liganzi în complexarea ionilor metalici poluanți din apele reziduale asigurând astfel posibilitatea depoluării apei și menținerea echilibrului ecologic al biotopurilor vegetale și animale. (Șuteu și colab., 1998).

VIII. 2. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale celulozei de tip Cellets

În studiile experimentale efectuate pentru a analiza performanțele adsorbitive ale celulozei de tip Cellets, am urmărit influența concentrației inițiale a speciilor poluante și a timpului de contact asupra eficienței procesului de adsorbție a colorantului anionic Brilliant Red și a ionilor de Zn(II), în condițiile experimentale stabilite anterior ca fiind optime (Șuteu și colab., 2015).

În figurile VIII.3 și VIII.4 este prezentată influența concentrației inițiale și a timpului de contact asupra eficienței procesului de adsorbție a colorantului Brilliant Red și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase pe celuloza de tip Cellets, în comparație cu valorile obținute pentru rumegușul activat termic.

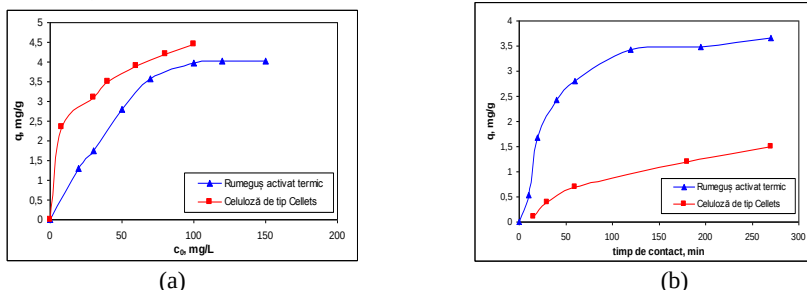


Figura VIII.3. Influența concentrației inițiale (a) și a timpului de contact (b) asupra adsorbției colorantului Brilliant Red pe celuloza de tip Cellets și pe rumeguș activat

Din datele obținute în urma determinărilor experimentale și reprezentate în figurile VIII.3.a și VIII.4.a, reiese că celuloza de tip Cellets are caracteristici de adsorbție mai bune decât ale rumegușului activat prin tratament termic, atât pentru colorantul Brilliant Red cât și pentru ionii de Zn(II).

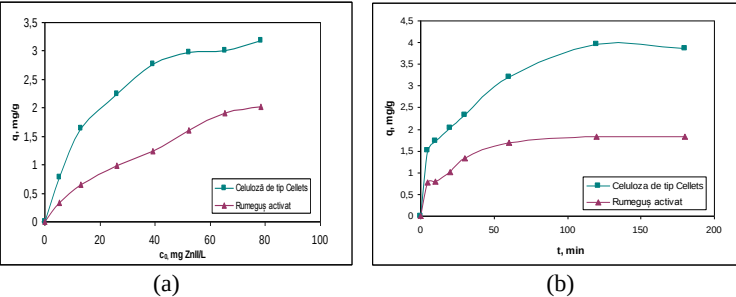


Figura VIII.4. Influența concentrației inițiale (a) și a timpului de contact (b) asupra adsorbției ionilor de Zn(II) pe celuloză de tip Cellets și pe rumeguș activat termic

În tabelul VIII. 2 sunt prezentate comparativ valorile capacităților de adsorbție (q , mg/g) ale celulozei de tip Cellets cu cele ale rumegușului activat termic pentru ambele specii poluante studiate, precum și procentul de creștere a capacității adsorbtive (%) în cazul utilizării celulozei sintetice.

Tabelul VIII.2 Valori comparative ale capacităților de adsorbție pentru cele două materiale adsorbante studiate

Specia poluantă	C_0 mg/L	q , mg/g		Variația capacității de reținere %
		Rumeguș activat termic	Celuloză de tip Cellets	
Brilliant Red	20	1,32	2,35	77,23
	50	2,78	3,5	25,03
	100	3,97	4,45	17,41
Zn(II)	5,23	0,32	0,77	140
	39,23	1,24	2,43	122,58
	78,46	2,02	3,17	56,3

Din datele experimentale prezentate în tabelul VIII.2 rezultă că:

- În cazul utilizării celulozei de tip Cellets are loc o creștere a capacității de reținere pentru ambele specii poluante dar această creștere nu este una spectaculoasă. Această creștere moderată a capacităților de adsorbție a celulozei de tip Cellets atât pentru colorantul Brilliant Red, cât și pentru ionii de Zn(II) poate fi atribuită dimensiunilor mici ale porilor celulozei, care asigură o suprafață de adsorbție mare.
- Pentru ionii de Zn(II) creșterea capacității de adsorbție a celulozei de tip Cellets este mai evidentă decât pentru colorantul organic Brilliant Red; această afinitate diferită a celulozei sintetice pentru cele două specii poluante poate fi justificată prin faptul că molecula de colorant este voluminoasă și reținerea ei are loc doar la suprafața adsorbentului.

• Procentul cu care crește capacitatea de adsorbție în cazul utilizării celulozei Cellets scade cu creșterea concentrației speciei poluante din soluția apoasă. Creșterea valorii capacității de adsorbție la valori mici ale concentrației colorantului Brilliant Red, respectiv a ionilor de Zn(II), arată că celuloza sintetică este mai eficientă pentru reținerea poluanților din soluții diluate ($C_0 = 20$ mg Brilliant Red/L; $C_0 = 5,23$ mg Zn(II)/L).

Un alt parametru experimental studiat a fost timpul de contact, iar rezultatele experimentale obținute la adsorbția colorantului Brilliant Red și a ionilor de Zn(II) sunt prezentate în figurile VIII.3.b și VIII.4.b.

În cazul reținerii ionilor de Zn(II), timpul necesar pentru atingerea echilibrului crește de la 60 minute în cazul rumegușului activat termic la 180 minute în cazul celulozei de tip Cellets.

O creștere spectaculoasă a timpului necesar pentru atingerea echilibrului de adsorbție are loc în cazul colorantului Brilliant Red, pentru care echilibrul de adsorbție se stabilește după aproximativ 60 minute în cazul utilizării rumegușului activat și abia după 2000 minute în cazul utilizării Celulozei de tip Cellets.

Creșterea semnificativă a timpului necesar pentru atingerea stării de echilibru pentru adsorbția celor două specii poluante studiate (mai ales în cazul colorantului Brilliant Red) precum și creșterea moderată a capacității de adsorbție în cazul celulozei de tip Cellets față de rumeguș arată că valorificarea deșeurilor celulozice în reducerea poluării mediului prin reținerea unor specii poluante din soluții apoase, este mai avantajoasă din punct de vedere economic decât utilizarea celulozei sintetice.

VIII. 3. Evaluarea performanțelor de adsorbție ale aminoetil celulozei funcționalizate cu Orange 16

Pentru a analiza performanțele adsorbitive ale acestui material celulozic, în determinările experimentale efectuate s-a urmărit influența concentrației inițiale și a timpului de contact asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor de Zn(II) pe aminoetil celuloză modificată cu colorant Orange 16, în condițiile experimentale stabilite anterior ca fiind optime (Nacu și colab., 2015c).

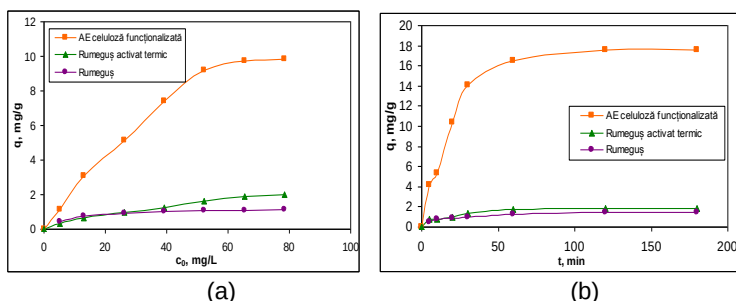


Figura VIII.5. Influența concentrației inițiale (a) și a timpului de contact (b) asupra adsorbției ionilor de Zn(II) pe aminoetil celuloza funcționalizată cu Orange 16 (Nacu și colab., 2015c), rumeguș activat termic și rumeguș neactivat (Nacu și colab., 2015b)

În ceea ce privește influența timpului de contact asupra procesului de reținere a ionilor de Zn(II) pe aminoetil celuloza funcționalizată (figura VIII.5.b) nu apar diferențe semnificative față de rumeguș (fie el activat termic sau neactivat), în toate cele trei

cazuri studiate timpul necesar stabilirii echilibrului de adsorbție fiind de aproximativ 60 minute.

În schimb, din figura VIII.5.a se poate observa cu ușurință îmbunătățirea substanțială a performanțelor de adsorbție a ionilor de Zn(II) pentru celuloza funcționalizată, în comparație cu rumegușul activat termic și neactivat.

În tabelul VIII.3. sunt prezentate comparativ valorile capacităților de adsorbție (q, mg/g) ale aminoetil celulozei funcționalizate cu colorantul Orange 16, atât cu cele ale rumegușului activat termic, cât și cu cele ale rumegușului neactivat pentru ionii de Zn(II), precum și procentul de creștere a capacității de adsorbție (%) în cazul utilizării celulozei funcționalizate față de cele două forme ale rumegușului.

Tabelul VIII.3. Valori comparative ale capacităților de adsorbție a ionilor de Zn(II) pentru cele trei materiale adsorbante studiate (Nacu și colab., 2015b,c)

C₀, mg/L	q, mg/g			Variația capacității de reținere (%) a aminoetil celulozei funcționalizate față de:	
	Rumeguș neactivat	Rumeguș activat termic	Aminoetil celuloză funcționalizată	Rumeguș neactivat	Rumeguș activat termic
5,23	0,43	0,32	1,12	160,46	250
39,23	1,03	1,24	7,43	621,35	499,19
78,46	1,13	2,02	9,85	771,68	387,62

Din datele experimentale prezentate în tabelul VIII.3. rezultă că în cazul utilizării aminoetil celulozei funcționalizate cu colorantul Orange 16, capacitate de reținere a ionilor de Zn(II) crește foarte mult față de rumegușul în stare nativă dar și față de rumegușul activat termic iar această creștere este cu atât mai pronunțată, cu cât concentrația inițială a ionului metalic este mai mare. Această îmbunătățire substanțială a capacității de adsorbție a aminoetil celulozei funcționalizate poate fi explicată astfel: prin reținerea colorantului Orange 16 pe aminoetil celuloză crește numărul de grupări funcționale de pe suprafața celulozei care pot interacționa cu ionii metalici conducând astfel la o reținere mult mai bună a acestora.

CONCLUZII GENERALE

Poluarea mediului este o problemă gravă a secolului nostru, deoarece sursele de poluare sunt numeroase iar efectele negative asupra vieții plantelor, animalelor și omului sunt multiple, uneori ireversibile, alteori chiar letale. De aceea, preocupările actuale ale cercetătorilor sunt îndreptate spre găsirea unor soluții pentru reducerea poluării mediului.

Adsorbția este un proces eficient de îndepărtare a poluanților din apele uzate, a cărui largă aplicabilitate în reducerea poluării mediului este datorată costului foarte scăzut și varietății mari de materiale, naturale sau sintetice, care pot fi utilizate ca adsorbanți. Activitățile industriale generează cantități variabile de deșeuri solide, printre care se numără și deșeurile celulozice.

În acest context, studiile experimentale au vizat *utilizarea deșeurilor celulozice (rumegușul și lignina) pentru îndepărtarea prin adsorbție a speciilor poluante din mediile apoase* iar rezultatele obținute au evidențiat următoarele aspecte:

- Cantitatea de specie poluantă reținută pe unitatea de material adsorbant (q , mg/g), atât în cazul rumegușului cât și în cazul ligninei, depinde de pH-ul soluției inițiale: - în cazul utilizării rumegușului cele mai mari valori ale capacității de adsorbție au fost obținute la $pH = 1$ în cazul colorantului Orange 16, și la $pH = 1,09$ și $6,23$ în cazul ionilor de $Zn(II)$.

- în cazul utilizării ligninei, reținerea colorantului Methylene Blue decurge cu eficiența cea mai ridicată în intervalul de pH cuprins între $6 - 8$, în timp ce pentru Brilliant Red, adsorbția este maximă în mediu puternic acid ($pH < 1,5$); pentru ionii metalici reținuți pe lignină (Cu^{2+} și Pb^{2+}), cele mai mari valori ale capacității de adsorbție au fost obținute la $pH = 6$.

- Doza optimă de deșeu celulozic utilizat în procesul de adsorbție a speciilor poluante din medii apoase este de 8 g rumeguș/L (atât pentru reținerea ionilor de $Zn(II)$, cât și pentru reținerea colorantului Orange 16) iar în cazul utilizării ligninei doza optimă diferă în funcție de specia poluantă reținută: 14 g/L pentru îndepărtarea colorantului Brilliant Red, 4 g/L pentru adsorbția colorantului Methylene Blue și 5 g/L pentru reținerea $Cu(II)$ și $Pb(II)$.

- Cantitatea de specie poluantă (q , mg/g) reținută pe ambele deșeuri celulozice crește cu creșterea concentrației inițiale a speciei poluante: atât colorantul Orange 16 și ionii de $Zn(II)$ (la utilizarea rumegușului ca material adsorbant), cât și coloranții Brilliant Red și Methylene Blue și ionii de Cu^{2+} și Pb^{2+} (în cazul utilizării ligninei). Pentru toate cazurile studiate, procentul de îndepărtare ($R\%$) a speciei poluante crește, de asemenea, cu creșterea concentrației inițiale, cu excepția reținerii coloranților organici Methylene Blue și Brilliant Red pe lignină, unde are loc o evoluție inversă a valorii L ($R\%$).

- Eficiența reținerii speciilor poluante din medii apoase pe ambele deșeuri celulozice studiate crește concomitent cu creșterea timpului de contact. Astfel:

- în cazul utilizării rumegușului, timpul de contact necesar stabilirii echilibrului de adsorbție este de 240 minute pentru reținerea colorantului Orange 16 și de 100 de minute pentru adsorbția ionilor de $Zn(II)$.

- dacă se utilizează lignina ca adsorbent, pentru reținerea colorantului Methylene Blue este necesar un timp de contact între faze de 300 de minute pentru a se realiza procesul de adsorbție iar pentru Brilliant Red, echilibrul se stabilește abia după 500 de minute; pentru îndepărtarea ionilor metalici (atât Cu^{2+} cât și Pb^{2+}) valoarea optimă a timpului de contact este de 120 minute.

■ Temperatura este un alt factor care influențează procesul de reținere a speciilor poluante pe cele două deșeuri celulozice. Dacă în cazul utilizării rumegușului pentru reținerea Zn(II), temperatura influențează destul de puțin eficiența procesului de adsorbție, în cazul ligninei, creșterea temperaturii soluției care conține specia poluantă determină o creștere a capacității de adsorbție a acestui material celulozic pentru coloranții reținuți, iar această creștere este mai accentuată în cazul colorantului Methylene Blue decât în cazul colorantului Brilliant Red.

■ Modelarea izotermelor de adsorbție obținute experimental s-a făcut cu ajutorul modelelor Freundlich, Langmuir și Dubinin-Radushkevich. Rezultatele obținute au arătat că modelul Langmuir este cel mai adecvat pentru descrierea procesului de adsorbție a tuturor speciilor poluante studiate și pentru ambele deșeuri celulozice utilizate ca adsorbent.

■ Modelul Dubinin-Radushkevich a fost utilizat în modelarea datelor experimentale pentru a aprecia natura fizică sau chimică a procesului de adsorbție a ionilor metalici pe cele două deșeuri celulozice:

- în cazul adsorbției ionilor de Zn(II) pe rumeguș, valorile obținute pentru energia medie de adsorbție sunt apropiate de valoarea de 8 kJ/mol atunci când adsorbția decurge la pH = 1,09, și cuprinse între 8 și 16 kJ/mol, atunci când adsorbția ionilor de Zn(II) are loc la pH = 6,23. În consecință, se poate spune că în mediu acid (la pH = 1,09), reținerea ionilor de Zn(II) are loc predominant prin legături fizice, cel mai probabil, legături de hidrogen, în timp ce odată cu creșterea pH-ului soluției inițiale spre mediu neutru (pH = 6,23), interacțiile chimice (probabil de tip schimb ionic), între ionii pozitivi și grupările funcționale de pe suprafața rumegușului, devin mai importante.

- în cazul ligninei utilizate ca material adsorbant, valorile energiei medii de adsorbție mai mari de 8 kJ/mol, obținute pentru ambii ioni metalici studiați (12,91 kJ/mol pentru Pb(II) și respectiv 12,89 kJ/mol pentru Cu(II)), arată clar că reținerea ionilor de Pb(II) și Cu(II) din soluții apoase are loc prin interacțiuni chimice (probabil de tip schimb ionic), între ionii pozitivi și grupările funcționale disociate de pe suprafața materialului adsorbant.

■ Din punct de vedere cinetic, adsorbția colorantului Orange 16 și a ionilor de Zn(II) din soluții apoase pe rumeguș, respectiv a ionilor de Pb(II) și Cu(II) pe lignină este descrisă cel mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi, care consideră că etapa determinantă de viteză a procesului de adsorbție implică interacția chimică dintre doi parteneri: specia poluantă, prezentă în soluția apoasă, și grupările funcționale ale adsorbentului.

În vederea creșterii eficienței procesului de adsorbție, atât rumegușul cât și lignina au fost activate prin tratament termic. Studiile experimentale utilizate în cazul reținerii speciilor poluante pe deșeurile activate termic au vizat compararea performanțelor de adsorbție ale acestora, cu cele ale rumegușului, respectiv celulozei în forma lor nativă și au arătat că:

■ Rumegușul activat prin tratament termic are caracteristici de adsorbție net superioare rumegușului în formă nativă, atât în ceea ce privește reținerea colorantului Orange 16, cât și pentru reținerea ionilor de Zn(II) din soluții apoase. Astfel:

- Cantitatea de colorant Orange 16 sau ioni de Zn(II) reținuți pe unitatea de masă de material adsorbant este mult mai mare în cazul rumegușului activat prin tratament termic decât în cazul rumegușului ners, iar această creștere este cu atât mai evidentă cu cât concentrația inițială a speciei poluante din soluție este mai mare. - -

Valorile calculate pentru $q_{\max}$ sunt mai mari pentru rumegușul activat prin tratament termic decât în cazul rumegușului ners în cazul colorantului Orange 16, în timp ce în cazul ionilor de Zn(II), valorile obținute pentru $q_{\max}$ sunt mai mici pentru rumegușul activat prin tratament termic decât în cazul rumegușului ners.

- În ceea ce privește timpul de contact, singura diferență notabilă apare în cazul reținerii colorantului Orange 16 pe rumeguș activat prin tratament termic, unde timpul de contact necesar pentru atingerea echilibrului scade de la 200 min la 60 min. În cazul ionilor de Zn(II), valoarea timpului de contact necesară pentru atingerea echilibrului rămâne de aproximativ 60 min, atât pentru rumegușul activat prin tratament termic, cât și pentru rumegușul nears.

■ Activarea termică a ligninei duce la obținerea unui material adsorbant cu caracteristici de adsorbție pentru Pb(II) net superioare ligninei nearse:

- pentru o concentrație inițială a Pb(II) de 662 mg/L, capacitatea de adsorbție obținută crește de mai mult de 4 ori. Pe de altă parte, procente de îndepărtare (R, %) au valori foarte mari, cuprinse între 92,31 și 99,79 %, ceea ce sugerează clar reținerea cantitativă a ionilor de Pb(II) pe acest material adsorbant. Din păcate, creșterea caracteristicii de adsorbție ale ligninei activate termic nu este datorată strict unui proces de adsorbție, ci mai degrabă precipitării ionilor de Pb(II) (probabil sub formă de hidroxizi greu solubili). În acest caz, particulele de lignină activată termic devin „centri de precipitare” pentru ionii de Pb(II), care găsesc pe suprafața lor suficiente grupări hidroxil care să le permită transformarea într-un compus greu solubil, ceea ce face ca timpul necesar realizării acestui proces să fie foarte scurt.

- Mecanismul combinat adsorbție – precipitare care are loc la utilizarea ligninei activate termic, îmbunătățește considerabil performanțele acestui material în procesele de adsorbție a ionilor de Pb(II), dar îngreunează recuperarea lor, deoarece hidroxidul de plumb este un compus greu solubil în majoritatea soluțiilor de acizi minerali, iar utilizarea soluțiilor alcaline are ca rezultat și dizolvarea particulelor de lignină, și deci imposibilitatea reciclării adsorbentului. Mai mult, șlamul format în urma depunerii precipitatului pe granulele de lignină activată termic, reprezintă la rândul său o sursă de poluare, care necesită tratamente specifice.

Studiile existente în literatură au arătat că *utilizarea deșeurilor celulozice* (în special a rumegușului) *ca și combustibil* pentru producerea de energie, este mult mai avantajoasă în procesele de gazeificare, care presupun piroliza deșeurilor celulozici la o temperatură de 350 °C, în atmosferă săracă în oxigen. Performanțele adsorbitive ale rumegușului astfel activat termic au fost evaluate în procesele de reținere a colorantului Brilliant Red din soluții apoase, comparativ cu cele obținute în cazul utilizării cenușii de termocentrale, ca material adsorbant iar determinările experimentale realizate în acest scop au arătat următoarele:

■ Cantitatea de colorant Brilliant Red reținută pe unitatea de masă de rumeguș activat termic este comparabilă cu cea obținută în cazul cenușii de termocentrală, cu următoarele diferențe: (i) în domeniul concentrațiilor inițiale mici a colorantului, capacitatea de adsorbție a rumegușului activat termic este mai mică decât cea a cenușii de termocentrală (0 -70 mg/L);(ii) atingerea palierului de saturație (valori constante ale lui q) are loc la concentrații mai mici de Brilliant Red în cazul cenușii de termocentrală (70 mg/L), decât în cazul rumegușului activat termic (100 mg/L). Aceste diferențe sunt cel mai probabil datorate mărimii diferite a particulelor de material adsorbant.

■ Procesul de adsorbție a colorantului Brilliant Red din soluții apoase pe rumeguș activat termic și pe cenușă de termocentrală este descris de modelul Langmuir. În consecință, reținerea colorantului Brilliant Red pe cele două materiale adsorbante are loc treptat, până la acoperirea completă a suprafeței acestora, iar odată ce această „stare de saturație” a fost obținută, procesul de adsorbție nu mai are loc.

■ Din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție a colorantului Brilliant Red din soluție apoasă pe rumeguș activat termic și pe cenușă de termocentrală este descrisă cel

mai bine de modelul cinetic de ordin pseudo-doi. Rezultatele obținute în urma modelării au evidențiat faptul că în procesul de adsorbție a colorantului Brilliant Red o importanță majoră o are și suprafața specifică a materialului adsorbant. Cu cât adsorbentul are o suprafață specifică mai mare, cu atât numărul de interacții posibile dintre grupările funcționale ale adsorbentului și moleculele de colorant sunt mai numeroase, ceea ce face ca procesul de adsorbție să se desfășoare cu viteze mai mari.

O altă direcție de valorificare a deșeurilor celulozice este *utilizarea lor ca precursori în sintezele organice*. Studiile experimentale efectuate în acest sens au urmărit reținerea unor specii poluante pe două tipuri de materiale celulozice noi, obținute cu ajutorul celulozei extrase din deșeuri celulozice: celuloza microcristalină de tip Cellets (utilizată pentru reținerea colorantului Brilliant Red și a ionilor de $Zn(II)$) și aminoetil celuloza funcționalizată cu colorant reactiv Orange 16 (pentru care a fost studiată reținerea ionilor de $Zn(II)$). Determinările au vizat influența concentrației inițiale și a timpului de contact asupra procesului de adsorbție a speciilor poluante analizate pe materialul respectiv. Rezultatele obținute au fost comparate cu performanțele de adsorbție ale unui deșeu celulozic utilizat în acest studiu (rumegușul, atât în forma sa nativă cât și după activare termică), în vederea stabilirii avantajelor sau dezavantajelor pe care le au aceste materiale celulozice elaborate pentru reținerea unor specii poluante din medii apoase față de deșeurile celulozice:

- În cazul utilizării celulozei de tip Cellets are loc o creștere a capacității de reținere (q , mg/g) pentru ambele specii poluante față de rumegușul activat termic dar această creștere este moderată și poate fi datorată dimensiunilor mici ale porilor celulozei microcristaline, care asigură o suprafață de adsorbție mai mare pentru colorantul organic sau ionul metalic din soluția apoasă.

- În cazul utilizării aminoetil celulozei funcționalizate cu colorantul Orange 16 pentru reținerea ionilor de $Zn(II)$ din soluții apoase, timpul de contact dintre faze necesar stabilirii echilibrului de adsorbție este aproximativ același ca și în cazul utilizării rumegușului (fie el activat termic sau neactivat), pentru toate cele trei materiale adsorbante studiate timpul necesar stabilirii echilibrului de adsorbție fiind de 60 minute.

- Capacitatea de reținere a ionilor de $Zn(II)$ pe aminoetil celuloza funcționalizată cu Orange 16 (q , mg/g) are valori mult mai mari față de rumegușul activat termic și neactivat, datorită creșterii numărului de grupări funcționale cu care poate să interacționeze ionul metalic (în special prin reacții de complexare) prin modificarea chimică a celulozei cu colorantul organic. Cu toate că este un adsorbent mult mai scump față de rumegușul utilizat ca deșeu celulozic, creșterea semnificativă a performanțelor de adsorbție ale celulozei astfel funcționalizate prezintă un dublu avantaj, și anume: aminoetil celuloza poate fi utilizată mai întâi pentru reținerea colorantului Orange 16 din efluenții textili (realizându-se astfel funcționalizarea ei cu costuri mici datorită condițiilor simple în care are loc) și apoi utilizată pentru reținerea ionilor de $Zn(II)$ din medii apoase (de exemplu, din efluenții proveniți din stațiile de galvanizare).

Utilizarea la scară largă a acestor deșeuri celulozice (rumegușul și lignina) în procesele de reducere a poluării mediului are în primul rând o justificare economică, deoarece în țara noastră se găsesc cantități însemnate de astfel de deșeuri (atât din industria prelucrării lemnului, cât și din industria fabricării hârtiei) care ar putea fi valorificate în mai multe direcții, cu costuri mici. Astfel, în paralel cu reținerea diferitor specii poluante, deșeurile celulozice pot fi utilizate pentru obținerea de energie (termică sau electrică) și ca precursori în sintezele organice iar materialele rezultate în urma acestor procese de valorificare prezintă, de asemenea, proprietăți adsorbante, contribuind astfel și mai mult la reducerea poluării mediului.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C., Tung, K.L., *Typical lignin-cellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review*, Biores. Technol. 160, (2014), 57-66.
- Agarwal M., Tardio J., Mohan S. V., *Pyrolysis Biochar from Cellulosic Municipal Solid Waste as Adsorbent for Azo Dye Removal: Equilibrium Isotherms and Kinetics Analysis*, International Journal of Environmental Science and Development, 6(1), (2015), 67-72.
- Ahmad A.A., Hameed B.H., Aziz N., *Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling*, J. Hazard. Mater., 141(1), (2007), 70-76.
- Albanis T. A., Hela D. G., Sakellarides T. M., Danis T. G., *Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column technique*, Int. J. Global Nest, 2(3), (2000), 237-244.
- Al-Rub F.A.A., *Biosorption of zinc on palm tree leaves: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies*, Separation Science and Technology 41 (2006) 3499–3515.
- Alyuz B., Veli S., *Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins*, J. Hazard. Mater., 167, (2009), 482–488.
- Apostol T., Marculescu C., *Managementul deșeurilor solide*, Editura AGIR, București, 2007.
- Asadullah M., *Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29, (2014), 201-205.
- Babel S., Kurniawan T.A., *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*, Journal of Hazardous Materials, B97, (2004), 219–243.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka M.R., Adrian D.D., *A review of potentially low cost sorbents for heavy metals*, Water Research, 33 (11), (1999), 2469 – 2479.
- Bejan M., Rusu T., Avram Simona, *Metode performante de recuperare a metalelor grele din apele de mină*, Buletinul AGIR nr. 1/2007
- Bertea A., Voroniuc Otilia, Bertea Anișoara, *Protecția mediului în finisarea textilă – impactul coloranților din apele uzate asupra mediului*, Casa de Editura Venus, Iași, (2003).
- Bhatnagar A., Jain A. K., *A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water*, Journal of Colloid and Interface Science, 28,1 (2005), 49-55.
- Burkinshaw S. M., *The application of dyes*, in D.Waring and G.Hallas (ed.), "The chemistry and applications of dyes", Ch.7, (1990), 237-380.
- Chong, K.H., Volesky, B., *Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models*, Biotechnology and Bioengineering, 47, (1995), 451-460.
- O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F., *Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review*, Bioresource Technology, 99, (2008), 6709-6724.
- Cooper Peper, *Color in dyehouse effluent*, edited by Society of Dyers and Colourist, Courtlands Textiles, Nottingham, (1995).
- Crini G., *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*, Progress in Polymer Science, 30, (2005), 38-70.
- Crist R.H., Martin J.R., Crist D.R., *Use of a novel formulation of kraft lignin for toxic metal removal from process waters*, Sep. Sci. Technol., 39, (2004,) 1535–1545.
- Curteanu S., Buema G., Piuleac C. G., Sutiman D. M., Harja M., *Neuro-evolutionary optimization methodology applied to the synthesis process of ash based adsorbents*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2013),

- Dahiya S., Tripathi R.M., Hegde A.G., *Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass*, Journal of Hazardous Materials, 150, (2008), 376–386.
- Dean J.A., *Analytical Chemistry Handbook*, 3rd Edition, McGraw-Hill Inc., New York, USA, (1995).
- Demirbas A., *Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification*, J. Hazard. Mater., B 109, (2004), 221–226.
- Demirbas A., *Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review*, Journal of Hazardous Materials, 157, (2008), 220–229.
- Deng L., Su Y., Su H., Wang X., Zhu X., *Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae Cladophora fascicularis: equilibrium, kinetics and environmental effects*, Adsorption, 12, (2006), 267–277.
- Donmez, G., Aksu, Z., Ozturk, A., Kutsal, T., *A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae*, Process Biochemistry, 34, (1999), 885–892.
- Dursun A.Y., *A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated Aspergillus niger*, Biochemical Engineering Journal, 28, (2006), 187–195.
- Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M., *Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature*, Biores. Technol., 101, (2010), 5043–5053.
- Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indrawati N., Ismadji S., *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies*, Journal of Hazardous Materials, 162, (2009), 616–645.
- Feng, Q., Cheng, H., Li, J., Wang, P., Xi, Y., *Adsorption behavior of basic dye from aqueous solution onto alkali extracted lignin*, BioResources, 9(2), (2014), 3602 – 3612.
- Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (Eds.), *Water Analysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1988).
- Gao, R., Wang, J., *Effects of pH and temperature on isotherm parameters of chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge*, J. Hazard. Mater., 145, (2007), 398–403.
- Gardea-Torresdey, J.L., Becker-Hapak, M.K., Hosea, J.M., Darnall, D.W., *Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding*, Environmental Science and Technology, 24, (1990), 1372–1378.
- Gavrilescu M. (coord), Căliman A.F., Robu B. M., Smaranda C., Pavel V.L., *Poluanți persistenți în mediul înconjurător. 3. Metale grele*, Editura Politehniun, Iași, (2009a).
- Gavrilescu M. (coord), Căliman A.F., Robu B. M., Smaranda C., Pavel V.L., *Poluanți persistenți în mediul înconjurător. 2. Poluanți organici persistenți și coloranți*, Editura Politehniun, Iași, (2009b).
- Gavrilescu M., Nicu M., *Reducerea poluanților la sursă și minimizarea deșeurilor*, Editura Ecozone, Iași, (2004).
- Geçgel U., Özcan G., Gürpınar, C.G., *Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (Pisum sativum)*, Journal of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/614083>, 2013.
- Gosselink R.J.A., de Jong E., Guran B., Abacherli A., *Ind. Crop. Prod.*, 20, 121, (2004).
- Guo X.Y., Zhang A.Z., Shan X.Q., *Adsorption of metal ions on lignin*, Journal of Hazardous Material, 151, (2008), 134–142.
- Hameed, B.H., Din, A. T.M., Ahmad, A.L., *Adsorption of methylene blue onto bamboo – based activated carbon: Equilibrium and kinetic studies*, Journal of Hazardous Materials, 141, 819 – 825, 2007.

- Hameed, B.H, Ahmad, A.A., *Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass*, Journal of Hazardous Materials, 164(2-3), (2009), 870 – 875.
- Harja M., Barbuta M., Rusu L., Munteanu C., Buema G., Doniga E., *Simultaneous removal of astrazone blue and lead onto low cost adsorbents based on power plant ash*, Environmental Engineering and Management Journal, 10 (3), (2011), 341-347.
- Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W., *Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern*, Process. Biochem. 37,(12), (2002), 1421-1430.
- Ho Y.S., Porter J.F., McKay G., *Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems*, Water, Air and Soil Poll., 141, (2002), 1-33.
- Hubbe,M.A., Beck, K.R., O'Neal, W.G., Sharma, Y.Ch., *Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 2. Dyes*, BioResources, 7(2), (2012), 2592 – 2687.
- Igwe J.C., . Abia A.A, *Equilibrium sorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions detoxification from waste water using unmodified and EDTA modified maize husk*, Electronic Journal of Biotechnology, 10, (2007), 536–548.
- Järup L., *Hazards of heavy metal contamination*, British Medical Bulletin, 68, (2003), 167-182.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., *Trace elements in soil and plants*, CRC Press, New York, (1992).
- Karcher S., Kornmüller A., Jekel M., *Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes*, Dyes and pigments, 51, (2001), 111-125.
- Kavitha, D., Namasivayam, C., *Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon*, Bioresource Technology 99(14), (2007),14 – 21.
- King P., Anuradha K., Lahari S.B., Kumar Y.P., Prasad V.S.R.K., *Biosorption of zinc from aqueous solution using Azadirachta indica bark: equilibrium and kinetic studies*, Journal of Hazardous Materials, 152, (2008), 324–329.
- Liu M.H., Huang, J.H., *Removal and recovery of of cationic dyes from aqueous solutions using spherical sulfonic lignin adsorbent*, J. Appl. Polym. Sci., 101(4), (2006), 2284 – 2291.
- Luo S., Yuan L., Chai L., Min X., Wang Y., Fang Y., Wang P., *Biosorption behaviors of Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and mixture by waste activated sludge*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16, (2006), 1431–1435.
- Lv J., Luo L., Zhang J., Christie P., Zhang S., *Environ. Poll.*, **162**, (2012), 255.
- Macoveanu M., *Politici și strategii de mediu*, Editura Ecozone, Iași, (2006).
- Malutan T., Nicu R., Popa V.I., – *Contribution to the study of hydroxymetylation reaction of alkali lignin*, BioResources, 3(1), (2008), 13-20.
- Mahajan G., Sud D., *Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, (2013), 1020-1027.
- Marques, P.A.S.S., Rosa, M.F., Pinheiro, H.M., *pH effects on the removal of Cu⁺², Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by waste brewery biomass*, Bioproc. Eng., 23, (2000), 135–141.
- Mattioli D., Malpei F., Bortone G., Rozzi A., *Water minimization and reuse in textile industry*, 677 pp., in Water Recycling and resource recovery in industry: Analysis, technologies and implementation. IWA Publishing, Cornwall, UK. (2002).
- Mishra G., Tripathy M., *A critical review of the treatments for decolourization of textile effluents*, Colourage, 40, (1993), 35-38.

- D. Mohan, C.U. Pittman Jr., P.H. Steele, *Single, binary and multicomponent adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft lignin - a biosorbent*, J. Colloid Interface Sci., 297, (2006), 489– 504.
- Montazer-Rahmati M.M., Rabbani P., Abdolali A., Keshtkar A.R., *Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae*, J. Hazardous Mat., 185, (2011), 401-407.
- Moraru R., Babut G., Goldan T., Babut S., *Evaluarea riscului ecologic*, Editura Infomin, Deva, (2000).
- Neag G., *Depoluarea solurilor și apelor subterane*, Editura Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, (2007).
- Neag G., Verraes G., *Soluri și ape subterane poluate. Tehnici de depoluare*. Editura Dacia, Cluj Napoca, (2001).
- Ozer, D., Dursun, A., Ozer, A., *Methylene blue adsorption from aqueous wheat bran carbon*, Journal of Hazardous Materials, 146, (2007), 262 – 269.
- Pasavant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba T.F., *Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera**, Bioresource Technology, 97(18), (2006), 2321- 2329.
- Pistorius, A.M., DeGrip, W.J., Egorova-Zachernyuk, T.A., *Monitoring of biomass composition from microbiological sources by means of FT-IR spectroscopy*. Biotechnol. Bioeng. 103, (2009), 123-129.
- Salomases W., Forstner U., Mader P. (Eds), *Heavy metals. Problems and solutions*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1997).
- Shaker, M.A., *Thermodynamic profile of some heavy metal ions adsorption onto biomaterial surfaces*. Am. J. Appl. Sci. 4, (2007), 605-612.
- Shin E.W., Karthikeyan K.G., Tshabalala M.A., *Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood*, Bioresource Technol., 98, (2007), 588-594.
- Suhas Carrot, P.J.M., Carrot, M.R., *Lignin – from natural adsorbent to activated carbon*, Bioresource Technology, 98(12), (2007), 2301 – 2312.
- Șuteu Daniela, Păduraru Carmen., Olariu R.I., *Utilizarea materialelor celulozice in depoluarea apelor reziduale*, Revista de Chimie, 49 (7), (1998), 467-469.
- Șuteu, Daniela., Maluțan, T. Bîlbă D., *Removal of reactive dye Brilliant Red HE- 3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modelling*, Desalination, 225(1-3), 84- 90(2010e)
- Teodosiu C., *Tehnologia apei potabile și industriale*, Editura Matrix Rom, București, (2001).
- Unlu N., Ersoz M., *Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamated-sporollenin*, Sep. Purif. Technol., 52, (2007), 461-469.
- Yaman S., *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*, Energy Conversion and Management, 46(5), (2004), 651-671.
- Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W., *Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies*, J.Chem.Technol..Biotechnol., 72, (1998), 289-302.
- Wang X., Qin Y., Li Z., *Biosorption of zinc from aqueous solutions by rice bran: kinetics and equilibrium studies*, Separation Science and Technology, 4,1 (2006), 747–756.
- Wardas, W., Lebek, J., *Adsorption properties of post – vanilin lignin related to some textile dyes*, Cellulose Chemistry and Technology 28(3), (1994), 255 – 263.
- Wark K., Warner C.F., *Air pollution: its origin and control*, Harper and Row Publishers, New York, (1982).
- Weisburger J.H., *Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health*, Mutation Research, 506-507, (2002), 9-20;

Lista de lucrări științifice

• Articole științifice publicate în reviste cotate ISI

1. Daniela Suteu, Gabriela Biliuta, Lacramioara Rusu, Sergiu Coseri, **Gabriela Nacu**, *Cellulose Cellets new type of adsorbent for retaining dyes from aqueous media*, Environmental Engineering and Management Journal, (2015), Vol.14, No. 3, 525-532
2. Bulgariu D., **Nacu (Rusu) G.**, Măluțan T., Bulgariu L., Kinetics study of lead(II) removal from aqueous solution onto lignin-based materials, Cellulose Chemistry and technology, (2015), acceptată pentru publicare
3. **Gabriela Nacu**, Daniela Șuteu, Lavinia Tofan, Carmen Păduraru, Laura Bulgariu, *Removal The Zn(II) ions from aqueous solutions using cellulose functionalized with reactive dyes*, Environmental Engineering and Management Journal (2015), acceptată pentru publicare
4. **Nacu Gabriela**, Tofan Lavinia, Suteu Daniela, Popescu Cristina, Bulgariu Laura, *Removal of Zn(II) from aqueous solution onto sawdust. Batch studies*. Turkish Journal of Chemistry, (2015), trimisă spre publicare
5. **Nacu Gabriela**, Tofan Lavinia, Suteu Daniela, Popescu Cristina, Bulgariu Laura, *Comparative study of Zn(II) removal on activated and non-activated sawdust*. Journal of Water Supply: Research and Technology, (2015), trimisă spre publicare

• Articole științifice publicate în reviste indexate BDI

1. Doina Bejan, Laura Bulgariu, **Gabriela Rusu**, *Spectrophotometrical variants for determination of tannins in wines*, Bull. I.P.Iasi, S. Chimie si inginerie chimica, tom L(LIV), fasc.1-2, 15-23 (2004)
2. Daniela Suteu, Carmen Zaharia, **Gabriela Rusu**, *Removal of chromium ions (III) from aqueous systems by cellolignine sorbent*, Scientific Papers, University of Agricultural Science and Veterinary Medicine "Ion Ionescu de la Brad, Iasi, "Agronomy", (2006) Series, Vol. 49, pg. 394 – 400
3. D.Suteu, I.Volf, **G.Rusu**, *Separation des substances polluantes de l'eaux avec materiaux ligno-cellulosique*, Scientific Study & Research, Vol. VII (2), (2006) , pp.435-442
4. D. Suteu, M. Harja, **G. Rusu**, *Materials based on ash for environmental protection. II. Preliminary studies about dye sorption onto materials based on ash*, Lucrari Stiintifice USAMV IASI Seria Agricultura, (2007), vol. 50, pp. 90-95
5. D. Suteu, D. Bilba, **G. Rusu**, M. Macoveanu, *Study of dyes removal from aqueous solutions onto Romanian peat*, Analele Universității din Oradea, fasc. Chimie, (2007), vol. XIV, pp.26-31
6. D. Suteu, T. Malutan, **G. Rusu**, *Use of Industrial Lignin for dye removal from aqueous solution by sorption*, Lucrari Stiintifice USAMV IASI Seria Agricultura, (2008), 51(1), pp.159-164
7. D. Suteu, **G. Rusu**, C. Zaharia, *Removal of reactive dye Orange 16 from aqueous solution by sorption onto sawdust*, Volumul celei de ^a XIII^a Conferinta Internationale de Inventica „Cercetari si tehnologii inovative performante”, Iunie 4-6, (2009), IASI, ROMANIA., pg. 670-674
8. D. Suteu, D. Bilba, **G. Rusu**, *Fibrous materials for dye removal from textile wastewaters. Kinetic and thermodynamic study*, Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Sec. Materials Science and Engineering, (2009), tom LV (LIX), fasc.4, 411- 418

9. D.Suteu, C.Zaharia, **G. Rusu**, *Reactive dye removal from aqueous solution by sorption on modified ash*, Cercetări Agronomice în Moldova, (2010), Vol. XLIII , No. 1 (141) pp.59-65

● Lucrări publicate în volumele unor manifestări științifice

1. D.Suteu, **G. Rusu**, C. Zaharia, M. Harja, *Preliminary studies about Rhodamine B sorption onto coal ash*, International Scientific Conference, 23 – 24 November 2007, GABROVO, Bulgaria, Proceeding, vol.2, pp.II
2. D.Suteu, C.Zaharia, **G.Rusu**, *Kinetic study of Methylene Blue dye sorption from liquid media onto lignine*, Proceeding of International Scientific Conference, 19 – 20 November 2010, GABROVO, Bulgaria, vol. III, pp.423-528
3. D.Suteu, C.Zaharia, **G.Rusu**, *Treatment of industrial colored effluents using sorption onto industrial cellolignin wastes*, Proceeding of the International Symposium in Knitting and Apparel, Iasi, Nov. 2010 (CD)
4. D. Suteu, C. Zaharia, **G. Rusu**, E. Muresan, *Sorption of Brilliant Red HE-3B dye onto modified coal ashes. Equilibrium and kinetic studies*, Volumul celei de -^a XIV^a Conferinta Internationale de Inventica „Cercetari si Tehnologii Inovative Performante”, Iunie 9-10, 2010, Iasi (Romania), pp.271-281

● Cărți de specialitate

1. Doina Bilba, Lavinia Tofan, **Gabriela Rusu**, *“Metode de analiza in controlul calitatii mediului”* - lucrari practice, Ed. Performantica, Iasi, 2007, ISBN 978-973-730-397-4
2. I. Sarghie (coordinator), Lavinia Tofan, Daniela Suteu, Laura Bulgariu, **Gabriela Rusu**, *“Analiza cantitativa - lucrari practice”*, Ed. Performantica, , Iasi, 2005, ISBN 973-730-046-7
3. Laura Bulgariu, **Gabriela Rusu**, *“Metode instrumentale de analiza”*, Ed. Performantica, Iasi, 2010, ISBN 978-973-730-713-2

● Lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale

1. D. Suteu, **G. Rusu**, C. Zaharia, *Removal of reactive dye Orange 16 from aqueous solution by sorption onto sawdust*, Cea de ^a XIII^a Conferinta Internationala de Inventica „Cercetari si tehnologii inovative performante”, Iunie 4-6, 2009, IASI, ROMANIA
2. D.Suteu, D. Bilba, M. Macoveanu, **G. Rusu**, *Reactive dye BRILLIANT RED HE-3B removal from aqueous media using sphagnum moss peat*, The XIII th Romanian Textile and Leather CONFERENCE, CORTEP, 18 - 20 october, 2007, Iasi – Romania
3. D.Suteu, **G. Rusu**, C. Zaharia, M. Harja, *Preliminary studies about Rhodamine B sorption onto coal ash*, International Scientific Conference Uitech '07, 23 – 24 November 2007, GABROVO, Bulgaria,
4. D. Suteu, T. Malutan, **G. Rusu**, *Use of Industrial Lignin for dye removal from aqueous solution by sorption*, Durable Agriculture in the Context of environmental changes, The 51st Scientific Conference, 16 - 18 octombrie 2008, Iasi, Romania
5. D. Suteu, D. Bilba, **G. Rusu**, *Fibrous materials for dye removal from textile wastewaters. Kinetic and thermodynamic study*, The Seventh International Congress in Material Science and Engineering, May 28th - 31st, 2009, Iasi,
6. D. Suteu, C. Zaharia, **G. Rusu**, E. Muresan, *Sorption of Brilliant Red HE-3B dye onto modified coal ashes. Equilibrium and kinetic studies*, Cea de -^a XIV^a Conferinta

Internationala de Inventica „Cercetari si Tehnologii Inovative Performante”, Iunie 9-10, 2010, Iasi, Romania

7. D.Suteu, C.Zaharia, **G.Rusu**, *Kinetic study of Methylene Blue dye sorption from liquid media onto lignine*, International Scientific Conference, Uitech '10, 19 – 20 November 2010, GABROVO, Bulgaria

8. Bulgariu Laura, Hlihor Maria Raluca, Comanita Elena Diana, Fertu Ionela Daniela, **Nacu Gabriela**, Dragoi Niculina Elena, Curteanu Silvia, Gavrilescu Maria, *Modelling and optimization of the removal of some relevant heavy metals ions from aqueous effluents by waste biomass*, 6th European Bioremediation Conference, Chania, Crete, Greece, June 29 - July 2, 2015 (lucrare înregistrată)

9. Comanita Elena Diana, Hlihor Maria Raluca, Fertu Ionela Daniela, **Nacu Gabriela**, Smaranda Camelia, Puitel Adrian Catalin, Gavrilescu Dan Alexandru, Bulgariu Laura, Gavrilescu Maria, *Assessing biomass potential for environmental clean-up and sustainable energy*, 6th European Bioremediation Conference, Chania, Crete, Greece, June 29 - July 2, 2015, (lucrare înregistrată)

10. **Gabriela Nacu**, Gabriela Lisă, Mariana Diaconu, Maria Cristina Popescu, Laura Bulgariu, *Comparative study of Orange 16 dye removal on activated and non-activated sawdust*, 8th International Conference on Environmental Engineering and Management, 9 - 12 September 2015, (lucrare înregistrată)

• Premii obținute

Medalia de aur - Cea de a XIII-a Conferinta Internationala de Inventica „Cercetari si Tehnologii Inovative Performante”, Iunie 4-6, 2009, Iasi, Romania; autori D. Suteu, **G. Rusu**, C. Zaharia, pentru lucrarea: *Removal of reactive dye Orange 16 from aqueous solution by sorption onto sawdust*