



# SEPARAREA COMPUȘILOR ORGANICI PRIN ADSORBȚIE PE MATERIALE POROASE MODIFICATE

- Rezumatul tezei de doctorat -

Ing. Etelka Dávid

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă

IAŞI, 2017

## UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI **R E C T O R A T U L**

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de <u>luni, 06.11.2017</u> la ora <u>12.00</u> în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"Separarea compușilor organici prin adsorbție pe materiale poroase modificate"

elaborată de domnișoara inginer Etelka Dávid în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1. Prof. univ. dr. ing. Nicolae Hurduc,	președinte
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	
2. Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă	conducător de doctorat
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași	
3. Prof. univ. dr. Anca Irina Galaction	referent oficial
Universitatea de Medicină și Farmacie "Grigore T. Popa" Iași	
4. Prof. univ. dr. Aurel Pui	referent oficial
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași	
5. Conf. dr. ing. Adrian Ungureanu	referent oficial
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iasi	

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



#### Secretar universitate,

Ing.Cristina Nagîţ

## Mulțumiri

Astăzi cuvântul "*mulțumesc*" e prea scurt. Sentimentul profund de recunoștință uneori se inghesuie cu greu în acest termen, motiv pentru care mă bucur nespus că mulțumirea nu se exprimă doar în cuvinte.

Cele dintâi mulțumiri țin să le adresez lui Dumnezeu, fără de care următoarele rânduri nu ar fi existat.

Mulțumesc sincer domnului Prof. dr. ing. Ioan Mămăligă care prin susținerea acordată atât pe plan profesional cât și moral a făcut posibilă finalizarea lucrării de față.

Alese mulțumiri adresez doamnei Prof. dr. ing. Günseli Özdemir pentru profesionalismul și răbdarea de care a dat dovadă pe întreg parcursul stagiului Erasmus efectuat în Turcia. Experiența ei în domeniu a adus un mare plus contribuțiilor originale ale tezei.

Unul dintre oamenii care au avut o contribuție esențială la materializarea lucrării este cercetător științific Dr. ing. Marius Sebastian Secula care mi-a fost coleg și totodată mentor. Am găsit în el o sursă bogată de informație, precizie în lucru și pasiune pentru domeniul cercetării.

Mulțumesc de asemenea colegilor doctoranzi din Colectivul *Fenomene de Transfer* alături de care mi-am petrecut o perioadă din anii de studiu.

Mulțumesc grupului din *Laboratorul de Cataliză*, sub coordonarea domului Prof. dr. ing. Emil Dumitriu, în cadrul căruia s-a scurs primul semestru al perioadei mele doctorale. Ei au fost cei care au așezat în mintea mea piatra de temelie în ceea ce privește înțelegerea unui proces de adsorbție.

Mulțumesc Comisiei de susținere formată din Prof. dr. ing. Anca Galaction, Prof. dr. chim. Aurel Pui și Conf. dr. ing. Adrian Ungureanu pentru disponibilitatea, timpul alocat examinării tezei și sfaturile utile acordate.

Le sunt profund recunoscătoare părinților mei care au subliniat mereu importanța unei bune educații. Mulțumesc totodată fraților mei, care au știut să intervină cu sfaturi obiective în momente cheie din anii de doctorat. Mai presus de toate apeciez profund suportul și încurajările surorii și prietenei mele, Èva. Aportul pe care l-a avut nu poate fi măsurat.

Tuturor celor care m-au sprijinit le ofer cele mai bune gânduri și recunoștință.

Finalizarea actualei teze de doctorat a fost posibilă prin suportul financiar al proiectului de cercetare PNII-RU-TE-2014-4-0405 sub conducerea Dr. ing. Marius Sebastian Secula.

## CUPRINS

INTRODUCERE	1
STUDIU DE LITERATURĂ	
I. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul proceselor de adsorbție	3
1.1 Noțiuni generale privind procesele de adsorbție	4
1.2 Echilibrul proceselor de adsorbție în sisteme gaz-solid și lichid-solid	8
1.3 Cinetica proceselor de adsorbție. Modele cinetice	17
1.4 Aspecte privind difuziunea în mediu poros. Coeficienți de difuzie	19
1.5 Termodinamica proceselor de adsorbție	24
II. Poluanți și metode de îndepărtare a poluanților 2	27
II.1 Poluanți (in gaze, in lichide)	27
2.1.1 Poluanți ai aerului	27
2.1.2 Poluanți din ape 2	29
II.2 Metode de îndepărtare a poluanților din ape	32
II.2.1 Procese fizico-mecanice	32
II.2.2 Procese fizico-chimice	33
II.2.3 Procese biologice	35
II.3 Materiale solide poroase utilizate ca adsorbanți	35
II.3.1 Materiale anorganice (carbonice)	36
II.3.2 Materiale organice	38

## CONTRIBUȚII ORIGINALE

III. I	Reținerea p-clorofenolului prin adsorbție pe cărbune activ	42
	III.1 Materiale	43
	III.2 Caracterizarea fizico-chimică a cărbunelui activ	44
	III.3 Metodologia experimentală	45
	III.4 Studiul influenței parametrilor experimentali asupra procesului de	
	adsorbție	46
	III.4.1 Influența dozei de material adsorbant	47
	III.4.2 Influența concentrației inițiale a soluției de <i>p</i> -CP	47
	III.4.3 Influența timpului de contact	48
	III.4.4 Influența temperaturii	49
	III.4.5 Influența pH-lui	50
	III.5 Modelarea matematică a izotermelor de echilibru	52
	III.6 Modelarea cinetică a procesului de adsorbție	57
	III.7 Calculul parametrilor termodinamici	62
	III.8 Reținerea p-CP pe cărbune activ în condiții statice	64
	III.9 Concluzii	71

IV. Reținerea 4-clorofenolului prin adsorbție pe cărbune activ cu Fe	= 2
IIIIODIIIZAI IV 1 Sinteza și caracterizarea compozitelor cu Fe imobilizat	75
IV 1.1 Compozite obtinute prin metoda coprecipitării (C-Co)	75
IV 1.2 Compozite obținute prin metoda impregnării umede (C-IWI)	81
IV.2 Influența parametrilor experimentali asupra procesului de adsorbție pe	83
IV 2.1 Influenta concentratiei initiale a solutiei de specie poluantă	8J
IV 2.2. Influența concentrațier înițiare a soluțier de specie poluanta	85
IV 2 3 Influența temperaturii și parametrii termodinamici	86
IV.3 Influența parametrilor experimentali asupra procesului de adsorbție pe C-IWI	87
IV.3.1 Influenta temperaturii de cracare	88
IV.3.2 Influența timpului de contact	88
IV.3.3 Influența <i>pH</i> -lui soluției inițiale	89
IV.4 Modelarea matematică a izotermelor de adsorbție	90
IV.5 Modelarea cinetică a procesului de adsorbție	92
IV.5.1 Compozite obținute prin metoda coprecipitării (C-Co)	92
IV.5.2 Compozite obținute prin metoda impregnării umede (C-IWI)	95
IV.6 Studii de desorbție	96
IV.7 Concluzii	98
V. Determinarea coeficienților de difuzie din date experimentale de adsorbție-desorbție în materiale poroase	10
V.1 Materiale. Caracterizare	101
V.2 Metodologia experimentală	103
V.2.1 Instalația experimentală pentru studiul difuziunii în granule sferice	103
V.2.2 Instalația experimentală pentru studiul difuziunii în granule cilindrice	104
V.3 Difuziunea vapori-solid	107
V.3.1 Difuzia vapori-solid în granule sferice	107
V.3.2 Difuzia vapori-solid în granule cilindrice	109
V.4 Coeficienți de difuziune în granule sferice de silicagel	112
V.5 Coeficienți de difuziune în granule cilindrice de alumină	115
V.6 Concluzii	119
CONCLUZII GENERALE	121
Anexa 1.	124
Anexa 2.	125
Bibliografie	126
Activitate științifică	146

*"Mari sunt lucrările Domnului, cercetate de toți cei ce le iubesc!"* - Psalmi 111:2

## **INTRODUCERE**

Pământul este singurul loc cunoscut din univers unde apa se găsește în trei stări de agregare, în stare liberă și în stare legată, fiind rezultatul convergenței mai multor factori naturali și climatici. Datorită interacțiilor hidrosferă - atmosferă - litosferă - organisme vii, apa naturală nu este niciodată chimic pură. Din totalul de apă pe care îl deține planeta noastră, aprox. 97 % este apă sărată și nu poate fi folosită fără tratamente; între 2.5 și 3% este apă potabilă, dar din acest procent omul are acces doar la 1%, adică la 0.007 % din totalul de apă al planetei, cifră care este în scădere (Gupta & Suhas, 2009a; Sivashankar, *et al.*, 2014).

În fața pericolului care amenință apele și ecosistemele se întreprind studii tot mai frecvente care arată că apele, la fel ca și atmosfera, sunt foarte sensibile la poluarea produsă de om (Pătroescu, *et al.*, 2000). Metodele de evaluare a compoziției apei au fost implementate datorită schimbării calității acesteia ca urmare a încărcăturii anorganice și organice, a impactului asupra vieții acvatice (problema eutroficării) și a efectelor toxice ale substanțelor poluante.

Poluanții identificați în ape sunt mult mai numeroși decât cei din aer. Astfel se estimează că în apele uzate se regăsesc curent circa 1000 de substanțe chimice, organice și anorganice, de origine naturală sau artificială. Dintre acestea o parte reprezintă componente a căror prezență în apele poluate antrenează riscuri minore datorită fie concentrațiilor reduse, fie degradabilității ridicate. O altă parte însă este constituită din substanțe extrem de periculoase prin faptul că sunt toxice chiar la diluții mari sau dovedesc rezistență maximă la fenomenul de degradare biologică. În această ultimă categorie sunt incluși poluanți prioritari aparținând unui număr limitat de clase (Dumitriu & Hulea, 1997).

În România aproape 261 000 tone de poluanți prioritari din categoria pesticidelor sunt cunoscuți a fi depozitați în formă solidă sau lichidă, de cele mai multe ori fără o identificare corectă a riscurilor și o cunoaștere adecvată a procedurilor de siguranță. (Pribylova, *et al.*, 2012)

Poluanții de tip fenolici ocupă cea de-a 11-a poziție în lista celor 126 de poluanți prioritari enumerați în United States Environmental Protection Agency (Mukherjee & De, 2014). Apele naturale conțin fenoli la concentrații de sub 1 mg L<sup>-1</sup>, însă în zonele industriale această concentrație depășește deseori 20 mg L<sup>-1</sup>. Cele mai importante surse de poluare cu fenoli monoclorurați sunt apele uzate provenite din industria lemnului, celulozei și hârtiei. Odată cu conștientizarea incidenței activităților industriale, alături de stabilirea de reguli stricte cu privire la reducerea emisiilor de contaminanți, a fost accelerat și domeniul cercetării prin implementarea unei game largi de tratamente tehnologice a căror aplicabilitate este mai mult sau mai puțin eficientă. Între acestea, adsorbția este recunoscută ca fiind o metodă fundamentală, eficientă și larg folosită în procesele de tratare a apelor uzate. Aceste aspecte în esență se sprijină pe simplitatea metodei, viabilitatea economică și fezabilitatea tehnică universal acceptată. (Saha & Chowdhury, 2011).

În acest context, lucrarea de față are ca obiective principale evaluarea, prin intermediul proceselor de adsorbție conduse în regim discontinuu, a performanțelor cărbunelui activ granular simplu, impregnat și tratat termic la reținerea 4-clorofenolului (4-*CP*) din soluții apoase, în diferite condiții experimentale.

Deasemenea, în scopul utilizării datelor experimetale obținute în laborator pentru o eventuală transpunere la scară pilot sau industrială, s-a investigat reținerea vaporilor de apă din aer umed pe granule sferice de silicagel și cilindrice de alumină activată, simple și impregnate. Rezultatele obținute au permis determinarea coeficienților de difuzie în granule sferice și respectiv cilindrice.

Teza de doctorat intitulată "Separarea compușilor organici prin adsorbție pe materiale poroase modificate" este structurată în două părți după cum urmează:

Partea I a lucrării cuprinde două capitole privind studiul de literatură referitor la tema abordată.

În **Capitolul I** este prezentată o sinteză bibliografică cu privire la transferul de masă în adsorbție. Această parte este axată pe informațiile din literatură referitoare atât la echilibrul, cinetica și termodinamica proceselor de adsorbție precum și la modele de difuzie în materiale poroase.

În **Capitolul II** sunt enumerate principalele clase de poluanți, modalitățile de reducere ale acestora și cele mai răspândite tipuri de materiale comerciale folosite în procese de adsorbție disponibile la ora actuală.

Partea a II-a a tezei cuprinde trei capitole în care sunt sistematizate contribuțiile proprii.

În **Capitolul III** este studiat comparativ comportamentul adsorbției 4clorofenolului folosind cinci tipuri de cărbune activ cu proprietăți chimice și fizice diferite ale suprafeței. O atenție deosebită s-a acordat caracteristicilor structurale și chimice ale adsorbanților și influenței acestora asupra afinității sorbentului față de 4-CP. Contribuția principală a capitolului constă în elucidarea alegerii corespunzătoare a adsorbanților pentru un anumit proces, pe baza afinității acestora față de un sorbat specific. Procesul de adsorbție a fost evaluat, de asemenea, în condiții statice.

În **Capitolul IV** procesul de adsorbție a 4-CP este condus folosind granule de cărbune activ, oxidate cu acid azotic, impregnate cu fier și tratate termic la trei valori ale temperaturii. Capitolul cuprinde metodele de obținere a noilor materiale compozite, caracterizarea acestora, studiul echilibrului, cineticii și stabilității materialului în cadrul proceselor de adsorbție. S-a evaluat de asemenea desorbția moleculei de p-CP de pe

cărbune activ magnetic în condiții de agitare și ultrasonare din soluții de NaOH și respectiv etanol.

**Capitolul V** este dedicat studiului experimental al adsorbției vaporilor de apă pe materiale pe bază de alumină și silicagel. Au fost utilizate materiale simple, precum si compozite obținute prin impregnare cu o sare higroscopica. În această secțiune sunt prezentate instalațiile experimentale utilizate, metoda de preparare a materialelor, metodele de lucru precum și influența diferiților parametri (presiune de vapori, temperatură) asupra procesului de sorbție. Studiile au fost realizate în scopul elaborării unor modele care să permită determinarea coeficienților de difuziune în granule cu diverse geometrii.

Ultima parte a lucrării - **Concluziile generale** – este consacrată sintetizării rezultatelor obținute cu privire la factorii ce influențează echilibrul, cinetica, termodinamica precum și transportul solutului în materialele investigate.

Contribuțiile originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat în: 3 articole publicate în reviste cotate ISI, 2 articole publicate în reviste indexate BDI, 5 participări la manifestări științifice naționale și internaționale.

În rezumatul tezei sunt prezentate succint capitolele ce privesc rezultatele obținute în urma contribuțiilor personale, concluziile și bibliografia selectivă. Numerotarea capitolelor, figurilor și tabelelor corespunde celei din teză.

## **CONTRIBUȚII ORIGINALE**

"Apa este forța motrice în natură." - Leonardo da Vinci

## III. Reținerea p-clorofenolului prin adsorbție pe cărbune activ

Din categoria poluanților aromatici, fenolii clorurați, fiind o clasă importantă de intermediari și materii prime în industria chimică, au devenit printre cei mai răspândiți poluanți organici. 4-clorofenolul, în particular, este reprezentativ în categoria clorofenolilor. *Clean Water Act* din Autoritatea de Protecție a Mediului din SUA l-a inclus în categoria poluanților organici persistenți (POP) (Wang, *et al.*, 2016). Expunerea îndelungată la surse de *4-CP* cauzează insuficiență respiratorie, dureri gastrointestinale, anorexie, eczeme, dureri de cap și este cunoscut ca fiind un compus carcinogenic pentru oameni și mutagenic în rândul mamiferelor și în mediul acvatic (*Cho, et al., 2017; Di, et al., 2017*).

Acest capitol își propune să investigheze efectul diferiților parametri experimentali asupra performanțelor unui sistem de adsorbție tip `batch` pentru reținerea *4-CP* din soluții apoase pe cărbune activ granular (CAG) comercial. Analiza datelor experimentale s-a realizat prin: modelarea procesului de adsorbție la echilibru, folosind izoterme cu doi și trei parametri, prin modelare cinetică, conform modelelor Lagergen, Ho și Weber-Morris și prin modelare termodinamică.

#### **III.1 Materiale**

Pentru procesul de adsorbție au fost folosite patru tipuri diferite de cărbune activ granular notate cu L27, F22, X17, S21 și unul sferic notat C1, fiind produse în Franța și SUA. Gradul lor de porozitate a fost determinat prin metoda convențională a izotermei de adsorbție cu azot. Grupările oxidice de la suprafață au fost determinate conform metodei Boehm (Boehm, *et al.*, 1964). Acestea arată că tipurile de cărbune activ folosite au proprietăți chimice diferite. Unul dintre adsorbanți are caracter acid – L27, trei au caracter neutru – C1, F22 și S21 iar X17 este bazic. Proprietățile texturale ale celor cinci tipuri de cărbune sunt prezentate în Tabelul III.3.

Adsorbatul – p-CP (4-CP) – achiziționat de la Sigma-Aldrich, având o puritate mai mare de 99.5%, a fost folosit pentru a prepara soluțiile apoase necesare adsorbției.

СА	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	<i>D</i> <sub>р</sub> (Å)	$\frac{S_{ext}}{(m^2 g^{-1})}$	$\frac{S_{micro}}{(m^2 g^{-1})}$	S <sub>total</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$\frac{S_{BET}}{(\mathbf{m}^2  \mathbf{g}^{-1})}$
L27	0,57	18,5	444	616	1060	1077
S21	0,47	8,7	43	969	987	1575
F22	0,39	12,7	256	614	870	841
C1	0.44	24.7	162	356	518	787
X17	0,29	14.3	130	384	514	1118

Tabel III.3. Proprietățile texturale ale diferitelor tipuri de cărbune activ

#### III.3 Metodologia experimentală

Experimentele de adsorbție au fost efectuate în flacoane conice de 100 mL. Soluția stoc a fost preparată prin dizolvarea *4-CP* în apă bidistilată. Volume de 50 mL de diferite concentrații (40-200 mg L<sup>-1</sup>) au fost contactate cu 0.02 g CA și supuse agitării în agitatorul termostatat orizontal, pentru 48 h. Pentru a stabili influența temperaturii asupra procesului de adsorbție, s-au efectuat teste la trei temperaturi (298, 308, 318 K). În scopul stabilirii cantității optime de adsorbant, masa de cărbune activ contactată cu solutul de concentrație 200 ppm, în prima fază a experimentelor, a variat între 0.0125 și 0.1 g.

Pentru studiile cinetice, probele au fost agitate intervale diferite de timp cuprinse între 0.5 și 48 h, în agitatorul orizontal la o viteză de 150 rpm. După fiecare experiment supernatantul a fost filtrat și supus analizei spectrofotometrice la o lungime de undă de 280 nm. Pentru a evalua potențialul adsorptiv în lipsa agitării, experimentele de laborator s-au realizat și în condiții statice în care soluții apoase (50 mL) de concentrații diferite de 4-CP au fost contactate cu 0.02 g CA pentru 10 zile și așezate la întuneric.

#### III.4 Studiul influenței parametrilor experimentali asupra procesului de adsorbție

Parametrii luați în considerare în studiul de față sunt: masa de adsorbant, pH-ul și concentrația soluției inițiale, timpul de contact și temperatura, În urma stabilirii condițiilor experimentale optime se poate obține o imagine asupra desfășurării procesului cu eficiență maximă.

#### III.4.1 Influența dozei de material adsorbant

Efectul cantității de adsorbant utilizat în procesul de adsorbție a fost evaluat în scopul determinării dozei optime de sorbent care va fi folosită în experimentele ulterioare. Figura III.2. prezintă cantitatea de *p*-CP, 200 mg L<sup>-1</sup> reținută pe 0.0125, 0.025, 0.05 respectiv 0.1 g din cele cinci tipuri de cărbune activ folosind 50 mL soluție, la 298 K. Se observă că adsorbția solutului crește până la o cantitate de adsorbant echivalentă cu 0.05 g după care nu se remarcă o creștere semnificativă. Scopul studiului fiind

diferențierea capacității de adsorbție a materialelor folosite, s-a considerat că masa de adsorbant optimă pentru experimentele ulterioare este de 0.4 g L<sup>-1</sup>.



**Fig. III.3.** Efectul variației cantității de CA asupra eficienței reținerii *p*-CP

#### III.4.2 Influența concentrației inițiale a soluției de p-CP

Capacitatea de adsorbție a *p*-clorofenolului pe cele cinci tipuri de cărbune activ a fost studiată la concentrații variind între 40 și 200 mg L<sup>-1</sup> într-un interval de timp 0 - 48 h la temperatura de 25 °C folosind 0,02 g CA. Datele experimentale sunt ilustrate în Figura III.4.

Se observă că masa de fenol reținută pe cărbune crește odată cu creșterea concentrației inițiale a poluantului pentru toate cazurile studiate. Diferența aproape nesemnificativă a lui  $q_e$  între concentrațiile inițiale de 160 și 200 mg L<sup>-1</sup> pentru majoritatea adsorbanților, sugerează insuficiența ori saturarea centrilor de adsorbție rămași pe 0,02 g cărbune la aceste concentrații.





Valoarea concentrației inițiale constituie o importantă forță motrice pentru a diminua rezistențele la transferul de masă dintre faza lichidă și solidă (Aksu & Yener, 2001). Prin urmare, o concentrație inițială mai mare de p-CP îmbunătățește procesul de adsorbție.

#### III.4.3 Influența timpului de contact

Pentru a determina timpul de agitare necesar atingerii echilibrului dintre p-CP și CA, experimentele s-au desfășurat la temperatura de 25°C, într-un interval de timp cuprins între 0 și 48 de ore, folosind 0,02 g cărbune la cinci valori diferite ale concentrației inițiale.



Fig. III.5. Influența timpului de agitare a *p*-CP asupra adsorbției pe CA

Rezultatele obținute, redate în Figura III.5. pentru C1 și X17 (pentru exemplificare), arată că masa de poluant adsorbită crește odată cu creșterea timpului de agitare și a concentrației, și rămâne constantă după atingerea echilibrului. Cantitatea reținută crește rapid în primele 10 ore de contact, iar echilibrul este atins după 30 h pentru C1 și după 15 h pentru celelalte materiale. Ținând cont de aceste observații s-a considerat că timpul necesar atingerii stării de echilibru este de 30 h pentru C1 și 24 h pentru ceilalți patru adsorbanți supuși experimentelor.

#### III.4.4 Influența temperaturii

Pentru a studia influența temperaturii asupra capacității de adsorbție a celor cinci tipuri de cărbune, experimentele au fost efectuate la 298, 308 și 318 K. Figura III.6. ilustrează efectul temperaturii asupra reținerii *p*-CP la o concentrație initială de 160 ppm folosind 0,02 g CA și 50 mL soluție. Rezultatele arată că reținerea *p*-CP scade odată cu creșterea temperaturii pentru toți adsorbanții investigați, ceea ce sugerează că procesul este unul exoterm.



#### III.4.5 Influența pH-lui

Știind că  $pH_{pzc}$  al materialelor carbonice este cuprins între 3 și 9 iar constanta de disociere a *p*-CP este 9,37, adsorbția *p*-CP pe materiale carbonice a fost studiată la valori ale *pH*-lui într-un interval ce include aceste valori (2 – 12) la concentrații inițiale ale soluției de *p*-CP de 200 mg L<sup>-1</sup>, pentru a determina *pH*-ul optim de desfășurare a procesului.

Rezultatele prezentate în Figura III.7. au arătat că reținerea 4-*CP* este influențată de natura grupărilor de la suprafață. Drept urmare, pentru cărbunele cu suprafață acidă, L27, capacitatea de adsorbție maximă se obține la o valoare a *pH*-lui de 7,7, în timp ce pentru materialele cu suprafață neutră, F22 și S21, valoarea maximă se atinge la un *pH* apropiat de 9. Pentru materialul cu suprafață bazică, X17, capacitatea de adsorbție cea mai mare s-a obținut la valori ale *pH*-lui în intervalul 8-10. Doar comportarea adsorbantului cu proprietăți neutre ale suprafeței, C1, a fost diferită, masa adsorbită de *p*-CP crescând până la un *pH* = 6,2 (*pH* natural) urmată de o scădere a acesteia la valori mai mari ale *pH*-lui.



**Fig. III.7.** Influența *pH*-lui asupra adsorbtiei *p*-CP pe CA

Pentru CA C1 este evident faptul că atât condițiile acide cât și cele bazice diminuează capacitatea de adsorbție. La *pH* 6,2 (care este *pH*-ul natural a soluției) reținerea fenolului este cea mai crescută (265 mg g<sup>-1</sup>) și scade plecând de la această valoare în ambele direcții.

Prin urmare condițiile experimentale optime de desfășurare a pocesului de adsorbție pe materialele studiate corespund unui interval de pH mai mic sau egal cu 9.

#### III.5 Modelarea matematică a izotermelor de echilibru

Rezultatele experimentale obținute în urma adsorbției fenolului la 298, 308 și 318 K pe cele cinci tipuri de CA au fost corelate folosind regresiile liniare și nonliniare ale izotermelor de echilibru cu doi și trei parametri – Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich, respectiv Sips, Redlich-Peterson, Radke-Prausnitz. Pentru a evalua corespondența între datele obținute experimental și cele calculate conform modelelelor de echilibru, au fost folosite două funcții de corelație exprimate în procente, și anume coeficientul de regresie/corelație ( $R^2$ ) și procentul de deviație absolută ( $\Delta Q$ ). Aplicabilitatea modelelor de echilibru a fost de asemenea verificată prin intermediul erorii RMSE (root mean square error). Ecuațiile matermatice ale  $\Delta Q$  și RMSE sunt redate în continuare:

$$\Delta Q(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right| 100 \quad \text{si} \quad \text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (q_{exp} - q_{calc})^2}{N}}$$

În Tabelul III.4 sunt sistematizate valorile parametrilor izotermelor de adsorbție la 25°C, calculate cu ajutorul funcției *Solver* din Microsoft Excel împreună cu procentul de deviație absolută și eroarea RMSE.

**Tabel III.4.** Valori ale parametrilor modelelor de echilibru ale deviației absolute și erorii RMSE la sorbția *4-CP* pe CA

Madal	Demosra eterre		(	Cărbune ac	tiv	
Model	Parametru	C1	L27	Carbune activL27S21F22 $0,05$ $0,41$ $0,47$ $190,22$ $276,72$ $244,39$ $1$ $0,18$ $0,026$ $0,023$ $3,91$ $10,60$ $15,02$ $3,26$ $5,78$ $8,22$ $34,24$ $117,32$ $111,00$ $0,33$ $0,21$ $0,19$ $3,68$ $14,63$ $8,62$ $3,00$ $8,19$ $5,20$ $0,07$ $0,30$ $0,39$ $204,97$ $281,45$ $336,03$ $0,81$ $1,00$ $0,46$ $2,38$ $0,16$ $0,83$ $1,41$ $2,41$ $0,30$ $14,93$ $83,91$ $281,85$ $0,17$ $0,30$ $2,00$ $0,85$ $1,00$ $0,87$ $1,34$ $6,33$ $1,16$ $0,90$ $2,93$ $0,47$ $0,06$ $0,37$ $0,84$ $162,50$ $247,55$ $193,65$ $0,97$ $0,97$ $0,95$ $3,11$ $4,61$ $11,92$ $2,61$ $4,39$ $5,93$ $3,45$ $2,38$ $1,87$ $462,60$ $669,04$ $477,82$ $4$ $12,04$ $14,49$ $16,35$ $3,25$ $18,78$ $5,22$	X17	
	$K_L (L mg^{-1})$	0,08	0,05	0,41	0,47	0,09
Langmuir	$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	250	190,22	276,72	244,39	199,53
Langmuir	$R_L (L mg^{-1})$	0,15	0,18	0,026	0,023	0,11
Model Langmuir Freundlich Sips Redlich- Peterson Radke- Prausnitz Dubinin- Radushkevich	RMSE	15,56	3,91	10,60	15,02	1,68
	ΔQ (%)	7,72	3,26	5,78	8,22	0,95
	$K_F (L mg^{-1})$	46,56	34,24	117,32	111,00	57,26
Froundlich	1/n	0,37	0,33	0,21	0,19	0,25
Fleundheit	RMSE	8,43	3,68	14,63	8,62	5,39
	ΔQ (%)	4,56	3,00	8,19	5,20	3,88
	Ks (L mg <sup>-1</sup> )	0,09	0,07	0,30	0,39	0,11
	$q_m (mg/g)$	304,02	204,97	281,45	336,03	209,8
Sips	ms	0,79	0,81	1,00	0,46	0,87
SIPS	RMSE	13,80	2,38	0,16	0,83	0,76
	ΔQ (%)	4,94	1,41	2,41	0,30	0,38
	K <sub>R-Pe</sub>	21,16	14,93	83,91	281,85	18,50
Dadliah	B (L mg <sup>-1</sup> )	0,11	0,17	0,30	2,00	0,10
Peterson	β	0,93	0,85	1,00	0,87	0,99
LangmuirFreundlichSipsRedlich-PetersonRadke-PrausnitzDubinin-Radushkevich	RMSE	14,99	1,34	6,33	1,16	1,61
	ΔQ (%)	6,83	0,90	2,93	0,47	1,12
	K <sub>R</sub> - <sub>P</sub>	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0,10			
Dadka	$q_{m} (mg g^{-1})$	194,03	162,50	247,55	193,65	186,93
Drougnitz	m <sub>R-P</sub>	0,93	0,97	0,97	0,95	0,99
Trausintz	RMSE	14,99	3,11	4,61	11,92	1,61
	ΔQ (%)	6,82	2,61	4,39	5,93	1,12
	K <sub>D</sub> ·10 <sup>-9</sup>	3,56	3,45	2,38	1,87	2,88
Langmuir Freundlich Sips Redlich- Peterson Radke- Prausnitz Dubinin- Radushkevich	$q_m (mg/g)$	765,91	462,60	669,04	477,82	456,76
	E (kJ/mol)	11,85	12,04	14,49	16,35	13,18
	RMSE	10,24	3,25	18,78	5,22	6,98
	$\Delta Q\%$	5,02	2,41	8,94	2,52	4,13

În Figura III.8. sunt reprezentate valorile capacităților de adsorbție ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>), în funcție de concentrațiile la echilibru ( $C_e$ , mg L<sup>-1</sup>) corespunzătoare izotermelor celor mai adecvate fiecărui tip de material, la sorbția *p*-*CP* pe CA la 298 K.



**Fig. III.8.** Izotermele de echilibru la adsorbția *p-CP* pe S21, F22 conform modelului Sips, X17 conform Langmuir, L27 conform Redlich Peterson și C1 conform modelului Freundlich, la 298 K

Cu toate că izoterma Freundlich descrie cel mai bine procesul de adsorbție doar pentru C1, valorile parametrilor acestui model oferă informații importante cu privire la mecanismul adsorbției. Având în vedere că pentru adsorbanții folosiți valorile pentru 1/nsunt cuprinse între 0,19 - 0,34 indică faptul că suprafața adsorbanților este eterogenă, în special pentru F22 (pentru care s-au obținut cele mai mici valori pentru 1/n) iar procesul este descris ca fiind unul favorabil. Aceste aspect este susținut și de valorile mici ale parametrului Langmuir ( $R_L$ ), care cuprinse în intervalul 0 - 1 (între 0,014 și 0,54) confirmă o adsorbție favorabilă. Pe de altă parte, valorile obținute pentru exponentul  $\beta$ , corespunzător ecuației Redlich-Peterson, sunt apropiate de, sau egale cu 1 ceea ce sugerează că izoterma se spropie de forma modelului Langmuir, în special pentru S21 și F22. De asemenea valorile crescute ale coeficientului  $K_{R-Pe}$  obținute pentru F22 indică bune capacități de adsorbție ale acestui material.

Modelarea datelor de echilibru la trei valori ale temperaturii a evidențiat faptul că aceasta influențează negativ capacitatea de adsorbție în special a lui L27 și X17. În cazul adsorbanților cu suprafață neutră, S21, F22 și C1, temperatura are efect doar parțial asupra reținerii poluantului. În Figura III.11. sunt redate, ca exemplifcare, izoterme ale reținerii 4-*CP* de diferite concentrații inițiale, pe L27 (acid), S21 (neutru) și X17 (bazic).



**Fig. III.11.** Izoterme de adsorbție ale *p*-CP pe CA la diferite temperaturi Linia continuă reprezintă datele calculate conform ecuațiilor: Redlich-Peterson pentru L27, Radke-Prausnitz pentru S21 și X17

Capacitatea de adsorbție pentru materialele cu caracteristici neutre ale suprafeței a crescut în ordinea S21 > F22 > C1, direct proportional cu dimensiunea medie a porilor  $(D_p, \text{\AA})$ , de la 8,7 la 24,7 Å. Eficiența ridicată a procesului de adsorbție în acest caz se datorează în mod direct caracteristicilor texturale ale adorbanților. În cazul CA cu suprafață acidă, L27, și bazică, X17, capacitatea de sorbție scade semnificativ, independent de dimensiunea porilor, ceea ce sugerează faptul că la reținerea *p*-CP, caracteristicile chimice ale suprafeței materialului adsorbant sunt factorul determinant pentru capacitatea de adsorbție.

#### III.6 Modelarea cinetică a procesului de adsorbție

Pentru modelarea cinetică a procesului de adsorbție a *p*-*CP* pe cărbune au fost utilizate trei modele: modelul pseudo cinetic de ordin I, modelul pseudo cinetic de ordin II și modelul difuziei intra-particulă Weber-Morris. Rezultatele corespunzătoare parametrilor cinetici obținuți la adsorbția *p*-CP, 160 mg L<sup>-1</sup> sunt prezentate în Tabelul III.5. Pentru modelele pseudo cinetice I și II aceastea au fost obținute din pantele și interceptul (ordonata la origine) a dependențelor  $\log(q_e - q_t)$  vs.t, respectiv t/qt vs. t.

CA	<b>q</b> <sub>exp</sub>	Pseudo cinetica deqexpordin I				lo cinetic ordin II	a de	Difuzia intraparticulă			
	$(mg g^{-1})$	$q_{calc}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	$q_{calc}$ ( mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g/mg h)	$\mathbb{R}^2$	$K_{dif}$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1/2</sup>	$I (mg g^{-1})$	$\mathbb{R}^2$	
<b>C1</b>	224,08	189,67	0,119	0,887	256,49	0,001	0,985	76,179	-16,896	0,966	
L27	157,18	84,93	0,104	0,639	158,09	0,017	0,999	50,828	53,217	0,938	
S21	272,5	184,15	0,217	0,902	275,94	0,002	0,998	71,140	50,103	0,800	
F22	251,4	106,57	0,483	0,690	250,81	0,006	0,998	82,189	75,619	0,915	
X17	180,55	119,85	0,139	0,897	188,91	0,003	0,999	68,274	7,592	0,969	

**Tabel III.5**. Parametrii cinetici obținuți pentru adsorbția p-CP, 160 mg L<sup>-1</sup> pe CA

Concordanța obținută pentru modelul pseudo cinetic de ordinal II indică valori ale coeficienților de corelație considerabil mai mari comparativ cu modelul de ordinul pseudo I (Tabel III.5.). Regresiile liniare obținute pentru modelul pseudo II sunt reprezentate pentru trei dintre materiale în Figura III.14. În acest caz, dependența t/qt vs. t, a condus la obținerea unei linii drepte pe întreg intervalul de timp de contact studiat pentru toți adsorbanții iar valorile capacităților de adsorbție calculate la echilibru sunt apropiate de cele obținute experimental. Acest lucru ne permite să spunem că modelul pseudo cinetic de ordin II descrie cel mai bine comportarea sistemelor de adsorbție studiate.Pentru a identifica mecanismul difuziei în adsorbția p-CP pe CA, a fost utilizat modelul difuziei intraparticulă Weber-Morris. Constantele de viteză se obțin prin reprezentarea dependențelor liniare între  $q_t$  funcție de  $t^{1/2}$ . Dacă această reprezentare este o linie dreaptă ce trece prin origine modelul difuziei intraparticulă controlează procesul

de adsorbție. Dacă însă graficul prezintă multiliniaritate procesul de sorbție este influențat de doi sau mai mulți factori.



**Fig. III.14.** Reprezentarea liniară a modelului pseudo cinetic de ordin II la sorbția *p*-CP pe CA la 298 K



**Fig. III.15.** Reprezentarea liniară a modelului difuziei intraparticulă la adsorbția *p*-*CP* pe CA 80 mg L<sup>-1</sup>

Dreptele obținute în cazul sorbției p-CP pe cărbune (Fig. III.15.) nu trec prin origine indicând faptul că difuzia prin film (prin stratul limită) controlează viteza de adsorbție la inceputul procesului pentru toate materialele. Cea dintâi treaptă a graficului se finalizează în primele 4 h pentru toate concentrațiile ceea ce indică faptul că difuzia are loc la început în macro și mezopori (Wu, *et al.*, 2009). De asemenea dreptele obținute indică o viteză inițială de adsorbție ridicată care scade odată cu creșterea timpului de contact. Pentru adsorbantul L27, mecanismul adsorbției este descris diferit: solutul este reținut la început în mezopori apoi în micropori până la atingerea unui platou. A treia porțiune se obține doar pentru acest material la concentrații mai mici. În cazul celorlalți adsorbanți (S21, F22, C1, și X17) a doua treaptă liniară corespunde adsorbției p-CP în micropori.

#### **III.7** Calculul parametrilor termodinamici

Comportarea termodianmică a procesului de adsorbție a *p*-CP pe CA, a fost studiată experimental la trei valori diferite ale temperaturii utilizănd variația energiei libere ( $\Delta G^{\circ}$ ), a entalpiei ( $\Delta H^{\circ}$ ) și entropiei ( $\Delta S^{\circ}$ ). Valorile parametrilor termodinamici au

au fost obținute prin determinarea coeficientului k, acesta fiind egal cu raport între cantitatea de p-CP adsorbită și concentrația soluției, la echilibru,  $q_e/C_e$ . Pentru a obține valori adimensionale pentru K, raportul  $q_e/C_e$  a fost înmulțit cu 1000, știind că densitatea soluției este  $\approx 1$  g mL<sup>-1</sup>. Reprezentarea liniară lnK = f(1/T) permite determinarea valorilor pantei și interceptului necesare pentru obținerea variației entalpiei și energiei libere. Parametrii termodinamici obținuți pentru fiecare material în parte sunt prezentați în Tabelul III.6.

CA	T (K)	K	$\Delta G^0 (kJ mol^{-1})$	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{0} (J mol^{-1}K^{-1})$
	298	6,25	-4,54		
<b>C1</b>	308	5,92	-4,56	-6,89	7,89
	318	7,47	-5,32		
	298	2,92	-2,65		
L27	308	2,22	-2,05	-18,29	52,48
	318	1,83	-1,60		
	298	20,31	-7,46		
<b>S21</b>	308	24,39	-8,18	-8,25	-3,57
	318	23,23	-8,32		
	298	26,30	-8,10		
F22	308	18,56	-7,48	-24,72	55,76
	318	14,05	-6,99		
	298	4,51	-3,73		
X17	308	3,37	-3,11	-18,02	47,93
	318	2,86	-2,78		

Tabel III.6. Parametrii termodinamici la adsorbția p-CP pe cărbune activ

Valorile negative pentru variația energiei libere Gibbs, în intervalul -1.60 și -8.32 kJ mol<sup>-1</sup> obținute la cele trei temperaturi indică faptul că procesul de adsorbție este unul spontan și fezabil din punct de vedere termodinamic. Valorile obținute ale entalpiilor sunt negative pentru toate materialele. Acestea variază între -5,4 și -24,7 kJ mol<sup>-1</sup> ceea ce indică un proces exoterm. Pentru entropie valorile determinate sunt pozitive pentru cea mai mare parte a materialelor (cu excepția lui S21) ceea ce se datorează gradului crescut de libertate a moleculelor de *p*-CP aflate în stare adsorbită. În esență valorile pozitive ale entropiei subliniază afinitatea ridicată a CA pentru *p*-CP și creșterea stării de dezordine la interfața solid-soluție în timpul procesului de adsorbție, aspect ce favorizează procesul. Valoarea negativă a entropiei obținută în cazul matricei S21 (-3,57 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) sugerează faptul că procesul implică un mecanism asociativ (molecula adsorbită își păstrează integritatea structurală cu alte cuvinte rămâne în stare intactă) și indică faptul că în timpul procesului de adsorbție, semnificativă în structura internă a materialului.

#### III.8 Reținerea p-CP pe cărbune activ în condiții statice

În cadrul studiilor experimentale în condiții statice, cantități egale de CA cântărite în prealabil (0,02 g) au fost contactate cu soluții de *p*-CP (50 mL) de diferite concentrații (40-200 mg L<sup>-1</sup>) în flacoane Erlenmeyer de 100 mL și așezate la întuneric timp de 8 zile pentru a avea certitudinea că echilibrul este atins. În scopul monitorizării procesului de adsorbție în timp, la fiecare 24 h au fost prelevate probe de lichid și analizate spectrofotometric. S-au preparat și probe oarbe, fără conținut de adsorbant, pentru a evalua volatilizarea adsorbatului sau adsorbția acestuia pe pereții de sticlă ai flaconului. Figura III.17. prezintă schimbările în masa de *p*-CP adsorbit în timp, la cele cinci concentrații inițiale pentru toate materialele studiate.





**Fig. III.17.** Influența timpului de contact asupra adsorbției *p*-CP pe CA la diferite valori ale concentrației inițiale

Se observă că timpul necesar atingerii echilibrului este 72 h pentru L27 și 144 h pentru celelalte materiale. Acest lucru se datorează cel mai probabil faptului că L27 este materialul cu cea mai mare suprafață specifică externă (444 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), fapt ce facilitează transportul moleculelor de *p*-CP spre microporii materialului.



**Fig. III.23.** Adsorbția *4-CP*, 40 mg L<sup>-1</sup>, în condiții statice și dinamice după atingerea echilibrului

În Figura III.23. sunt prezentate capacitățile de adsorbție ale celor cinci materiale carbonice, în condiții statice (fără agitare) și dinamice (cu agitare în baia de termostatare) după atingerea echilibrului în scop comparativ. Este de la sine înțeles că mișcarea de agitare aplicată în mediul de sorbție aduce eficiență atât din punctul de vedere al cantității de fenol reținute cât și al timpului necesar desfășurării procesului.

## IV. Reținerea 4-clorofenolului prin adsorbție pe cărbune activ cu Fe imobilizat

Procesul de adsorbție a *p*-clorofenolului a fost studiat folosind compozite de cărbune activ granular, oxidate cu HNO<sub>3</sub> concentrat, impregnate cu fier și tratate termic. Studiile experimentale au vizat caracterizarea fizico-chimică a materialelor iar performanțele catalitice au fost stabilite în urma evaluării influenței unor parametri experimentali (concentrația inițială de solut, timp de contact,  $pH_{PZC}$  al adsorbantului, temperatura de calcinare, *pH*-ul soluției). Au fost de asemenea evaluați parametrii cinetici, de echilibru precum și desorbția *p*-*CP* de pe cărbune în condiții de agitare și ultrasonare în soluții de NaOH și respectiv, etanol.

#### IV.1 Sinteza și caracterizarea compozitelor cu Fe imobilizat

Matricele suport de cărbune activ, L27, cu suprafață acidă, S21, cu suprafață neutră și X17, bazic, din punct de vedere al raportului dintre funcțiile acide și cele bazice, prezentate în capitolul anterior al tezei, au fost folosite la prepararea de compozite cu fier imobilizat. Fiecare dintre cele trei materiale a fost spălat în prealabil cu apă bidistilată pentru a îndepărta reziduul de aciditate sau bazicitate, și uscat la 75°C timp de 24 ore. Compozitele magnetice au fost obținute prin metoda coprecipitării în mediu alcalin și prin metoda impregnării umede, folosind ca precursori  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (99%) și  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (98%).

## IV.1.1 Compozite obținute prin metoda coprecipitării (C-Co)

În urma procesului de impregnare s-au obținut două tipuri de compozite de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: compozite magnetice, notate cu M-L27, M-S21 și M-X17, și compozite magnetice preoxidate notate M-L27/HNO<sub>3</sub>, M-S21/HNO<sub>3</sub> și M-X17/HNO<sub>3</sub>.

Caracteristicile texturale ale materialelor impregnate împreună cu cele ale matricelor netratate, sunt sistematizate în Tabelul IV.1. Pentru a determina principalele stadii de descompunere ale cărbunelui activ neimpregnat și ale compozitelor cu fier imobilizat s-au efectuat studii termogravimetrice comparative (TG/DTG).

Cantitatea totală de fier din compozite precum și pierderea de fier din soluțiile obținute au fost determinate prin metoda spectrofotometrică cu fenantrolină. În Figura IV.8. sunt exemplificate rezultatele obținute în cazul compozitelor magnetice M-GAC. Dintre acestea M-L27 prezintă cel mai ridicat conținut total de Fe (4,41%). S-a determinat un conținut de fier total mai mare la compozitele magnetice M-GAC decât la cele preoxidate cu HNO<sub>3</sub> (M-GAC/HNO<sub>3</sub>).

СА	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diametrul mediu al porilor (Å)	Sext (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$\frac{S_{total}}{(m^2g^{-1})}$	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
L27	0,57	18,5	444	616	1060	1575
<b>M-L27</b>	0,46	25,4	644	362	1006	1336
M-L27/HNO <sub>3</sub>	0,38	17,2	492	442	934	1100
S21	0,47	9,7	18	969	987	1118
<b>M-S21</b>	0,06	19,5	12	62	74	168
M-S21/HNO <sub>3</sub>	0,30	8,3	23	723	746	799
X17	0,29	15,1	130	382	514	841
<b>M-X17</b>	0,28	15,0	145	373	518	820
<b>M-X17/HNO</b> <sub>3</sub>	0,26	13,7	155	380	535	757

**Tabel IV.1**. Proprietățile texturale ale matricelor de cărbune activ și ale compozitelor magnetice



Atât spectrele FT-IR cât și rezultatele obținute în urma pierderii de apă prin uscare (Tabel IV.2.) au demonstrat faptul că materialele preoxidate sunt mult mai hidrofilice.

Prin urmare se poate concluziona că tratamentul cu HNO<sub>3</sub> descrește afinitatea cărbunelui pentru *4-CP*.

GAC	M-L27	M-L27/HNO <sub>3</sub>	M-S21	M-S21/HNO <sub>3</sub>	M-X17	M-X17/HNO <sub>3</sub>
Pierdere apă (%)	5,6	11,4	4,0	6,8	4,2	8,2

Tabel IV.2. Pierderi de apă în compozitele magnetice

#### IV.1.2 Compozite obținute prin metoda impregnării umede (C-IWI)

Suportul L27, de suprafață acidă, a fost utilizat la prepararea compozitelor cu Fe imobilizat. Drept precursor de Fe s-a utilizat sulfat feros heptahidrat (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). În urma impregnării, catalizatorul a fost supus unui tratament termic în atmosferă de argon, la trei temperaturi: 400, 550 și 700°C. Materialele rezultate s-au notat după cum urmează: 47 - adsorbantul netratat termic, 47-T400, 47-T550, 47-T700 - compozitele calcinate la400, 550 respectiv 700°C.

Informații cu privire la suprafața specifică precum și la structura poroasă a materialelor obținute sunt redate, împreună cu cele ale materialului de bază, în Tabelul IV.3.

**Tabel IV.3.** Proprietățile texturale ale matricei L27 și ale compozitelor de fier pe bază de L27

СА	$ \begin{array}{c} V_{\text{micro}} \\ (\text{cm}^3  \text{g}^{-1}) \end{array}  D_p(\text{\AA}) \end{array} $		S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>total</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	
L27	0,57	18,5	444	616	1060	1575	
47	0,48	26,8	621	358	979	1380	
<b>47-T400</b>	0,49	25,8	700	380	1080	1411	
47-T550	0,50	26,4	748	379	1127	1464	
<b>47-T700</b>	0,45	21,3	619	423	1042	1310	

Stabilitatea termică a probei 47 a fost studiată folosind analiza termogravimetrică (TG/DTG) în intervalul de temperatură 20 - 820°C. Profilul TGA prezintă o pierdere de masă de 5 % până la 140°C, datorată pierderii moleculelor de apă fizisorbite și a grupărilor funcționale oxidice din porii adsorbantului. Această etapă este urmată de două zone în care masa materialului scade constant cu 4 și respectiv 6 % în intervalele 160 – 530 respectiv 530 - 800°C. Peste temperatura de 800°C masa adsorbantului scade cu până la 2 % în interval de o oră.

#### IV.2 Influența parametrilor experimentali asupra procesului de adsorbție pe C-Co

Testele experimentale au avut loc în baie de apă termostatată cu mișcare orbitală. Concentrațiile soluțiilor de 4-*CP* au variat în intervalul 20 - 250 mg L<sup>-1</sup>. Peste soluțiile de adsorbat așezate în flacoane de 250 mL s-au adăugat o cantitate cunoscută de material adsorbant și amestecul a fost supus agitării pentru 48 h. Pentru studiile cinetice, au fost prelevate, cu ajutorul unei seringi, probe de 4 mL de soluție la diferite intervale de timp (între 5 min. și 48 h) și supuse centrifugării. 1 mL din aceste probe au fost diluate pentru a fi analizate spectrofotometric, la o lungime de undă de 280 nm. S-au obținut și probe oarbe, fără conținut de cărbune, iar pierderile au fost luate în considerare. După analiză soluțiile nediluate au fost adăugate înapoi în flacon pentru a minimiza pierderile precum și pentru a menține constant raportul solid/lichid.

#### IV.2.1 Influența concentrației inițiale a soluției de specie poluantă

Capacitatea de reținere a compozitelor magnetice obținute, față de 4-*CP* a fost studiată la opt valori diferite ale concentrației inițiale și anume 20, 40, 60, 80, 100, 140, 180 și 250 mg L<sup>-1</sup> la temperatura camerei folosind 0,05 g adsorbant. Procentul de reținere al materialelor compozite față de 4-*CP* la echilibru sunt prezentate în Figura IV.10. Așa cum se poate observa, îndepărtarea completă a poluantului din soluție nu are loc la nici una din concentrațiile studiate (Figura IV.13.). Mai mult, procentul de reținere a 4clorofenolului (R, %) scade odată cu creșterea concentrației inițiale pentru toți adsorbanții în timp ce cantitatea de fenol adsorbită ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>) pe unitatea de masă de cărbune indică o comportare invers proporțională.



Fig. IV.13. Influența concentrației inițiale a asupra eficienței adsorbției p-CP pe CA

Tendința de creștere a lui qe odată cu  $C_0$  evidențiază faptul că o concentrație mai mare de adsorbat constituie forța mortice care favorizează transferul de masă dintre faza lichidă și cea solidă. Cu toate acestea creșterea gradientului de concentrație a adsorbatului peste 100 mg L<sup>-1</sup>, nu a influențat semnificativ valoarea cantității reținute. De asemenea, ținând cont de scăderea puternică a procentului de reținere, de la valori situate în intervalul 50 – 88 % obținute la 20 mg L<sup>-1</sup>, la valori cuprinse între 11 și 20 %, la o concentrație inițială de 250 mg L<sup>-1</sup>, s-a considerat că 0,05 g de cărbune folosit dispune de centri activi suficienți pentru o concentrație a *4-CP* de 100 mg L<sup>-1</sup>.

#### IV.2.2 Influența timpului de contact

Influența timpului de agitare la adsorbția 4-*CP* pe materialele carbonice modificate a fost investigat pentru a determina timpul necesar atingerii stării de echilibru dintre cele două faze. Datele experimentale obținute în urma reținerii fenolului de concentrație 100 mg L<sup>-1</sup> pe cele șase tipuri de cărbune magnetic sunt prezentate în Figura IV.14.



**Fig. IV.14.** Influența timpului de contact asupra adsorbției *4-CP* pe cărbune activ neimpregnat și pe compozite cu fier imobilizat ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m_{CAG} = 0.1 \text{ g}$ )

Se observă că în cazul adsorbției pe compozitele bazate pe L27, echilibrul se atinge cel mai rapid (după 6 h de contact) comparativ cu celelalte două materiale (14 h). De asemenea procentul de poluant rețínut la echilibru (R, %) crește în ordinea L27, X17 și S21, acesta fiind 52, 62 și 83% pentru materialele neactivate și 41, 49 și respectiv 72% pentru cele preoxidate.

Pe de altă parte, materialele neimpregnate și compozitele cu Fe imobilizat (M-CAG) au un comportament similar față de reținerea *p*-clorofenolului, cu excepția lui M-X17 care prezintă o ușoară descreștere a capacității de adsorbție față de X17, la valori mici ale timpului de contact, datorită degradării matricei microporoase după impregnarea cu fier. Fără nici o excepție, compozitele de cărbune activ preoxidate cu acid azotic indică o scădere semnificativă a capacității de adsorbție față de *4-CP*.

#### IV.2.3 Influența temperaturii și parametrii termodinamici

Plecând de la ipoteza că adsorbția *p*-clorofenolului decurge cel mai eficient pe compozitul pe bază de matrice S21, acest material a fost ales pentru determinarea efectului temperaturii asupra adsorbției. Experimentele s-au desfășurat într-un agitator termostatat la trei temperaturi diferite (25 - 45°C), folosind 0.1 g cărbune activ la valori ale concentrației inițiale cuprinse în intervalul 20 – 100 mg L<sup>-1</sup> *p*-CP.



**Fig. IV.15.** Influența temeperaturii asupra reținerii *p*-CP de diferite concentrații (a.) și p-CP 100 mg L<sup>-1</sup> (b.), folosind cărbune magnetic M-S21

Rezultatele experimentale prezentate în Figura IV.15. arată că odată cu creșterea temperaturii în sistemul de sorbție cantitatea reținută de *4-CP* descrește constant de la 243 mg g<sup>-1</sup> la 25°C, la 208 mg g<sup>-1</sup> reținută la 45°C. Această comportare se datorează faptului că odată cu creșterea temperaturii centrii activi de la suprafața cărbunelui se deteriorează iar forțele de legătură dintre moleculele de fenol și adsorbant slăbesc. Pe de altă parte creșterea temperaturii de la 25 la 45°C crește și solubilitatea fenolului în apă ceea ce conduce la scăderea procentului de poluant reținut (Shah, *et al.*, 2014; Usha, *et al.*, 2017).

## IV.3 Influența parametrilor experimentali asupra procesului de adsorbție pe C-IWI

Experimentele de adsorbție au avut loc într-un agitator termostatat folosind flacoane conice de sticlă. Peste soluțiile de *4-CP* (250 mL) de concentrație inițială 100 mg L<sup>-1</sup> s- au adăugat 0,1 g compozit obținut prin metoda impregnării umde (C-IWI) iar amestecul a fost supus agitării timp de 24h. Pentru studiile cinetice, la diferite intervale de timp, s- au prelevat 4 mL probă, care au fost separate prin centrifugate, diluate și analizate sprectrofotometric la o lungime de undă de 280 nm.

#### IV.3.1 Influența temperaturii de cracare

În vederea evaluării efectului temperaturii de cracare, intervalul de temperatură între 400 și 700°C a fost stabilit în urma efectuării analizelor termogravimetrice. Acestea au arătat că materialul folosit este stabil termic până la temperatura de 800°C. Astfel după ce s-au preparat compozitele de fier prin metoda impregnării umede folosind soluții apoase de precursor, probele au fost supuse tratamentelor termice în intervalul de temperatură menționat.



**Fig. IV.17.** Influența temperaturii de cracare asupra adsorbției *4-CP* 

Conform Figurii IV.17. creșterea temperaturii de cracare duce la creșterea cantității de poluant adsorbit. Astfel, procentul de 4-clorofenol reținut la echilibru crește de la 57 % pe materialul tratat la 400°C, la 67 % pe materialul cracat la 700°C.

### IV.3.1 Influența timpului de contact

Rezultatele experimentale obținute la adsorbția *4-CP* folosind compozitul netratat termic 47 și pe cele calcinate la trei temperaturi după 24 h timp de agitare sunt prezentate în Figura IV.18.



**Fig. IV.18.** Influența timpului de contact asupra adsorbției *4-CP* pe cărbune imobilizat cu fier

Se observă că reținerea poluantului este cea mai crescută în prima oră de contact datorită numărului mare de centri vacanți disponibili de la suprafața adsorbantului. Pe de altă parte, timpul necesar atingerii stării de echilibru este de 3 h pentru toate materialele studiate. Efectul tratamentului termic prezintă importanță deosebită întru-cât după 3 h de reacție reținerea *4-CP* crește de la 53 % pe catalizatorul calcinat la 400°C la 63 % folosind 47 tratat la 700°C. De asemenea figura evidențiază faptul că potențialul adsorptiv al materialelor față de *4-CP* crește în ordinea 47 (98,58 mg g<sup>-1</sup>) < 47-T400 (124,37 mg g<sup>-1</sup>) < 47-T550 (128,83 mg g<sup>-1</sup>) < 47-T700 (145,63 mg g<sup>-1</sup>).

## IV.3.3 Influența pH-lui soluției inițiale

Pentru evaluarea influenței *pH*-lui asupra capacității de reținere a 4-*CP*, experimentele s-au desfășurat la temperatura camerei, la trei valori diferite de *pH* (3, 5 și 10). Ajustarea *pH*-lui soluțiilor inițiale s-a realizat prin adaugarea de soluții de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și NaOH. Întrucât materialul tratat la 700°C s-a dovedit a fi cel mai eficient pentru reținerea 4-*CP*, acesta a fost ales pentru studiul condițiilor de *pH*. Valorile pentru concentrația inițială de poluant precum și masa de adsorbant au fost menținute constante, și anume 100 mg L<sup>-1</sup> respectiv 0.1 g.



Conform Figurii IV.19. adsorbția *4-CP* este favorizată de soluții acide în detrimentul condițiilor bazice.

**Fig. IV.19**. Influența *pH*-lui asupra reținerii 4-*CP*,100 mg L<sup>-1</sup> pe 47-T700

#### IV.4 Modelarea matematică a izotermelor de adsorbție

Reținerea 4-clorofenolului pe matricele suport și pe compozitele magnetice a fost studiată la valori diferite ale concentrației inițiale, folosind 0,05 g cărbune și un timp de contact de 24 h la temperatura camerei.





Pentru modelarea adsorbției la echilibru s-au folosit trei modele larg răspândite, cu doi și trei parametri, reprezentate de Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich. Izotermele de adsorbție au fost alese pentru a elucida dacă procesul de sorbție are loc într-un singur strat ori în multistrat, precum și pentru a descrie natura adsorbției, fizisorbție, chemosorbție sau schimb ionic. Cel mai adecvat model a fost ales pe baza coeficientului de corelație ( $\mathbb{R}^2$ , %) determinat din ecuațiile formelor liniarizate ale celor trei modele.

Forma liniarizată a izotermei Langmuir se reprezintă ca o dependență între  $1/C_e$  și  $1/Q_e$  iar capacitatea maximă de adsorbție  $(Q_m, \text{ mg g}^{-1})$  și intensitatea adsorbției  $(K_L)$  se vor determina din panta (egală cu  $1/K_L \cdot Q_{max}$ ) și interceptul (egal cu  $1/Q_{max}$ ) acestui grafic. Valoarea factorului adimensional,  $R_L$ , corespunzător modelului Langmuir ia valori cuprinse în intervalul (0,1) ceea ce indică faptul că adsorbția a decurs favorabil în condițiile experimentale studiate, pentru toate materialele.

Constanta adimensională 1/n ce descrie intensitatea adsorbției conform modelului Freundlich, ia valori între 0.21 și 0.31 pentru cele șase materiale, ceea ce demontrează faptul că intensitatea adsorbției este puternică iar procesul este unul favorabil.

Valorile energiei libere de adsorbție E ale izotermei Dubinin–Raduchkevitch, ce descriu tipul de interacții ce se stabilesc între solut și faza solidă, variază între 12 și 14 kJ mol<sup>-1</sup>, ceea ce demonstrează că adsorbția *4-CP* pe compozitele magnetice este un mecanism de schimb ionic.

	Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radishkevich			
AC	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	$\mathbb{R}^2$	K <sub>D</sub> ·10 <sup>-9</sup>	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	E (kJ mol <sup>-1</sup>	) R <sup>2</sup>
<b>M-L27</b>	0,095	186,03	0,132	0,965	41,784	0,309	0,955	3,040	460,73	12,828	0,970
M-L27/HNO <sub>3</sub>	0,064	115,53	0,200	0,954	27,874	0,272	0,974	2,765	238,03	13,448	0,983
M-S21	0,165	312,95	0,085	0,987	85,764	0,281	0,889	2,613	723,36	13,831	0,918
M-S21/HNO <sub>3</sub>	0,157	214,06	0,089	0,963	71,168	0,229	0,785	2,240	425,99	14,956	0,946
M-X17	0,163	195,35	0,090	0,969	68,099	0,218	0,799	2,601	474,36	13,863	0,971
M-X17/HNO <sub>3</sub>	0,057	128,42	0,218	0,969	27,406	0,294	0,989	2,982	278,51	12,948	0,996

Tabel IV.6. Valori ale parametrilor modelelor de echilibru și ale coeficienților de corelație

Parametrii izotermelor de adsorbție, sistematizați în Tabelul IV.6., arată că adsorbția 4-*CP* pe compozitele magnetice bazate pe X17 și L27, este cel mai bine descrisă de modelul Dubinin-Radushkevich în timp ce compozitele cu fier imobilizat pe matrice de S21 corespund modelului Langmuir.

#### IV.5 Modelarea cinetică a procesului de adsorbție

Datele experimentale ale adsorbției 4-clorofenolului pe cărbune au fost modelate folosind formele liniarizate ale modelelor cinetice, Lagergren, Ho și Weber-Morris. Modelul cel mai adecvat a fost ales pe baza coeficientului de corelație (R<sup>2</sup>, %), obținut din reprezentarea regresiilor liniare corespunzătoare fiecărui model.

#### IV.5.1 Compozite obținute prin metoda coprecipitării (C-Co)

Pentru determinarea parametrilor cinetici la adsorbția 4-*CP* pe materialele compozite, s-au reprezentat regresiile liniare între  $log(q_e-q_t)$  funcție de *t* pentru modelul de ordin pseudo-unu respectiv  $t/q_t$  funcție de *t* pentru modelul de ordin pseudo-doi.



**Fig. IV.24.** Reprezentarea liniară a modelelor pseudo cinetice de ordin II  $(C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}, m_{CAG} = 0, 1 \text{ g})$ 

În Tabelul IV.7. sunt prezentate deviațiile dintre capacitățile de adsorbție obținute experimental și cele calculate, pentru modelele cinetice de ordin pseudo I și pseudo II.

**Tabel IV.7.** Parametrii cinetici obținuți la adsorbția p-CP, 100 mg L<sup>-1</sup> pe compozite magnetice C-Co

-										
C-Co	q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Pseudo cinetica de ordin I			Pseudo cinetica de ordin II			Difuzia intraparticulă		
		$q_{calc}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\begin{array}{c} q_{calc} \ (mg \ g^{-1}) \end{array}$	K <sub>2</sub> (g (mg min) <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_{dif}$ (mg (g h) <sup>-1/2</sup> )	I (mg g <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$
M-L27	129,99	67,39	0,008	0,801	133,38	0,0003	0.999	10,815 2,178 0,237	0,222 92,34 122,10	0,975 0,999 0,726
M-L27/HNO <sub>3</sub>	101,99	54,05	0,006	0,838	101,81	0,0004	0.999	5,416 0,288	18,10 91,02	0,909 0,785
M-S21	250,57	149,36	0,004	0,989	256,92	7,064·10 <sup>-5</sup>	0.998	16,605 3,986 1,285	24,98 135,23 201,31	0,994 0,924 0,942
M-S21/HNO <sub>3</sub>	179,51	138,86	0,003	0,956	193,03	4 <b>,</b> 089·10 <sup>-5</sup>	0.998	6,992 0,750	2,463 149,07	0,969 0,833
M-X17	155,76	137,57	0,004	0,988	166,75	5,218.10-5	0.999	6,216 3,685	2,672 55,50	0,979 0,936
M-X17/HNO <sub>3</sub>	122,37	110,50	0,003	0,990	134,64	4,522·10 <sup>-5</sup>	0.995	4,412 0,893	1,09 87,36	0,989 0,616

În cazul modelului cinetic pseudo II valorile calculate și cele experimentale ale capacităților de sorbție la echilibru sunt similare, iar coeficienții de corelație sunt mai mari (0.995 - 0.999). Așadar putem concluziona că modelul cinetic de ordin pseudo II descrie adecvat proocesul de adsorbție a *4-CP* pe toate materialele studiate.

Conform constantelor de viteză ale adsorbției ( $K_1$  și  $K_2$ ) pentru cele două modele, se observă că acestea au valori mai mari pentru materialele corespunzătoare matricei L27 ceea ce este în concordanță cu timpul de contact mai scurt necesar atingerii echilibrului pe acest material comparativ cu cele bazate pe X17 și S21.

Pe baza modelului difuziei intraparticulă Weber-Morris, în Figura IV.25. sunt redate curbele experimentale pentru cantitatea de 4-*CP* reținută ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>) pe unitatea de masă de adsorbant, în funcție de radical din timp ( $t^{1/2}$ , min<sup>1/2</sup>) pentru cele șase tipuri de materiale studiate.



**Fig. IV.25.** Reprezentarea grafică a modelului Weber-Morris pentru adsorbția *4-CP* pe compozitele magnetice

Așa cum se observă din Figura IV.25., la adsorbția *4-CP* pe compozitele magnetice se evidențiază multiliniaritate cu două și trei trepte distincte. Astfel, prima porțiune mai abruptă este atribuită adsorbției instantanee sau de suprafață, a doua porțiune corespunde adsorbției graduale în care difuzia intraparticulă este treapta predominantă de viteză. În unele cazuri există și etapa a treia ce corespunde atingerii echilibrului, în care viteza difuziei intraparticulă descrește datorită concentrației scăzute rămase în soluție (Liu, *et al.*, 2010). Conform Figurii IV.19., prima regiune se finalizează după 3 h pentru M-L27/HNO<sub>3</sub> și după 5 h pentru M-X17 și materialele preoxidate bazate pe X17 și S21. Această regiune este urmată de a doua treaptă în care difuzia intraparticulă domină procesul. Al treilea stadiu se obține doar pentru M-L27 și M-S21, mecanism ce descrie difuzia extrem de lentă a moleculelor de adsorbat în microporii carbunelui până la stabilirea unui cvasi-platou.

Existența unui film limită la suprafața particulei de adsorbant este evidențiată de faptul că pantele reprezentărilor liniare nu trec prin origine ( $I \neq 0$ ) pentru nici unul din materialele studiate, fapt ce sugerează că difuzia intraparticulă nu este etapa determinantă de viteză.

#### IV.5.2 Compozite obținute prin metoda impregnării umede (C-IWI)

La reținerea 4-*CP* pe compozitele pe bază de fier obținute prin impregnare umedă, s-a arătat că adsorbția are loc cu eficiență ridicată atunci când matricea compozitului este tratată termic la 700°C iar procesul se desfășoară în mediu acid. Astfel, modelarea cinetică s-a efectuat pe baza datelor experimentale obținute pe 47, reprezentând materialul de bază, 47-T700 și 47-T700 la *pH* 3 și 5. Datele cinetice obținute la adsorbția a 100 mg L<sup>-1</sup> 4-*CP* pe compozit 47 tratat termic la trei temperaturi, corespunzătoare modelelor de ordin pseudo I, pseudo II și Weber Morris sunt redate în Tabelul IV.8.

Procesul de reținere a *4-CP* pe cele patru materiale este descris de modelul cinetic pseudo II, ceea ce sugerează că mecanismul de adsorbție implică formarea de legături chimice între moleculele de adsorbat și suprafața adsorbantului (Dastkhoon, *et al.*, 2017).

Dependențele  $t/q_t$  în funcție de  $t^{1/2}$  corespunzătoare difuzieie Weber-Morris (Fig. IV.26.) prezintă multiliniaritate indicând faptul că difuzia moleculelor de 4-*CP* are loc în trei stadii: transferul moleculelor de solut prin filmul limită de la suprafața adsorbantului, urmat de difuzia intraparticulă în mezo și microporii materialului iar ultimul stadiu corespunde atingerii echilibrului. Atunci când procesul de adsorbție are loc în condiții acide (*pH* 3 și 5) prima etapă se finalizează după 60 minute în timp ce la *pH* natural acesta stadiu durează până la 120 minute. Se observă de asemenea că la *pH* 5 în prima etapă a procesului de adsorbție, grosimea filmului limită este scăzută (*I* = 2,547 mg g<sup>-1</sup>), iar viteza difuziei (K<sub>dif</sub><sup>I</sup> = 16,253 mg(g min<sup>1/2</sup>)<sup>-1</sup>)) are valoarea cea mai ridicată, fapt ce explică eficiența reținerii 4-*CP* în aceste condiții.



**Fig. IV.26**. Reprezentarea grafică a modelului difuziei intraparticulă

**Tabel IV.8.** Parametrii cinetici obținuți la adsorbția *p*-CP pe compozite C-IWI

C-IWI	q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Pseudo cinetica de ordin I			Pseudo cinetica de ordin II			Difuzia intraparticulă		
		$q_{calc} \ (mg \ g^{-1})$	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	$q_{calc}$ (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g (mg min) <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$	$K_{dif}$ (mg(g min <sup>1/2</sup> ) <sup>-1</sup> )	I (mg g <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$
47	101,94	85,84	0,015	0,977	104,14	$4 \cdot 10^{-4}$	0,999	(I) 9,908 (II) 0,145	3,459 96,503	0,955 0,992
47-T700	143,39	116,20	0,014	0,991	142,31	4.10-4	0,999	(I) 12,174 (II) 1,396 (III) 0,295	2,495 119,23 130,28	0,970 0,996 0,913
47-Т700-рН 3	172,50	123,85	0,019	0,984	174,71	3.2.10-4	0,999	(I) 15,992 (II) 2,131 (III) 0,566	9,486 135,61 152,12	0,989 0,994 0,914
47-Т700-рН 5	176,62	106,67	0,0101	0,949	179,70	2.5.10-4	0,998	(I) 16,253 (II) 3,578 (III) 0,280	2,547 115,24 166,26	0,995 0,999 0,970

Atât variația vitezelor  $K_{dif}$  ( $K_{dif}$ <sup>I</sup> >  $K_{dif}$ <sup>II</sup> >  $K_{dif}$ <sup>III</sup>) cât și valorile diferite de zero ale interceptelor ( $I \neq 0$ ) pentru toate materialele, redate în Tabelul IV.8., sugerează faptul că procesul este influențat atât de difuzia solutului prin filmul de lichid ce înconjoară particula cât și de difuzia prin matricea adsorbantului (difuzia intraparticulă).

#### IV.6 Studii de desorbție

Studiul desorbției 4-clorofenolului de pe cărbune activ magnetic s-a desfășurat într-o baie cu agitare și în baie cu ultrasonare folosind soluții de hidroxid de sodiu și etanol. Astfel în urma experimentelor de adsorbție, probele de 0,1 g cărbune magnetic (M-CAG) saturate cu 4-CP au fost contactate cu soluții de NaOH și alcool etilic (50 mL, 20% v/v) și supuse agitării în baia de termostatare pentru 24 h, respectiv ultrasonării pentru 2h, la temperatura camerei. În Figura IV.27. sunt redate concentrațiile de 4-CP obținute spectrofotometric în soluțiile de NaOH și Et-OH, în urma agitării și ultrasonării, pe cele trei tipuri de cărbune activ magnetic.



**Fig. IV.27.** Desorbția *4-CP* de pe M-CAG în soluții de NaOH și etanol prin ultrasonare respectiv agitare

Rezultatele obținute evidențiază faptul că desorbția 4-CP crește semnificativ în prezența ultrasonării folosind soluție de alcool etilic. Ultrasonarea s-a dovedit a intensifica procesul transferului de masă și a slăbi afinitatea dintre adsorbat și adsorbant (Azad, *et al.*, 2016). Cu toate acestea, conform studiilor cu privire la fierul eliberat la desorbții, ultrasonarea și soluțiile de hidroxid de sodiu s-au dovedit a fi nefavorabile compozitelor magnetice, întru-cât procentul de Fe din soluții în urma desorbției de pe compozitele magnetice este mai mare în aceste cazuri. Prin urmare pentru a minimiza cantitatea de fier pierdută, la desorbția 4-CP se recomandă folosirea soluției de etanol în condiții de agitare.

## V. Determinarea coeficieníțlor de difuzie din date experimentale de adsorbțiedesorbție în materiale poroase

Vitezele de adsorbţie/desorbţie în/din materiale poroase sunt controlate de difuzia fluidelor în matricea poroasă. Difuzia în pori poate avea loc prin mai multe mecanisme în funcţie de structura matricei solide (porozitate, formă şi mărimea porilor, distribuţia porilor), de proprietățile suprafeţei, natura şi concentraţia solutului, condiţiile de operare. Valorile coeficienţilor de difuziune în materiale poroase prezintă importanţă deosebită pentru calculul şi proiectarea aparatelor de adsorbţie.

În cele ce urmează, ne propunem să prezentăm modalități de determinare a coeficienților de difuziune aparentă și efectivă, în granule de formă sferică și cilindrică.

Rezultatele obținute pot fi utilizate la modelarea adsorbției în strat granular fix sau fluidizat.

Pentru a arăta influența caracteristicilor structurale ale adsorbanților asupra difuziunii intraparticulă au fost considerate următoarele două cazuri:

- difuziunea în granule sferice, exemplificată prin reținerea vaporilor de apă pe silicagel și silicagel impregnat;
- difuziunea în granule cilindrice, exemplificată prin reținerea vaporilor de apă pe granule de alumină și alumină impregnată.

#### V.1 Materiale. Caracterizare

Pentru efectuarea studiilor experimentale s-au folosit două materiale de bază larg utilizate în industria chimică și anume silicagelul (S) și alumina (A), furnizate de către Chemical Company Iași. Reținerea vaporilor de apă s-a efectuat pe granule sferice de silicagel, granule cilindrice de alumină, precum și pe materiale compozite obținute prin impregnarea umedă (WI) a celor două (MCS și MCA), cu soluții de sare higroscopică.

Caracteristicile texturale ale materialelor sunt prezentate în Tabelul V.1.

**Tabel V.1.** Caracteristicile structurale ale materialelor compozite și ale matricelor corespunzătoare

Material	D <sub>pori</sub> (Å)	$\frac{S_{BET}}{(m^2 \cdot g^{-1})}$	$\frac{S_{total}}{(m^2 \cdot g^{-1})}$	<b>Porozitate</b> ε (%)	ρ (g·cm <sup>-3</sup> )	Conc <sub>sare</sub> (%)
S	23,90	664,9	53,142	53,8	798,7	-
MCS	22,17	645,1	30,195	43,1	841,6	5,57
Α	53,90	97,6	96,275	64,1	1350	-
MCA	55,17	73,56	43,339	37,2	1380	7,92

#### V.2 Metodologia experimentală

Pentru obținerea datelor experimentale și a coeficienților de difuziune în granule sferice de silicagel, a fost utilizată o tehnică gravimetrică, care are la bază o balanță prevăzută cu un cuplu magnetic, ce permite măsurarea variației masei unui material în timp, cu o acuratețe de  $\pm 0.1g$  (Mamaliga, *et al.*, 2010).

Experimentele care au stat la baza determinării coeficienților de difuziune în particule cilindrice au fost obținute folosind o instalație de adsorbție care funcționează pe baza principiului "pressure decay". Instalația a permis studiul difuziei și a echilibrului termodinamic în sisteme adsorbat - adsorbant, plecând de la presiuni foarte joase, cuprinse între 1 și 200 mbari.

#### V.4 Coeficienți de difuziune în granule sferice de silicagel

Pentru determinarea coeficienților de difuziune în granule sferice, experimentele au vizat adsorbția vaporilor de apă pe granule sferice de silicagel (S) cu diametrul de 3.57 mm, precum si pe un material compozit (MCS), obținut prin impregnarea silicagelului cu clorură de calciu. Experimentele au avut loc la temperatura de 323 K folosind cantități de adsorbant uscat care au variat între 0,7 - 1 g datorită granulelor de diferite dimensiuni. Valorile umidității relative (activității vaporilor de apă) în celula de adsorbție au fost cuprinse între 0,20 și 0,92. Variația masei de adsorbant la sorbția vaporilor de apă pe cele două materiale este redată în Figura V.6. Luând în considerare masa inițială de adsorbant folosit, se constată că diferența între capacitățile de adsorbție a celor două materiale nu este una semnificativă, fiind cu 5 % mai mare folosind MCS.



**Fig. V.6.** Curbe cinetice la adsorbția vaporilor de apă pe silicagel la 323 K (RH = 0,137,  $m_s = 1$  g,  $m_{MCS} = 0,729$  g)

Dependența  $m/m_{ech}$  în funcție de rădăcina pătrată a timpului  $(t^{0.5})$ , obținută la aceeași valoare a umidității relative la adsorbția vaporilor de apă pe silicagel simplu și impregnat, este prezentată în Figura V.7. Din acest tip de reprezentare grafică s-a determinat panta (*S*) și folosind raza particulei de adsorbant ( $R_p$ ) s-a calculat coeficientul de difuziune aparentă -  $D_{ap}$  - conform relației (5.13.).



$$D_{ap} = \frac{\pi}{36} R_p^2 S^2$$
 (5.13.)

**Fig. V.7.** Curbe cinetice de adsorbție ale apei la 323 K în funcție de  $t^{0.5}$  folosind S și MCS, RH = 0,137

În continuare se va calcula coeficientul de difuzie efectivă ( $D_e$ , m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) cu ajutorul relației (V.14.).

$$D_e = D_{ap} \frac{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K}{\varepsilon}$$
(5.14.)

unde  $\varepsilon$  este porozitatea materialului iar *K* panta izotermei de adsorbție ( $C_g$  vs.  $C_s$ ). Valorile pantelor K, considerate pe intervale concentrație, au fost determinate din graficul corespunzător concentrațiilor vaporilor de apă în faza gazoasă ( $C_g$ , g L<sup>-1</sup>) în funcție de concentrațiile în faza solidă ( $C_s$ , g L<sup>-1</sup>) pentru silicagel simplu și impregnat la 323 K. Această reprezentare este redată în Figura V.9.



**Fig. V.9.** Izoterme de adsorbție a vaporilor de apă pe S și MCS

Se observă că în ciuda descreșterii suprafeței specifice și a porozității (Tabel V.1.) în urma impregnării, cantitatea de apă adsorbită pe materialul compozit crește, chiar dacă foarte puțin, de la 0,314 g apă reținută pe S la 0,321 g folosind MCS, la valoarea maximă a presiunii de vapori (111,33 mbar). De asemenea, conform Tabelului V.2. cantitatea de apă din faza solidă precum și pantele K obținute pentru MCS sunt mai mari decât cele corespunzătoare materialului neimpregnat.

Cu ajutorul valorilor obținute pentru pantă și luând în considerare porozitatea ( $\epsilon$ ) materialelor studiate, s-au calculat coeficienții de difuzie efectivă în pori. Așa cum se poate observa, la fel ca și în cazul difuziunii aparente, coeficienții de difuzie efectivă nu sunt influențați de creșterea presiunii de vapori. De asemenea se constată că atât valorile coeficienților de difuziune aparentă cât și efectivă sunt mai mici la difuzia vaporilor de apă în silicagelul impregnat. Aceasta scădere poate fi pusă pe seama modificării porozității materialului în urma impregnării.

Material	Parametru					
	<b>RH</b> ( <i>a</i> )	0,205	0,401	0,550	0,746	0,917
	Pv, mbar	16,97	31,60	56,08	95,57	111,33
	Panta S	0,0252	0,0241	0,0175	0,0318	0,028
S	$D_{ap} \cdot 10^{-10}, \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$	1,795	1,647	1,211	1,738	2,216
3	$C_s, \mathbf{g} \cdot \mathbf{L}^{-1}$	42,92	75,87	138,17	222,83	250,79
	Panta K	3430	3450	3435	3430	2540
	$D_e \cdot 10^{-7}, \mathrm{m}2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$	6,750	6,213	4,562	6,538	6,173
	Panta S	0,0245	0,0258	0,0237	0,0276	0,0304
MCS	$D_{ap} \cdot 10^{-11}, \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$	6,335	7,025	5,928	8,040	9,754
	$C_s, \mathbf{g} \cdot \mathbf{L}^{-1}$	42,92	81,64	143,91	241,54	270,15
	Panta K	3707	3710	3715	3700	2680
	$D_e \cdot 10^{-7}, \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$	3,101	3,442	2,908	3,928	3,452

Tabel V.2. Coeficienții de difuziune ai apei în S și MCS

#### V.5 Coeficienți de difuziune în granule cilindrice de alumină

Datele experimentale pentru calculul coeficienților de difuziune în granule de formă cilindrică au fost obținute la adsorbția vaporilor de apă pe alumină activată (A) și alumină impregnată cu clorură de calciu (MCA). Experimentele au fost efectuate la două temperaturi diferite (303 si 323 K) și presiune de vapori variabilă (16,97 – 111,33 mbar), utilizând cantități de 1,5 g granule cilindrice cu diametrul și înălțimea de 2,5 mm. Instalația utilizată în cadrul experimentelor a fost proiectată și executată în cadrul laboratorului de cercetare din colectivul Fenomene de Transfer. Instalația care are la bază principiul "pressure decay" a fost adaptată pentru experimente de adsorbție/desorbție pe materiale granulare poroase.

Coeficienții de difuziune a vaporilor de apă în granule cilindrice au fost determinați pe baza curbelor cinetice pentru A și MCA într-un interval de timp cuprins între 0 și 60 minute. Rezultatele măsurătorilor cinetice sunt redate prin reprezentarea datelor obținute experimental pentru cantitatea de vapori de apă reținută ( $m_{apă}$ , g), în funcție de timp (t, s). Curbele cinetice obținute pentru alumina compozită la 303 K la două valori ale umidității relative, 40 respectiv 55 %, sunt prezentate în Figura V.12.



Cu ajutorul curbelor cinetice s-a determinat valoarea timpului de atingere a jumătate din concentrația de saturație ( $t_{0.5}$ ) folosit la calculul difuziei aparente, conform relației (5.28.):

$$D_{ap} = \frac{2.8 \cdot 10^{-8}}{t_{0.5}} \tag{5.28.}$$

în care  $t_{0.5}$  se obține din reprezentarea grafică a cantității de solvent reținut în timp. În continuare, coeficientul de difuziune efectivă poate fi calculat pe baza ecuației (5.29.) (Aristov, *et al.*, 2006):

$$D_e = D_{ap} \frac{\varepsilon + (1 - \varepsilon)K}{\varepsilon}$$
(5.29.)

Din reprezentarea dependențelor între concentrațiile în fază gazoasă ( $C_g$ ) și solidă ( $C_s$ ) ale apei s-au determinat pantele K pentru coeficienții de difuzie efectivă. Se observă

că pe materialul compozit cantitatea de apă reținută (0,169 g g<sup>-1</sup>) este cu 20 % mai mare decât pe alumina activată (0,141 g g<sup>-1</sup>). De asemena valorile pantelor *K* sunt semnificativ



mai mari comparativ cu cele obținute pe materialul de bază (Tabel V.3.).

**Fig. V.14.** Izoterme de adsorbție a vaporilor de apă pe A și MCA la 323 K

Tabel V.3. Coeficienții de difuzie ai apei în alumina activată și impregnată la 323 K

Material	Parametru					
	<b>RH</b> ( <i>a</i> )	0,205	0,401	0,550	0,746	0,917
	Pv, mbar	16,97	31,60	56,08	95,57	111,33
	<i>t</i> <sub>0.5</sub>	42,25	61,62	72,25	784	1936
٨	$D_{ap} \cdot 10^{-10}, \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$	6,627	1,429	3,875	0,357	0,145
A	$C_s, \mathbf{g} \cdot \mathbf{L}^{-1}$	48,6	82,35	145,8	182,25	190,35
	Panta K	4216	3403	3813	1365	747
	$D_e \cdot 10^{-7}, \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$	15,634	8,653	8,269	0,273	0,061
	<b>t</b> 0.5	441	283	357		
MCA	$D_{ap} \cdot 10^{-11}, \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$	6,349	9,894	7,843		
	$C_s, \mathbf{g} \cdot \mathbf{L}^{-1}$	65,95	109,58	178,56	227,52	243,36
	Panta K	5722	4400	4125	1834	1462
	$D_e \cdot 10^{-7}, \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$	7,205	7,822	2,772		

Folosind valorile obținute pentru panta K și luând în considerare porozitatea materialelor s-a calculat coeficientul de difuzie efectivă în pori pe baza relației (5.29.).

Datele obținute ne arată că valorile coeficienților de difuzie pentru alumină activată sunt cu până la 60 % mai mari decât cei obținuți pentru materialul compozit. În Tabelul V.1. se observă că în urma procesului de impregnare diametrul mediu al porilor crește de la 53,9 Å pentru A la 55,1 Å pentru MCA. Conform Liu și alții, (2015) difuzia

efectivă scade odată cu creșterea diametrului porilor materialului adsorbant și aceeași tendință se observă în cazul aluminei activate și aluminei impregnate.

Influența temperaturii asupra reținerii vaporilor de apă la 303 și 323 K folosind MCA este ilustrată în Figura V.16. la valori diferite ale umidității relative.



Valoarea medie ale coeficienților de difuzie efectivă obținuți la 303 K este 1,7 $\cdot$ 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup> $\cdot$ s<sup>-1</sup> în timp ce la 323 K aceasta este 9,5 $\cdot$ 10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup> $\cdot$ s<sup>-1</sup>. Deși pare un paradox, difuzivitatea la 303 K ia valori mai mari decât cea la temperatura superioară. În cazul coeficientului efectiv de difuzie intervine parametrul *K*, reprezentând panta izotermei de echilibru. La temperaturi mai mari, în cazul adsorbției fizice scade capacitatea de adsorbție și ca urmare panta are valori mai mici ce sunt direct proporționale cu  $D_e$ . Acest fapt conduce la obținerea de coeficienți de difuzie efectivă mai mici.

## **CONCLUZII GENERALE**

Pentru eliminarea clorofenolilor din mediile acvatice au fost dezvoltate numeroase procese tehnologice, de la precipitare, sedimentare și schimb ionic până la procese de degradare electro-chimică și oxidare avansată. Aplicarea lor a condus de multe ori la obținerea unui procent ridicat de îndepărtare a poluanților însă, în spatele unui astfel de rezultat se ascund adesea o serie de dezavantaje, motiv pentru care compararea lor obiectivă rămâne un aspect greu de definit. Înainte de a selecta o metodă în defavoarea alteia trebuie luați în considerare mai mulți parametri, plecând de la compoziția și concentrația efluenților, volumul de soluție ce urmează a fi tratată, proprietățile chimice și fizice ale materialului folosit precum și numeroase aspecte inginerești și economice. Metoda adsorbției folosind solide poroase a generat publicarea până în prezent a unui număr impresionant de materiale științifice, cifră care este în creștere, datorită nevoii continue de dezvoltare și inovare a celor mai accesibile și disponibile resurse existente.

Astfel, studiile experimentale ce au vizat pe de o parte reținerea 4-clorofenolului pe cărbune activ, iar pe de altă parte reținerea vaporilor de apă pe alumină activată și silicagel, prin procese de adsorbție, au pus în evidență următoarele aspecte:

La adsorbția 4-CP pe cele cinci tipuri de CA comercial:

• Doza optimă de material adsorbant este de 0,02 g la o concentrație inițială de 200 mg·L<sup>-1</sup> 4-CP. Peste această valoare nu se remarcă o creștere semnificativă a cantității de poluant reținute.

• Datele cinetice arată că masa de *p*-CP reținută a crescut rapid în primele 10 ore de contact, iar echilibrul a fost atins după 30 h pentru C1 (materialul cu granulația cea mai mare), și după 15 h pentru celelalte materiale.

• Capacitatea de adsorbție pentru materialele cu caracteristici neutre ale suprafeței a crescut în ordinea S21 > F22 > C1, direct proportional cu dimensiunea medie a porilor  $(D_p)$ . În cazul CA cu suprafață acidă, L27, și bazică, X17, capacitatea de sorbție a scăzut semnificativ, independent de dimensiunea porilor, fapt ce sugerează că la reținerea *p*-CP, caracteristicile chimice ale suprafeței materialelor adsorbante reprezintă factorul determinant pentru capacitatea de adsorbție.

• Adsorbția *p*-CP a scăzut odată cu creșterea temperaturii pentru toți adsorbanții investigați, comportament ce se explică prin slăbirea forțelor de reținere dintre centrii activi de la suprafața cărbunelui și specia poluantă, și de asemenea, dintre moleculele vecine ale fazei adsorbite. Datele termodinamice au indicat faptul că procesul de adsorbție a fost unul spontan și fezabil din punct de vedere termodinamic. Valoarea

negativă a entropiei obținută în cazul matricei S21 arată că în timpul procesului de adsorbție nu se produce nici o schimbare semnificativă în structura internă a materialului.

• Pentru cărbunele cu suprafață acidă, L27, capacitatea de adsorbție maximă s-a obținut la o valoare a pH-lui de 7,7, în timp ce pentru materialele cu suprafață neutră, F22 și S21, și pentru materialul bazic, X17, cantitatea cea mai mare de solut s-a obținut la valori ale pH-lui în intervalul 8-10. Doar comportarea adsorbantului cu suprafață neutră, C1, a fost diferită, masa reținută de p-CP fiind cea mai ridicată atunci când adsorbția are loc la pH natural (6,2).

• Datele de echilibru au fost corelate cel mai bine cu modelul Redlich-Peterson pentru L27, cu modelul Sips pentru F22 și S21. Aceste modele fiind o combinație între izotermele Langmuir și Freundlich, indică faptul că adsorbția pe materialele studiate se produce în multistrat pe o suprafață eterogenă. Pentru X17 adsorbția este descrisă cel mai adecvat de modelul Langmuir, iar pentru C1 de modelul Freundlich.

• Energia de adsorbție E corespunzătoare izotermei Dubinin-Radushkevich, are valori cuprinse între 11,85 și 18,45 kJ mol<sup>-1</sup> pentru cele cinci materiale studiate ceea ce în mod clar indică un proces chimic de tip schimb ionic.

• Analiza cinetică a evidențiat că modelul pseudo cinetic de ordin II descrie cel mai bine comportarea sistemelor de adsorbție studiate ceea ce arată că reținerea 4-*CP* respectă viteza expresiei modelului pseudo II. Conform modelului Weber-Morris difuzia prin film controlează viteza de adsorbție la inceputul procesului pentru toate materialele.

• În cazul adsorbției în condiții statice atingerea echilibrului durează până la 72 h pentru L27 și 144 h pentru celelalte materiale. L27 este materialul cu cea mai mare suprafață specifică externă, fapt ce facilitează transportul moleculelor de *p*-CP spre microporii materialului.

• Adsorbanții cu caracteristici neutre și bazice ale suprafeței, prezintă în condiții statice, o descreștere a capacității de adsorbție în ordinea S21 (287 mg $\cdot$ g<sup>-1</sup>), F22 (278 mg g<sup>-1</sup>), X17 (258 mg g<sup>-1</sup>) și C1 (248 mg g<sup>-1</sup>) la 200 mg L<sup>-1</sup> 4-*CP*, odată cu creșterea diametrului mediu al porilor, de la 8,6 Å (pentru S21) la 24,7 Å (pentru C1).

• Viteza de adsorbție în condiții statice ca și în condiții dinamice crește în ordinea L27 > F22 > S21 > X17 > C1.

La adsorbția 4-CP pe cărbune magnetic, impregnat prin metoda coprecipitării (C-Co):

• Impregnarea materialelor cu săruri de fier (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O și Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) și tratarea cu acid azotic a condus la obținerea de compozite magnetice (M-GAC) și compozite magnetice activate (M-GAC/HNO<sub>3</sub>). Dintre acestea compozitele de cărbune activ preoxidate cu acid azotic indică o scădere semnificativă a capacității de adsorbție față de *4-CP*. Pe de altă parte materialele neimpregnate (GAC) și compozitele cu Fe

imobilizat (M-CAG) au un comportament similar față de reținerea *p*-clorofenolului, cu excepția lui M-X17 care prezintă o ușoară descreștere a capacității de adsorbție față de X17 datorită degradării matricei microporoase după impregnarea cu fier.

• Adsorbția *4-CP*, pe compozitele bazate pe X17 și L27, este cel mai bine descrisă de modelul Dubinin-Radushkevich în timp ce compozitele cu fier imobilizat pe matrice de S21 corespund modelului Langmuir.

• Odată cu creșterea temperaturii de la 25 la 45°C, la sorbția *p*-CP, 20 mg L<sup>-1</sup> pe matricea M-S21, reținerea poluantului descrește de la 88 la 67 % cel mai probabil datorită faptului că odată cu creșterea temperaturii crește și solubilitatea fenolului în apă și implicit procentul de poluant reținut.

La adsorbția 4-CP pe L27 impregnat prin metoda impregnării umede (C-IWI):

• Tratarea termică la trei temperaturi (400, 550 și 700°C) a materialului L27 impregnat cu sulfat feros heptahidrat (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) conduce la creșterea cantității de poluant adsorbit la echilibru, de la 47 % pe materialul magnetic netratat (47), la 67 % pe materialul calcinat la 700°C (47-T700). Procentul de reținere a *4-CP* la echilibru pe L27 impregnat prin coprecipitare (M-L27) este de 51 %.

• Studiul adsorbției *p*-CP la trei valori ale *pH*-lui (3, 5, 10) folosind matricea 47-T700 a evidențiat faptul că procesul este favorizat de soluții acide (pH = 3 sau 5) în detrimentul condițiilor bazice.

• Conform studiilor cu privire la desorbția *p*-CP de pe cărbune activ, folosirea soluției de etanol în condiții de agitare s-a dovedit a fi cea mai eficientă metodă. Modele de calcul a coeficineților de difuziune în granule sferice și cilindrice:

• Modelele prezentate au fost verificate cu date experimentale obținute la difuzia vaporilor de apă în granule sferice pe bază de silicagel și cilindrice pe bază de alumină.

• Rezultatele arată că valorile coeficientului efectiv de difuzie ( $D_{ef}$ , m·s<sup>-1</sup>) se calculează în funcție de coeficientul de difuziune aparentă ( $D_{ap}$ , m·s<sup>-1</sup>), porozitate ( $\varepsilon$ , %) și de panta izotermei de adsorbție (K).

- Coeficientul de difuzie aparentă depinde de:
  - raza particulei și panta curbei cinetice  $(m/m_{ech} vs. t^{1/2})$  în cazul granulelor sferice;

- dimensiunile granulei și timpul necesar atingerii a  $\frac{1}{2}$  din concentrația de echilibru ( $t_{0.5}$ ) pentru granulele cilindrice.

• Pentru granule de formă neregulată se pot aplica relațiile utilizate la granule sferice, înlocuind raza cu raza echivalentă a granulei. Erorile introduse vor fi cu atât mai mici cu cât abaterea de la sfericitate este mai mică.

## **Bibliografie selectivă**

- Aksu, Z.; Yener, J., 2001. A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, 21(8), pp. 695-702.
- Aristov, Y. I.; Glaznev, I. S.; Freni, A.; Restuccia, G., 2006. Kinetics of water sorption on SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): Influence of grain size and temperature. *Chemical Engineering Science*, 61(5), pp. 1453-1458.
- Azad, F. N. N.; Ghaedi, M.; Dashtian, K; Hajati, S.; Pezeshkpour, V., 2016. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon–HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: Taguchi optimization. *Ultrasonics Sonochemistry*, Volumul 31, pp. 383–393.
- Boehm, H.; Diehl, E.; Heck, W.; Sappok, R., 1964. Surface oxides of carbon. *Angewandte Chemie International Edition*, 3(19), pp. 669-677.
- Cho, S. Y.; Kwean, O. S.; Yang, J. W.; Cho, W.; Kwak, S., 2017. Identification of the upstream 4-chlorophenol biodegradation pathway using a recombinant monooxygenase from Arthrobacter chlorophenolicus A6. *Bioresource Technology*, Volumul xxx.
- Dastkhoon, M.; Dastkhoon, M; Ghaedi, M.; Asfaram, A.; Goudarzi, A.; Mohammadi, S. M.; Wang, S., 2017. Improved adsorption performance of nanostructured composite by ultrasonic wave: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies. *Ultrasonics Sonochemistry*, Volumul 37, pp. 94-105.
- Di, J.; Chen, J.; Ji, M.; Zhang, Q.; Xu, L.; Xia, J.; Li, H., 2017. Reactable ionic liquid induced homogeneous carbon superdoping of BiPO4 for superior photocatalytic removal of 4-chlorophenol. *Chemical Engineering Journa*, Volumul 313, pp. 1477– 1485.
- Dumitriu, E.; Hulea, V., 1997. *Metode catalitice eterogene aplicate în protecția mediului*. Iasi: BIT.
- Gupta, V.; Suhas, 2009a. Application of low-cost adsorbents for dye removal A review. *Journal of Environmental Management*, Volume 90, pp. 2313–2342.
- Kleiber, M.; Joh, R., 2010. Calculation Methods for Thermophysical Properties. In: V. Gesellschaft, ed. VDI Heat Atlas. Germany: Springer Science & Business Media, pp. 119-152.
- Liu, Q.-S.; Tong, Z.; Peng, W.; Ji-Ping, J.; Nan, L., 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, Volumul 157, pp. 348-356.
- Mamaliga, I., 2004. Coeficienți de difuziune în sisteme ternare solvent-solvent-polimer,. *Materiale Plastice*, 41(3), pp. 180-184.
- Mamaliga, I.; Negoescu, C., 2012. Some aspects of two stage diffusion in polymer films and membranes. *Environmental Engineering and Management Journal*, 11(11), pp. 2091-2099.

- Mamaliga, I.; Schabel, W.; Kind, M., 2004. Measurements of sorption isotherms and diffusion coefficients by means of a magnetic suspension balance. *Chemical Engineering and Processing*, 43(6), pp. 753-763.
- Mamaliga, I.; Schabel, W.; Petrescu, S., 2010. Characterization of water vapour diffusion into spherical silica gel particles. *Journal of Chemistry (Revista de Chimie)*, Volumul 61, pp. 1231-1234.
- Mukherjee, R.; De, S., 2014. Adsorptive removal of phenolic compounds using cellulose acetate phthalate–alumina nanoparticle mixed matrix membrane. *Journal of Hazardous Materials*, Volumul 265, pp. 8-19.
- Negoescu, C. C.; Mamaliga, I., 2013. Sorption Kinetics and thermodynamic equilibrium of some solvents in polymer films using the pressure decay Method at low pressures. *Materiale Plastice*, 50(4).
- Pătroescu, C.; Gănescu, I.; Papa, I., 2000. Analiza apelor. Craiova: Sitech.
- Pribylova, P.; Kares, R.; Boruvkova, J.; Cupr, P.; Prokes, R.; Kohoutek, J.; Holoubek, I.; Klanova, J., 2012. Levels of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Central and Eastern Europe. *Atmospheric Pollution Research*, Volumul 3, pp. 494–505.
- Ruthven, D. M., 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Fredericton, New Brunswick: New York : Wiley & Sons.
- Shah, I.; Adnan, R.; Wan, N.; Wan, S.; Mohamed, N.; Taufiq-Yap, Y. H., 2014. A new insight to the physical interpretation of activated carbon and iron doped carbon material: Sorption affinity towards organic dye. *Bioresource Technology*, Volumul 160, pp. 52-56.
- Sivashankar, R.; Sathya, A.; Vasantharaj, K.; Sivasubramanian, V., 2014. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Volumul 1-2, pp. 36-49.
- Usha, S.; Jaya, B.; Sunil, K. S.; Bajpaia, A. K., 2017. Evaluation of chitosan-carbon based biocomposite for efficient removal of phenols from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, Volumul 16, pp. 56-63.
- Wang, B.; Okoth, O. K.; Yan, K.; Zhang, J., 2016. A highly selective electrochemical sensor for 4-chlorophenol determination based on molecularly imprinted polymer and PDDA-functionalized graphene. *Sensors and Actuators B*, Volumul 236, pp. 294–303.
- Wu, F.-C.; Tseng, R.-L.; Huang, S.-C.; Juang, R.-S., 2009. Characteristics of pseudosecond-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chemical Engineering Journal*, Volumul 151, pp. 1-9.

## Activitate științifică

## Articole științifice publicate/în curs de publicare în reviste cotate ISI

- Eugenia T. Iacob Tudose, Etelka David, Marius Sebastian Secula, Ioan Mămăligă, Adsorption equilibrium and effective diffusivity in cylindrical alumina particles impregnated with calcium chloride, *Environmental Engineering and Management Journal*, (2015) 14(3), 503-508. (IF 1.096)
- **2. Etelka Dávid**, Marius Sebastian Secula, Günseli Özdemir, Ioan Mămăligă, Mechanisms of para-chlorophenol adsorption onto activated carbons having different textural and chemical properties, *Desalination and Water Treatment*, (2017) 62, 221–234. (IF 1.631)
- **3.** Marius Sebastian Secula, **Etelka Dávid**, Benoit Cagnon, Andreea Vajda, Corneliu Stan, Ioan Mămăligă, Kinetics and equilibrium studies of 4-chlorophenol adsorption onto magnetic activated carbon composites, *Environmental Engineering and Management Journal*, (2017) (acceptat pentru publicare)

## Articole științifice publicate în reviste indexate BDI

- **1. Etelka Dåvid**, Ioan Mămăligă, Modified nanotextured carbon materials for volatile organic compounds adsorption, *Bulletin of the Polytechnic Institute from Iasi*, Section Chemistry and Chemical Engineering, (2014) 60(2), 19-43.
- Etelka Dávid, Ioan Mămăligă, Novel graphitic nano-sized materials for volatile organic compounds adsorption, *Romanian Chemical Engineering Society Bulletin*, (2014) 1(2), 49-69.

## Lucrări communicate la conferințe naționale și internaționale

- Etelka Dàvid, Marius Sebastian Secula, Ioan Mămăligă, Water vapor sorption equilibrium and kinetics onto cylindrical alumina composite materials, 2<sup>nd</sup> International Conference in Chemical Engineering - Innovative Materials and Processes, Iaşi, 2014,
- 2. Etelka Dávid, Marius Sebastian Secula, Günseli Özdemir, Ioan Mămăligă, Adsorptive removal of p-chlorophenol from aqueous solutions by activated carbon. Equilibrium studies, Faculty of Chemistry Conference, Iaşi, 2015.
- **3. Etelka Dávid**, Marius Sebastian Secula, Günseli Özdemir, Ioan Mămăligă, Kinetic studies on p-chlorophenol adsorption from aqueous solutions by activated carbon, Faculty of Chemistry Conference, Iași, 2015

- 4. Marius Sebastian Secula, Etelka Dàvid, Andreea Vajda, Ioan Mămăligă, Parachlorophenol adsorption onto magnetic AC composites: equilibrium and kinetics, Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE I), Cluj-Napoca, 2016.
- 5. Marius Sebastian Secula, Etelka Dávid, Benoit Cagnon, Andreea Vajda, Ioan Mămăligă, Kinetics and equilibrium studies of para-chlorophenol adsorption onto magnetic activated carbon composites, 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemical Engineering, Iaşi, 2016.

## Stagiu în străinătate

Stagiu de cercetare prin intermediul Programului Erasmus+, în cadrul Universității Tehnice Ege, Izmir (Turcia), pe tema "Adsorption kinetics of volatile organic compounds onto porous materials (natural clays and activated carbons)", în perioada ianuarie – iulie 2015.

## Membru în proiecte de cercetare

Contract PNII-RU-TE-2014-4-0405 (Nr. 274/1.10.2015) "Dezvoltarea și optimizarea unui system inovativ foto-Fenton-peroxon pentru degradarea micropoluanților din apă", director de proiect Dr. M.S. Secula (2015-2017).