



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI**



CONTRIBUȚII LA MODELAREA PROCESELOR IN SISTEME SOLID - FLUID

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Doctorandă: Forminte (Lițu) Loredana Gabriela

Conducător de doctorat: Prof.dr.habil.ing. Harja Maria

IAȘI, 2023

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 29 septembrie 2023, la ora 11 în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "Cristofor Simionescu", et. 1, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"CONTRIBUȚII LA MODELAREA PROCESELOR IN SISTEME SOLID – FLUID."

elaborate de doamna **FORMINTE LOREDANA-GABRIELA (CĂS. LIȚU)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

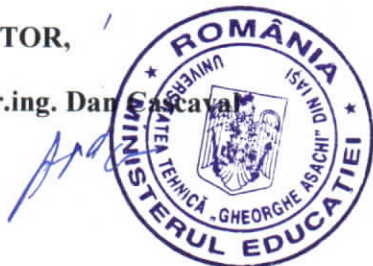
Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing, Măluțan Teodor
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof.univ.dr.habil.ing. Harja Maria
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Prof.univ.dr.chim. Pui Aurel
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași | referent oficial |
| 4. Prof.univ.dr.ing. Bucur Daniel
Universitatea pentru Științele Vieții „Ion Ionescu de la Brad” din Iași | referent oficial |
| 5. Prof.univ.dr.ing. Mămăligă Ioan
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | referent oficial |

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

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. Dan Căcavă



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagit

Cele mai calde mulțumiri le adresez:

Doamnei Profesor Maria HARJA pentru încrederea, îndrumările, răbdarea și înțelegerea cu care mi-a călăuzit pașii spre formarea mea științifică și profesională pe parcursul anilor de doctorat și pentru sprijinul necondiționat acordat pe parcursul elaborării prezentei lucrări.

Conducerii Gedeon Richter Romania SA, pentru susținere, îndrumare, precum și pentru căldura cu care am fost adoptată în cadrul colectivului.

Comisiei de îndrumare pentru sprijin, sfaturi și ajutorul acordat.

Domnului Peter Endre, Sennior Account Manager pentru posibilitatea oferită de a realiza teste pe materialele oferite, precum și pentru răbdarea, prietenia și ajutorul acordate pe parcursul anilor de doctorat.

Membrilor comisiilor întâlnite în cadrul studiilor doctorale, la pre-susținerea tezei de doctorat și nu în ultimul rând a comisiei pentru susținerea doctoratului, pentru efortul, răbdarea și timpul acordat.

Mulțumesc întregului colectiv de Inginerie a Produselor Anorganice pentru permanenta susținere.

Tuturor prietenilor mei care au crezut în mine și m-au sprijinit pe parcursul realizării acestei lucrări.

Familiei mele, în mod deosebit soțului meu pentru căldura sufletească, răbdarea și susținerea acordate.

CUPRINS

Cuprins	3
Introducere	5
Partea I. Stadiul actual în domeniu abordat	7
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor științifice pentru procese necatalitice solid - fluid	9
1.1. Argumentarea necesității studiilor din cadrul tezei de doctorat	9
1.2. Modelarea proceselor solid - lichid	15
1.2.1. Analiza proceselor de adsorbție la echilibru	15
1.2.2. Modelarea cinetică și matematică	20
1.2.3. Modelarea matematică când determinantă de viteză este reacția chimică	25
1.2.4. Modelarea matematică când determinantă de viteză este difuzia intraparticulă	26
1.3. Metode de obținere a fazei solide adsorbante	28
1.3.1. Metoda AD	30
1.3.2. Metoda FAD	31
1.3.3. Metoda cu microunde în tandem cu ultrasunete	32
1.3.4. Metoda atacului cu soluții de acid sulfuric	33
1.3.5. Metode de obținere a unor adsorbanti din cenușă și var industrial	34
1.4. Date din literatură pentru capacitatea de reținere a cenușilor modificate	36
Partea a II a Contribuții proprii	39
Capitolul 2. Studiul experimental al modificării cen și aplicații ca adsorbant	41
2.1. Protocol experimental pentru obținerea solidelor adsorbante	41
2.1.1. Obținerea adsorbantilor prin atac alcalin	41
2.1.2. Obținerea adsorbantilor prin modificare cu acid sulfuric	44
2.1.3. Obținerea adsorbantilor cenușă var	45
2.2. Aparatura utilizată pentru caracterizarea adsorbantilor	47
2.3. Studii de adsorbție	53
Capitolul 3. Caracterizarea cenușii și a cenușilor modificate	57
3.1. Caracterizarea cenușii	57
3.2. Caracterizarea materialelor modificate prin atac alcalin	75
3.2.1. Caracterizarea materialelor modificate la temperatura camerei	75
3.2.2. Caracterizarea materialelor modificate prin metoda ultrasunetelor și activare directă	80
3.3. Caracterizarea materialelor sintetizate prin atac cu acid sulfuric	86
3.4. Materiale adsorbante cenușă-var	92
Capitolul 4. Testarea cenușilor modificate în procese de reținere a unor cationi metalici	98
4.1. Reținerea ionului Cu^{2+}	98
4.2. Reținerea ionului Cd^{2+}	104
4.2.1. Reținerea ionilor de cadmiu pe Cen modificate cu NaOH	104
4.2.2. Reținerea ionilor de cadmiu pe Cen modificate cu H_2SO_4	105
4.3. Reținerea ionilor de Pb^{2+} din soluții	109
4.4. Regenerarea adsorbantilor obținuți prin modificare Cen cu NaOH	112
Capitolul 5. Modelarea matematică a procesului de adsorbție	116
5.1. Modelarea matematică pentru adsorbția ionilor de Cu^{2+} pe CenNa	116
5.2. Modelarea matematică pentru adsorbția ionilor de Cd^{2+} pe Cen modificate cu NaOH	119
5.2.1. Analiza la echilibru pentru adsorbția ionilor de Cd^{2+} pe CenNa	119
5.2.2. Modelarea cinetică a procesului de adsorbția a ionilor de Cd^{2+} pe CenNa	124
5.3. Modelarea matematică pentru adsorbția ionilor de Cd^{2+} pe Cen modificate cu H_2SO_4	127

5.3.1. Analiza la echilibru	127
5.3.2. Modelarea cinetică	129
Capitolul 6. Optimizarea procesului de adsorbție a Cu^{2+} pe CenNa	133
Capitolul 7. Concluzii generale	145
Bibliografie	151
Lista figurilor	167
Lista tabelelor	170
Activitatea științifică în cadrul tezei de doctorat	171

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografia selectivă. La rezumatul tezei de doctorat s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele și ecuații utilizate în teza de doctorat.

INTRODUCERE

Teza de doctorat „Contribuții la modelarea proceselor în sisteme solid - fluid” are ca scop stabilirea, prin modelare la echilibru, a capacității maxime de adsorbție a unor noi materiale obținute prin modificarea cenușilor de termocentrală.

În cadrul tezei de doctorat faza solidă este constituită de solide absorbante obținute din cenușă de termocentrală. Cenușa a fost modificată prin tratament alcalin, cu acid sulfuric și cu var industrial. *Faza fluidă (lichidă) este constituită din ape sintetice care simulează apele industriale din industria galvanică care conțin ioni metalici (Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+}).*

Obiectivele propuse pentru realizarea temei sunt:

- ♦ stabilirea condițiilor de modificare a deșeurii industriale, pe baza datelor din literatura de specialitate, în vederea valorificării superioare a acestor deșeuri;
- ♦ obținerea de noi materiale adsorbante;
- ♦ caracterizarea materialelor adsorbante obținute;
- ♦ analiza posibilității utilizării materialelor ca adsorbanți;
- ♦ analiza procesului de adsorbție a ionilor de cupru și cadmiu;
- ♦ studiul influenței diferiților parametri: doza de adsorbant, pH inițial, concentrația soluției inițiale și timp de contact asupra capacității de adsorbție;
- ♦ modelarea la echilibru pentru a stabili posibilitățile maxime ale sistemului;
- ♦ modelarea cinetică în vederea identificării procesului determinant de viteză.

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat prezintă un înalt grad de noutate și originalitate, cum ar fi:

- ✓ sinteza unor noi materiale prin atacul unor deșeuri cu acid sulfuric nu a mai fost studiată cu precădere pentru reținerea ionilor menționați;
- ✓ optimizarea parametrilor experimentali pentru modificarea cenușilor;
- ✓ realizarea unor studii comparative pe materiale hidroxidice/sulfatice.

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat au fost publicate în 6 articole științifice (2 lucrări în reviste cotate ISI și 2 lucrări indexate BDI, 2 lucrări în ISI Procceding) și 9 participări la conferințe naționale și internaționale.

Teza de doctorat este împărțită în două părți cu 7 capitole: Partea I – în care se prezintă stadiul actual din literatura de specialitate, Partea a II-a – Contribuții proprii.

Capitolul 1 prezintă date din literatură referitoare la necesitatea tratării apelor industriale din industria galvanică, metode de tratare, direcțiile de valorificare a cenușilor de termocentrală, metodele de modificare a cenușii (Cen), dar și aplicațiile materialelor obținute din cenușă în reținerea ionilor de metale grele din apă. O atenție aparte s-a acordat prezentării aspectelor referitoare la modelarea proceselor de adsorbție, atât modelarea la echilibru, prin izoterme de adsorbție, cât și modelarea cinetică pentru a stabili stadiu limitativ de viteză.

În capitolul 2 este prezentată strategia cercetării: condiții de modificare prin atac alcalin cu soluție de hidroxid de sodiu (CenNa), cu acid sulfuric (CenAS) și modificarea cu var (CenV), instalațiile experimentale utilizate pentru obținerea materialelor adsorbante, aparatura și modul de caracterizare a materialelor pe bază de Cen. În ultima parte a capitolului 2 este prezentat protocolul experimental pentru

studiile de adsorbție, metodele utilizate pentru determinarea ionilor de cupru, cadmiu și plumb din soluții sintetice și modul de interpretare a rezultatelor experimentale, prin grad de reținere și capacitate de adsorbție.

Capitolul 3 prezintă rezultatele caracterizării Cen1 și Cen2 și a materialelor adsorbante (CenNa, CenAS și CenV) prin: microscopia electronică (SEM), suprafața specifică BET, compoziția chimică elementală (EDS), spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR), difracția de raze X (XRD), analiza termogravimetrică (TG/DTG). După caracterizarea celor două tipuri de cenușă utilizate în studiu se prezintă comparativ rezultatele obținute în etapa de caracterizare pentru fiecare metodă de modificare. Rezultatele experimentale obținute în etapa de caracterizare au demonstrat faptul că prin condiții selectate se realizează modificarea cu succes a cenușilor de termocentrală (deșeu existent în cantități însemnate).

Capitolul 4 prezintă rezultatele obținute în studiile de adsorbție. Au fost realizate studii cinetice de adsorbție a ionilor cupru, cadmiu și plumb. Rezultatele obținute au fost prezentate critic, comparativ pe clase de materiale adsorbante, iar în final au fost optimizate pentru a avea informații referitoare condițiile optime de modificare și parametri de adsorbție pentru Cen modificate prin atac alcalin.

Capitolul 5 este dedicat modelării matematice, în acest sens am apelat la metoda izotermelor de adsorbție, pentru a stabili posibilitățile maxime ale sistemului considerat în cadrul tezei de doctorat. De asemenea, am analizat factorii cinetici pentru a stabili etapele determinante de viteză pentru adsorbția ionilor de Cu și Cd pe solide modificate acid și alcalin.

În capitolul 6 se prezintă optimizarea procesului de adsorbție în vederea găsirii celei mai propice metode de obținere a adsorbanților și a condițiilor optime de utilizare a acestora.

Concluziile care au reieșit din cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat sunt redată în capitolul 7. În final sunt prezentate contribuțiile proprii (lucrări publicate sau prezentate la conferințe), dar și bibliografia care a stat la baza redactării și interpretării rezultatelor experimentale.

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ȘTIINȚIFICE PENTRU PROCESE NECATALITICE SOLID - FLUID

1.1. ARGUMENTAREA NECESITĂȚII STUDIILOR DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

În prezent, tot mai mulți poluanți care pot apărea în mediul înconjurător, precum și toxicitatea acestora, cauzează probleme atât pentru mediu cât și pentru populație. Poluarea apei cu diverse substanțe chimice este o problemă de mediu care afectează toate organismele vii.

Dintre toate categoriile de poluatori, cei industriali emit poluanți, ca de exemplu: galvanizările, metalurgia, industria farmaceutică și cosmetică, vopsitoriile, fabricarea aparatelor electrice, etc., soluția eliminării, sau acolo unde nu este posibil a reducerii poluanților este tratarea apelor tehnologice, înainte de deversare. Evacuarea apelor tratate necorespunzător afectează sănătatea populației a florei și faunei.

Metale grele sunt principalii poluanți anorganici care, controlat sau accidental, pot contamina apele naturale de suprafață sau suprafețe mari de teren, datorită prezenței acestora în nămolurile de la tratarea apelor, deșeuri municipale, îngrășăminte naturale și chimice, pesticide, ape de mină, dar și a depozitării neconforme a unor deșeuri industriale periculoase. Astfel, diverse substanțe chimice rezultate din activitățile industriale ajung în apele naturale și pot afecta în mod negativ mediul (Awual și colab., 2018).

Metale grele și substanțele organice din ape, din cauza toxicității reprezintă o problemă serioasă de mediu (Bai și colab., 2023). Metalele grele prezente în mediu pot fi dăunătoare chiar și la concentrații reduse, datorită toxicității ridicate și tendinței de a se acumula/bioacumula, nefiind transformate sub acțiunea unor factori de mediu (Saeed și colab., 2022). Metale grele au efect cancerigen, nefiind biodegradabile au tendința de a se acumula (Roșca și colab., 2021), de aceea sunt impuse limite legislative ale acestora în ape.

Dintre metalele grele cadmiul, plumbul și cupru reprezintă poluanți ce trebuie îndepărtați din mediu (apă și sol), din cauza toxicității și a efectelor ireversibile asupra sănătății umane, plantelor, animalelor și microorganismelor, fără a fi neglijată persistența, bioacumularea și caracterului nebiodegradabil (Buema și colab., 2021; Harja și colab., 2023). Agenția Internațională pentru Cercetarea Cancerului (IARC) a clasificat cadmiul și compușii cadmiului ca aparținând grupei 1 – cancerigenă, ai cuprului aparținând grupei 3). Compușii plumbului sunt incluși în grupa 2A (plumb anorganic). Compușii organici ai plumbului (clasificat în grupa 3) sunt metabolizați, cel puțin parțial în plumb ionic atât la om,

cât și la animale. În măsura în care plumbul ionic, generat din plumbul organic, este prezent în organism, este de așteptat să exercite toxicitățile asociate plumbului anorganic (IARC, 2023).

”Calitatea apei, în general, se poate defini ca fiind dată de ansamblu caracteristicilor chimice, fizice, biologice, exprimate valoric, ce fac posibilă încadrarea acesteia într-o anumită clasă de calitate”, ca urmare poate fi folosită într-un anumit domeniu.

Procesul tehnologic în secțiile de *acoperiri metalice și tratamente de suprafață* poate fi împărțit în două faze principale: operații pregătitoare și operații propriu-zise de acoperire și tratament, fiecare dintre ele urmate de operații de spălare pentru îndepărtarea precipitatelor și finisarea suprafețelor tratate.

Dacă din etapele de decapare și spălare rezultă ape acide sau bazice, conținut în ioni de metale grele au apele rezultate din operațiile de acoperiri metalice, totuși electroliții fiind deosebit de valoroși, soluțiile uzate se regenerează prin diferite procedee, evacuarea completă a băilor ajungând să se facă, periodic, uneori o dată pe an.

Din procesele tehnologice de acoperiri și tratamente de suprafață prin galvanizare rezultă, în final, două categorii de ape uzate:

- *soluțiile concentrate epuizate, de volume mici și concentrații destul de mari, cu evacuare periodică – purificarea acestor ape fiind scopul acestei teze de doctorat;*
- apele de spălare cu evacuare continuă sau cu intermitențe mici, având volume mari de apă și concentrații reduse.

Substanțele impurificatoare au, în majoritatea cazurilor, un caracter toxic foarte puternic, care chiar în cazul încercării de diluare, nu asigură posibilitatea descărcării lor în mod continuu în emisar, de aceea trebuie supuse unor operații de îndepărtare a poluanților, în special ioni de metale grele cum ar fi: ioni de cupru (în tratamentele de cuprare) sau ioni de cadmiu (în tratamentele de cadmiere).

Pentru ca apele să îndeplinească caracteristicile impuse acestea sunt supuse diverselor operații de tratare. Obiectivul principal al tratării apelor îl constituie îndepărtarea substanțelor în suspensie, coloidale sau în soluție, a substanțelor toxice, etc. Stațiile de tratare reprezintă ansamblul în care apele sunt supuse proceselor tehnologice de îndepărtare a poluanților (Buema și colab., 2021; Chai și colab., 2021; Saleh și colab., 2022).

Procesele de tratare se clasifică în funcție de principalele fenomene pe care se bazează în: procese fizice, chimice și biologice (Saravanan și colab., 2021). Procedeele de tratare fizico-chimice, utilizate în principal pentru poluanții anorganici sau organici greu biodegradabili, pot fi și ca o etapă de pre-tratare a unei instalații biologice, principalele operații sunt: precipitare, cristalizare, oxidarea chimică (oxigen, ozon, reactivi oxido-reducători), reducere chimică, hidroliza, osmoza inversă, adsorbția cu/fără regenerare, schimbul ionic, etc.

Adsorbția. Adsorbția ca proces de tratare se bazează pe fenomenul că moleculele de substanțe dizolvate în apă sunt reținute pe suprafața unor solide adsorbante. Substanța solidă care reține se numește adsorbant, iar substanța reținută se numește adsorbat. Adsorbția poate fi realizată prin diferite mecanisme, cum ar fi forțe de atracție intermoleculare (cum ar fi legăturile de hidrogen), forțe electrostatice sau forțe chimice specifice, cum ar fi legăturile covalente. Suprafața adsorbantului poate fi solidă sau lichidă și poate fi realizată din diferite materiale, cum ar fi cărbunele activat, silica gelul, alumina, zeoliții, etc. Adsorbția permite reținerea unor contaminanți chiar și la concentrații scăzute și este selectivă pentru anumite substanțe. Prin adsorbție se poate realiza reținerea unor poluanți prezenți în concentrații reduse, de asemenea adsorbția pot prezenta selectivitate pentru anumiți poluanți.

Ca adsorbanți uzuali se utilizează materiale solide cu o suprafață specifică ridicată (Hossain și colab., 2020). Cărbunele activ este cel mai uzual adsorbant, având suprafața specifică de 200-1000 m²/g, fiind accesibil la un preț relativ redus.

Datorită avantajelor nete pe care le prezintă procesul de adsorbție în cadrul tezei de doctorat se studiază reținerea unor ioni de metale grele prin adsorbție. Deoarece adsorbția comercială sunt relativ scumpi se studiază posibilitatea utilizării unor adsorbanti obținuți din diverse deșeuri industriale (cenușă de termocentrală) sau prin amestecarea acestora cu var (cunoscut pentru utilizările în procese de tratare chimică).

1.2. MODELAREA PROCESELOR SOLID - LICHID

Modelarea matematică a proceselor de adsorbție implică dezvoltarea de ecuații și modele matematice, care descriu comportamentul sistemelor de adsorbție. Aceste modele sunt utilizate pentru a

înțelege și a prezice interacțiunile dintre adsorbați (substanțele care sunt adsorbite) și adsorbanți (suprafețele pe care are loc adsorbția).

1.2.1. Analiza proceselor de adsorbție la echilibru

Unul dintre cele mai utilizate modele matematice în adsorbție este izoterma de adsorbție. izotermele de adsorbție reprezintă relația dintre concentrația poluanților din faza lichidă (sau gazoasă) și cantitatea adsorbită pe suprafața adsorbanților. Pentru modelarea matematică se folosesc și modele cinetice, care descriu viteza de adsorbție și desorbție a adsorbanților.

Izotermele de adsorbție se obțin prin reprezentarea grafică a concentrației substanței reținute pe suprafața adsorbantului în funcție de concentrația acesteia în soluție. Cu ajutorul izotermelor, pot fi determinate proprietățile unui adsorbant, oferind informații despre natura interacțiunii dintre substanța adsorbită și adsorbant, mecanismul procesului de adsorbție și eficiența adsorbantului.

”Interpretarea izotermelor de sorbție determinate experimental se face cu ajutorul unui model matematic, numit și modelul izotermei de adsorbție”. Aceste modele sunt derivate din modele fizice ideale și apoi adaptate pe baza unor observații experimentale. Un astfel de model oferă informații importante pentru estimarea performanței procesului de adsorbție prin faptul că:

- Estimează probabilitatea de a atinge un anumit nivel de reținere pentru un anumit adsorbant;
- Permite calcularea gradului maxim de reținere (de echilibru – q_e), cantitatea de solut reținută la echilibru, care are un impact deosebit asupra economicității procesului. Diferite modele de izoterme de adsorbție pot fi găsite în literatura de specialitate, cum ar fi: Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Shipp, Hill și alții (Chen și colab., 2022). Unele modele sunt prezentate în Tabelul 1.3.

Tabel 1.3. Modele pentru izoterme de adsorbție

Tip Izotermă	Ecuția	Forma liniară	Modul de verificare
Langmuir 1	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$	$\frac{C_e}{q_e} - C_e$
Langmuir 2		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e}$	$\frac{1}{q_e} - \frac{1}{C_e}$
Langmuir 3		$q_e = Q_0 - \frac{q_e}{b C_e}$	$q_e - \frac{q_e}{K_L C_e}$
Langmuir 4		$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{\max} - K_L q_e$	$\frac{q_e}{C_e} - q_e$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e - \log C_e$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2$	$\ln q_e - \varepsilon^2$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	$q_e - \ln C_e$
Hill	$q_e = \frac{q_{S_H} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{S_H} - q_e}\right) = n_H \log(C_e) - \log(K_D)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{S_H} - q_e}\right) - \log(C_e)$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) - \ln(C_e)$
Toth	$q_e = \frac{K_t C_e}{(a_t + C_e)^{1/z}}$	-	Regresie neliniară
Sips	$q_e = \frac{q_{sm} b C_e^{1/n_s}}{1 + b C_e^{1/n_s}}$	-	

Dintre modelele izotermelor de adsorbție cele mai frecvent utilizate sunt izotermele: **Langmuir**, **Freundlich**, **Temkin**, **Toth** și **Sips**.

1.2.2. Modelarea cinetică și matematică

Modele cinetice posibile

Modelarea matematică a proceselor de adsorbție este un proces complex, existând o varietate de abordări și modele disponibile, care sunt adaptate în funcție de condițiile specifice ale sistemelor de adsorbție și pot fi utilizate pentru a optimiza și a controla procesele de adsorbție în diferite aplicații.

În tratarea cinetică se consideră că procesul de adsorbție poate avea ca determinant de viteză unul din următoarele procese, menționez că determinant de viteză este procesul cu viteză minimă:

1. Difuzia prin faza lichidă (din volum în filmul din jurul adsorbantului);
2. Difuzia prin film (din film la suprafața adsorbantului);
3. Difuzia internă, prin pori, urmată de adsorbție.

Structura procesului este de forma:



Pentru a stabili modelele cinetice posibile, corespunzătoare desfășurării procesului de adsorbție se compară vitezele proceselor de transfer (q_T) cu cele de adsorbție (r). În funcție de raportul vitezelor sunt posibile următoarele cazuri:

- a) $r \ll q_T$ procesul se desfășoară în fiecare punct al solidului adsorbant, modelul poate fi descris prin ecuațiile specifice cineticii reacțiilor chimice:

$$r = k \quad \text{pentru viteză constantă;} \quad (1.10)$$

$$r = kC_A^n \quad \text{sau} \quad r = k^-(1 - \eta)^n \quad \text{pentru viteză variabilă;} \quad (1.11)$$

b) $r \gg q_T$ procesele cele mai lente sunt cele de transfer ale componentului din fază lichidă (ioni de metale grele) prin porii solidului adsorbant sau transferul prin faza lichidă. În această situație reținerea cationului se va desfășura fie în fiecare punct al solidului adsorbant (reacție în volum), fie se va restrânge la nivelul unei suprafețe ce reprezintă și limita de separație dintre faza solidă și faza lichidă (la interfață).

Modelele cele mai probabile sunt cele de transfer prin faza lichidă și modelul intraparticulă:

$$\bar{q}_T = K_T (C^e - C_{[l]}) \quad \text{pentru transfer prin faza lichidă;} \quad (1.12)$$

$$\bar{q}_T = D_{ef} \frac{\partial C}{\partial r} \quad \text{pentru transfer intraparticulă.} \quad (1.13)$$

Când vitezele proceselor de adsorbție și transfer sunt comparabile mecanismul cinetic posibil este unul combinat:

$$c) \quad r \cong \bar{q}_{TA1} \quad (1.14)$$

Modelarea matematică a proceselor de adsorbție

Procesele eterogene solid – lichid se caracterizează prin existența filmului lichid și prin urmare reținerea cationului poate avea loc la interfața solid – lichid sau în porii solidului, în cazul unor solide poroase. Locul de desfășurare depinde de raportul dintre viteza reacției chimice și viteza transferului de masă.

a. Profilul concentrației

Se prezintă modelarea unui proces solid – lichid când reacția de ordinul pseudo-întâi. Modelul matematic rezultat permite determinarea profilului concentrației reactantului A_1 în filmul difuzional. Pentru simplificare se consideră că solidul are suprafața de contact cu faza lichidă plană.

Faza lichidă conține reactantul A_1 și se deplasează în regim laminar după direcția x către suprafața solidului.

În regim izoterm procesul este descris matematic de ecuația difuziunii convective:

$$D_{A1} \frac{d^2 C_{A1}}{dx^2} - \bar{v}_x \frac{d C_{A1}}{dx} - k_1 C_{A1} = 0 \quad (1.15)$$

în care D_{A1} – coeficientul de difuziune moleculară a componentului A_1 , m^2/s ;

\bar{v}_x – viteza medie de deplasare, a fazei lichide în filmul difuzional, după direcția x , m/s ;

k_1 – constanta vitezei reacției de pseudo-ordinul unu.

Pe baza notațiilor din Figura 1.2 condițiile la limită sunt următoarele:

$$\begin{aligned} x = 0, & \quad C_{A1} = C_{A1}^i \\ x = \delta_l, & \quad C_{A1} = C_{A1}^0 \end{aligned} \quad (1.16)$$

Pentru rezolvarea ecuației (1.15) se introduc variabile adimensionale, C și X :

$$C = C_{A1} / C_{A1}^i \quad \text{și} \quad X = x / \delta_l$$

Considerând aceste variabile, ecuația (1.15) devine de forma:

$$D_{A1} \frac{d^2 C}{dX^2} - \bar{v}_x \delta_l \frac{dC}{dX} - k_1 \delta_l^2 C = 0 \quad (1.17)$$

condițiile la limită (1.16) devin:

$$\begin{aligned} X = 0, & \quad C = 1 \\ X = 1, & \quad C = 0 \end{aligned} \quad (1.18)$$

Ecuația (1.17) are următoarea soluție generală:

$$C(X) = ae^{(\gamma+\varphi)X} + be^{(\gamma-\varphi)X} \quad (1.19)$$

în care a și b sunt constante de integrare, $\gamma = \frac{\bar{v}_x}{2k_1}$, $\varphi = \sqrt{\gamma^2 + Ha^2}$, $Ha = \frac{\sqrt{k_1 D_{A1}}}{k_L}$ - număr adim..

Constantele a și b se calculează din condițiile la limită, astfel din (1.18) și (1.19) se obține următorul sistem de ecuații:

$$\begin{aligned} 1 &= a + b \\ 0 &= ae^{(\gamma+\varphi)} + be^{(\gamma-\varphi)} \end{aligned} \quad (1.20)$$

Rezolvarea sistemului de ecuații (1.20) permite aflarea constantelor a și b :

$$a = -\frac{e^{-2\varphi}}{1 - e^{-2\varphi}} \quad (1.21)$$

$$b = -\frac{1}{1 - e^{-2\varphi}} \quad (1.22)$$

Substituind constantele a și b în soluția generală rezultă:

$$C(X) = \frac{e^{(\gamma-\varphi)X} - e^{(\gamma+\varphi)X-2\varphi}}{1 - e^{-2\varphi}} \quad (1.23)$$

b. Durata procesului

Bilanțul pentru A_1 permite determinarea duratei procesului de adsorbție, se poate scrie:

$$-\frac{dn_{A1}}{dt} = v_{A1}^p \quad (1.24)$$

În cazul în care solidul este de formă sferică numărul de moli de A_1 , existenți la un moment dat în granulă, se poate exprima în funcție de raza granulei:

$$n_{A1} = 4/3 \rho_m r^3 \quad (1.25)$$

Suprafața exterioară a granulei la un moment se poate calcula cu relația:

$$S = 4\pi r^2 \quad (1.26)$$

Înlocuind în (1.24) aceasta devine de forma:

$$-\rho_{m,s} \frac{dr}{dt} = v_{A1}^p \quad (1.27)$$

Integrarea relației (1.27) are ca soluție:

$$t = \rho_m \int_0^R \frac{dr}{v_{A1}^p} \quad (1.28)$$

Rezolvarea integralei din ecuația (1.28) se poate face dacă se cunoaște expresia vitezei procesului.

Atunci când adsorbția se desfășoară pe suprafața adsorbantului, se poate considera viteza procesului ca fiind constantă:

$$v_{A1}^p = K \quad (1.29)$$

Dacă trebuie calculată durata corespunzătoare unui anumit grad de reținere a cationului prin adsorbție, se poate scrie:

$$t = \frac{\rho_m R}{K} [1 - (1 - \eta_{A1})^{1/3}] \quad (1.30)$$

În condițiile în care adsorbția se desfășoară pe suprafața solidului și viteza ei este egală cu viteza transferului de masă se poate scrie: expresia pentru modelul combinat:

$$n_{A1}^i = v_{A1}^p = k_L (C_{A1} - C_{A1}^i) = k_r C_{A1}^i \quad (1.31)$$

în care k_r este constanta procesului de suprafață care include adsorbția și reacția chimică. Conform ecuației (1.31) sunt valabile relațiile:

$$C_{A1} - C_{A1}^i = \frac{1}{k_L} v_{A1}^p \quad (1.32)$$

$$C_{A1}^i = \frac{1}{k_r} v_{A1}^p \quad (1.33)$$

Însumarea acestor relații conduce la eliminarea concentrației la interfață:

$$C_{A1} = v_{A1}^p \left(\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_r} \right) \quad (1.34)$$

sau

$$v_{A1}^p = \frac{k_L k_r}{k_L + k_r} C_{A1} \quad (1.35)$$

Coeficientul individual de transfer de masă este dat de relația:

$$k_L = \frac{2D_{A1}}{d_p} \quad (1.36)$$

în care d_p este diametrul granulei de adsorbant.

Prin substituția lui (1.36) în (1.35) și rearanjare se obține pentru viteza procesului:

$$v_{A1}^p = \frac{k_r}{1 + \frac{k_r d_p}{2D_{A1}}} C_{A1} = \frac{k_r C_{A1}}{1 + \frac{d_p}{d_p^*}} \quad (1.37)$$

în care d_p^* – diametrul granulei pentru care rezistențele transferului de masă și a procesului de suprafață sunt egale.

Când $d_p > d_p^*$ determinant de viteză pentru procesul global este transferul de masă.

Pe baza datelor din literatura, a experiențelor din laborator și având în vedere că procesul de adsorbție se desfășoară în vase cu agitare, în condiții reale, transferul prin faza lichidă poate fi determinant de viteză, dar în aceeași măsură și reacția chimică poate determina viteza procesului.

1.2.3. Modelarea matematică când determinantă de viteză este reacția chimică

În literatura de specialitate sunt propuse modele cinetice pentru a descrie mecanismul de adsorbție:

- ◆ Modelul Lagergren (ordin I), care se poate reduce, în anumite condiții la modelul pseudo-unu;
- ◆ Modelul cinetic Ho (ordin pseudo-doi);

Experimental cinetica proceselor de adsorbție poate fi studiată în regim continuu sau discontinuu, utilizând experimente care permit determinarea în timp a concentrației de dizolvat în soluție, prin menținerea constantă a celorlalți parametri. Rezultatele permit calculul constantelor de viteză și pot estima cantitatea reținută la echilibru.

Modelul cinetic Lagergren este frecvent utilizat pentru a descrie adsorbția din soluții apoase. Se presupune că viteza adsorbție este direct proporțională cu gradientul concentrației. Forma matematică:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.38)$$

unde: k_1 este constanta aparentă de viteză, min^{-1} .

Prin liniarizare se obține (Ho și McKay, 1999):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.39)$$

forma utilizată pentru calculul lui k_1 din panta dreptei, în condiții experimentale impuse: concentrația inițială, pH, temperatură, viteza de agitare, etc.

Câteva dezavantaje:

- valorile pentru q_e nu sunt în perfectă concordanță cu valorile experimentale;
- există posibilitatea ca dependența să fie liniară numai pe intervale de timp, 30 de minute, după această perioadă pot să apară abaterile semnificative de la liniaritate.

Modelul cinetic Ho se folosește când adsorbția existența unei interacțiuni chimice. Viteza de adsorbție este de forma:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (1.40)$$

forma obținută prin integrare:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.41)$$

k_2 constanta de viteză, $(\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min})$.

Prin reprezentarea $t/q_t - "t"$ a datelor experimentale rezultă o dreaptă care permite calculul lui k_2 și q_e , coeficientul de regresie liniară (R^2) să aibă valori mai mari de 0,98.

1.2.4. Modelarea matematică când determinantă de viteză este difuzia intraparticulă

Modelul difuziei intra-particulă are la bază ipoteza apariției unor cazuri în care determinantă de viteză este difuzia prin pori, cu ecuația cinetică:

$$q = k_{id} t^{1/2} + C \quad (1.42)$$

unde: k_{id} coeficient de difuziune, C – constantă.

Dacă difuzie intraparticulă este determinantă de viteză dependența $q - f(t^{1/2})$ este o dreaptă.

Cele mai uzuale modelele cinetice folosite pentru calculul constantelor de viteză sunt cele ordin pseudo-unu și pseudo-doi, indiferent de natura fizică sau chimică a adsorbției.

Studiile au arătat că adsorbția poate fi după un model combinat, ceea ce indică existența a două sau trei etape elementare determinate de viteză:

- Etapa I - adsorbția instantanee la suprafața exterioară a adsorbantului;
- Etapa II – în care difuzia intraparticulă este determinantă de viteză;
- Etapa III – transfer prin faza lichidă, datorită reducerii concentrației solutului în soluție.

Modele care descriu cel mai bine procesele de adsorbție a ionilor de cupru și cadmiu pe cenuși modificate prin atac alcalin sau acid vor fi verificate și prezentate pe larg în capitolul 5, încercând și o explicație a fenomenologică a rezultatelor obținute.

1.3. METODE DE OBTINERE A FAZEI SOLIDE ADSORBANTE

În zilele noastre tot mai multe deșeuri sunt generate datorită nevoilor tot mai variate pe care le are populația, atât din domeniul menajer, cât și din domeniul industrial. Realizarea de materiale care să satisfacă cerințele actuale este un deziderat de luat în calcul de către producătorii acestora. În domeniul materialelor de construcții își face tot mai mult loc realizarea unor noi tehnologii care să determine îmbunătățirea materialelor tradiționale, utilizarea cât mai eficientă a deșeurilor, îmbunătățirea gradului de reciclare și utilizare a deșeurilor, prin folosirea așa numitelor „zero waste technologies/tehnologii fără deșeuri” (Ciobanu și colab., 2017).

Grupe de deșuri industriale reciclabile sunt:

- Deșuri din termocentrale (cenuși de termocentrală)
- Deșuri din industria materialelor de construcții (demolări, fibre de sticlă, cărămidă)
- Deșuri metalice feroase
- Deșuri metalice neferoase
- Deșuri de hârtie/carton
- Deșuri de sticlă (spărturi de sticlă)
- Deșuri de cauciuc (anvelope, camere de aer și articole din cauciuc uzate)
- Deșuri textile

Pentru atingerea obiectivului gestionării raționale din punct de vedere ecologic a acestor categorii de deșuri, legea stabilește obligații speciale, diferențiate în funcție de deținător. Astfel, deținătorii de deșuri industriale reciclabile, persoane juridice, sunt obligați să asigure strângerea, sortarea și depozitarea temporară a acestora, cu respectarea normelor de protecție a mediului și a sănătății populației, precum și reintroducerea lor în circuitul productiv prin:

- a. reutilizarea în propriile procese de producție;
- b. valorificarea și comercializarea materiilor prime secundare și, respectiv, a produselor reutilizabile obținute prin reciclare;
- c. predarea către agenții economici specializați, autorizați pentru valorificare, a deșeurilor industrial reciclabile, pe baza documentelor de proveniență.

În ierarhia opțiunilor de gestionare a deșeurilor, inclusă atât în reglementările UE cât și în cele naționale, recuperarea reprezintă o prioritate aflată înaintea eliminării prin depozitare. Măsurile necesare trebuie planificate astfel încât să se ajungă la cea mai eficientă metodă de recuperare și reciclare, ținând cont de tipurile de deșuri, de sursele de deșuri și de compoziția diferită a deșeurilor.

Deoarece se găsește în cantități mari la nivel mondial, cenușa este cea mai bună alegere pentru adsorbant, dar pot fi utilizate și alte deșuri (Alterary și Marei, 2021; Açıslı și colab., 2022).

Există diferite metode pentru modificarea CEN și obținerea unor materiale adsorbante, dintre care cele mai uzuale sunt metodele bazate pe modificarea alcalină sau acidă.

În ce privește atacul alcalin acesta a fost cercetat încă din anii 1980 când s-a utilizat pentru prima dată activarea directă. Plecând de la aceste studii au fost propuse diferite metode pentru a obține noi materiale adsorbante.

✓ metoda activării directe (AD);

✓ metoda fuziunii urmată de metoda activării directe (FAD);

1.3.1. Metoda AD

Modificarea cenușii prin metoda AD a fost un subiect de cercetare de mai bine de 30 de ani, prin conținutul de cuarț (SiO_2), mulit ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), hematit (Fe_2O_3) și magnetit (Fe_3O_4) aceasta poate fi ușor modificată în adsorbant eficient. Metoda AD are o singură etapă și propune să transforme întregul conținut de silice din cenușă pentru producerea noilor materiale, fără vreo separare ulterioară.

Activarea are loc în autoclave, la temperaturi de 40-250°C, cu agenți de activare alcalini de tip hidroxid (NaOH, KOH, LiOH), sau carbonat, timpul de contact poate varia între 2-120 ore, concentrația soluției: 0,5 – 12 M și raportul s/L 1:1,5-1:5.

Eficiența transformării depinde de fazele nereactive și de conținutul de silicat de aluminiu și cuarț, dar și de dimensiunile particulelor. Cele mai ridicate grade de modificare se obțin între 10-24 ore, datorită dizolvării complete a mulitului, și a unei părți consistente din cuarț și fază vitroasă. Fiecare material obținut are aplicații în funcție de proprietățile sale.

Principalul dezavantaj al AD constă în natura produselor și eficiența relativ scăzută de conversie a cenușii în materiale adsorbante. Au fost făcute diferite încercări de a crește randamentul prin modificarea parametrilor transformare. Multe studii s-au concentrat pe relația dintre compoziția Cen și condițiile de modificare. Cu toate acestea, relația nu este încă bine definită și combinațiile de fază cristalină rezultate sunt adesea imprevizibile (Wang și colab., 2022). Sun și colab. au arătat că mecanismul de AD implică etape de dizolvare, condensare și cristalizare (Sun și colab., 2022).

1.3.2. Metoda FAD

Metoda presupune o etapă de fuziune înaintea AD, ceea ce îmbunătățește procesul modificare (Mihrab și Tiwari, 2006; Rychlewska și colab., 2022).

Această metodă este denumită și indirectă, fiind formată din următoarele etape:

- fuziunea (temperatura 450 -650°C, timp de contact 1 – 3 ore)
- activarea directă (temperatura 60 - 100°C, timp de contact 4 -100 ore)

După fuziune, materialele sunt maturate în jur de 20 ore.

Materialele sintetizate folosind FAD au capacitatea de schimb mai mare decât materialele obținute prin metoda hidrotermală clasică.

Metoda FAD facilitează extracția alcalină a unei cantități mai mari de silico/aluminați din cenușă. Formarea adsorbanților depinde de raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a cenușii. Dezavantajul acestei metode îl reprezintă faptul că metoda implică separarea reziduurilor solide după ce un conținut mare de siliciu și aluminiu au fost dizolvate în soluția alcalină. Eliminarea reziduurilor crește posibilitatea producerii unui tip de zeolit dorit cu puritate mare și particule regulate, dar lăsând un nou deșeu solid, cu un randament de producție foarte scăzut (El-Naggar și colab., 2008, Hollman și colab., 1999).

1.3.3. Metoda cu microunde în tandem cu ultrasunete

O metodă asistată de microunde a fost propusă în 1997 pentru a sintetiza adsorbanți din CEN, iar microundele s-au dovedit că accelerează nucleerea și cristalizarea rapidă și uniformă în soluții suprasaturate (Inada și colab., 2005). Prin urmare, cel mai mare avantaj al metodei asistate cu microunde este timpul de cristalizare semnificativ redus.

La un timp adecvat de iradiere cu microunde poate accelera cristalizarea, dar un timp lung

Datorită structurii cristaline a siliciului din cenușă (mullitul și cuarțul), îmbunătățirea eficienței extracției Si din cenușă este un pas important. Metodele hidrotermale sunt foarte energofage, iar eficiența extracției Si din cenușă prin metoda de activare numai cu microunde este încă insuficientă (Choi și colab., 2019). Recent, mijloacele de activare precum ultrasunetele, care au performanțe excelente în amestecare, spargere și speleologie, au fost utilizate pe scară largă ca tratament adjuvant în extracția siliciului. Pentru a îmbunătăți cristalinitatea materialelor obținute Makgabutlane și colab. a introdus tratarea cu ultrasunete a filtratului de extracție după iradierea cu microunde (Makgabutlane și colab. 2020). Exemple de morfologii obținute din cenușă prin tratament cu ultrasunete și microunde (diverse condiții).

1.3.4. Metoda atacului cu soluții de acid sulfuric

Cenușile au formă sferică și centri activi, conținând în principal din silice, alumină, oxid de fier, calciu, urme de carbon neurs, în funcție de condițiile de ardere, și urme de alte elemente. Prin urmare, extracția silicei, face ca Cen să fie sursă de materia prime pentru rezolvarea problemelor de poluare cauzate de acest deșeu, dar oferă și posibilitatea creșterii producției de silice (Shekari și colab., 2012). În plus, prin modificare se poate separa silicea de alumină. Pentru a îmbunătăți eficiența extracției aluminiului, se recomandă tratarea acidă, în două etape, pentru a dizolva aluminiu. Tratarea cu soluții de acid sulfuric determină obținerea unor produse secundare, soluție ce conține silicat de sodiu și silice amorfă, care conținea aproape tot siliciul din Cen. Pentru modificare se folosește tratamentul hidrotermal la 95 °C timp de 72 de ore (Matlob și colab. 2010).

Metoda de tratare cu acid a fost studiată folosindu-se acizi anorganici (HCl sau H_2SO_4) pentru a obține săruri de aluminiu în anumite condiții. Acest proces separă SiO_2 și Al_2O_3 , care apoi se supus unor prelucrări pentru a purifica SiO_2 și Al_2O_3 .

Drew și colab. (2016) au tratat Cen măcinată cu acid clorhidric, la o temperatură constantă, materialul măcinat a fost calcinat pentru a separa Si și Al pentru a obține SiO_2 și Al_2O_3 de înaltă puritate. Procesul de modificare a generat o cantitate însemnată de acid rezidual, ceea ce a determinat creșterea poluării mediului. Dacă Cen este modificată cu soluții alcaline directe viteza de dizolvare a SiO_2 este de doar 29,33%. În plus Si și Al are trebui pre-separate, ceea ce complică procesul care devine mai puțin productiv și dificil de gestionat. Soluția la aceste probleme ar putea fi o metodă combinată, acido-bazică (Chen și colab., 2022). Consumul de acid și alcalii a fost limitat, în schimb consumul de energie a fost ridicat. Se poate folosi sulfat de amoniu pentru a extrage silice de concentrație ridicată prin metoda de sinterizare la temperatură joasă, iar recuperarea aluminiului ar putea ajunge la 94,36%. Au fost studiate și metode de obținere a unor nanostructuri sau xerogeluri de SiO_2 folosind acizi organici. Arenas (Arenas și colab., 2016) au sintetizat xerogeluri de silice cu suprafață mare folosind acid acetic și au studiat efectul acidului acetic asupra structurii porilor și a suprafeței silicei preparate prin metoda sol-gel. Elsagh, 2012 a sintetizat nanostructurile de silice și a optimizat condițiile de sinteză.

1.3.5. Metode de obținere a unor adsorbanti din Cen și var industrial

Ideea preparării unui adsorbant mixt Cen-var nu este nouă, pornind de la obținerea unui adsorbant ce poate fi folosit atât pentru ape poluate industrial cât și pentru gaze de ardere cu conținut de SO₂.

Karanak și colab., 2018, au studiat o metodă ”doi în unu” de valorificare a cenușii modificate cu var, ca adsorbant de metale grele și aditiv pentru materiale de construcție. Ca urmare reutilizarea adsorbantilor după reținerea poluanților a fost realizată prin formularea unor materiale de construcție (Yao și colab., 2015). Pentru modificare au folosit o metodă statistică folosind suprafețele de răspuns, (RSM).

Datele din literatură confirmă posibilitatea utilizării Cen și a unor adsorbanti obținuți din aceasta prin modificarea hidrotermală cu soluții de hidroxid de sodiu sau potasiu, modificarea prin tratare cu soluții acide (acid clorhidric sau acid sulfuric), dar și prin amestecul mecanic a unor materiale potențial adsorbante.

CAPITOLUL 2. STUDIUL EXPERIMENTAL AL MODIFICĂRII CEN ȘI APLICAȚII CA ADSORBANT

În cadrul tezei de doctorat s-au propus, obținut și testat diverși adsorbanti sintetizați din Cen de termocentrală. În acest capitol se descrie modul de lucru în procesul de modificare, aparatura utilizată pentru caracterizare și modul de realizare a studiilor de adsorbție. Protocolul experimental s-a stabilit pe baza datelor din literatură.

Adsorbția este un proces de îndepărtare/reținere a poluanților din apele uzate, cu aplicare pe scară largă datorită costului scăzut (proces viabil economic) și diversității materialelor naturale sau sintetice utilizabile ca adsorbanti. După natura interacțiunilor procesul de adsorbție poate fi: fizic sau chimic (chemosorbție). În unele situații, ambele tipuri pot decurge simultan. În cazul în care adsorbția este de natură fizică se observă o scădere a energiei libere și a entropiei, în timp ce pentru chemosorbție are loc scăderea entalpiei de reacție, dar nu există o schimbare semnificativă a modificării entropiei în sistem. Atunci când mecanismul prin care sunt reținuți poluanții este mai complicat de stabilit, *termenul de adsorbție este înlocuit cu termenul de sorbție* (termen folosit în reținerea coloranților, a pesticidelor și a moleculelor organice în general). Adsorbția este o metodă ecologică, prin care se poate realiza o valorificare superioară a unei game largi de deșeuri. De aceea, adsorbția și-a găsit numeroase aplicații practice.

Cercetare științifică se realizează pe baza unui protocol experimental stabil apriori, denumit “*proiectarea activității de cercetare*”.

Datorită consumului redus și a investiției reduse, studiile de adsorbție se realizează în instalații de laborator, care pot fi ridicate la scală.

2.1. Protocol experimental pentru obținerea solidelor adsorbante

2.1.1. Obținerea adsorbantilor prin atac alcalin

Alegerea NaOH ca reactiv pentru modificarea cenușii s-a realizat pe baza datelor din literatura de specialitate, dat fiind caracterul bazic pronunțat al hidroxidului.

Pentru modificare am utilizat 2 tipuri de cenuși:

Cen 1 –cenușă de Holboca, colectată de la electrofiltre în decembrie 2018, care este cunoscută ca fiind cenușă de tip F; Cen 2 –cenușă de tip C pentru comparații.

Pentru modificarea cenușii, pe baza datelor din literatură, am optat pentru următoarele metode (Buema, 2013, Hsu și colab., 2008):

1. Modificarea la temperatura camerei
2. Modificarea prin metoda cu ultrasunete.
3. Modificarea prin metoda activării directe, dar în condiții de până la 70°C

Temperatura de modificare fiind redusă a permis utilizarea unei instalații clasice cu agitare mecanică. Instalația experimentală utilizată pentru modificarea prin activare directă este formată din baia de termostatare (asigurarea temperaturii) și vasul de reacție. Timpul de omogenizare, precum și rotațiile sunt setate din panoul de comandă al sistemului de omogenizare, iar temperatura este setată din panoul de comandă al băii de termostatare.

Metoda activării directe sau cu ultrasunete implică parcurgerea a 6 etape (Buema, 2013):

- ✓ aducerea în contact a Cen cu soluția de NaOH, de concentrație cunoscută, într-un raport solid/lichid prestabilit;
- ✓ procesul de modificare propriu zisă (în baie cu termostatare sau cu ultrasunete);
- ✓ răcire și cristalizare amestecului după modificare (maturarea) - temperatura camerei 24 h;
- ✓ filtrare vid pentru separarea fazelor;
- ✓ spălare cu apă distilată până la pH neutru;
- ✓ uscare la etuvă, la temperatură redusă.

Pentru modificarea la temperatura camerei s-a utilizat doar Cen 1.

În cazul modificării cu ultrasunete CenNa2 s-a obținut prin modificarea Cen 1, iar CenNa3 prin modificarea Cen 2. Același principiu a fost păstrat și la metoda activării directe CenNa4 a fost obținut din deșeu autohton, în timp de CenNa5 din deșeu de import.

Table 2.1. Metode și condiții de modificare

Adsorbant	Metoda de modificare	Raport Cen:NaOH	Temperatura, °C	NaOH, M	Timp de contact, h
CenNa1	Modificare temp. camerei	1:3	20	2	168
CenNa2	Ultrasunete	1:3	20	2	1
CenNa3	Ultrasunete	1:3	20	2	1
CenNa4	Activare directă	1:3	70	2	4
CenNa5	Activare directă	1:3	70	2	4

După obținere adsorbanții au fost păstrați în recipiente de laborator închise.

2.1.2. Obținerea adsorbanților prin modificare cu acid sulfuric

Această metodă de modificare am ales-o tot pe baza datelor din literatură, care arată că transformarea oxizilor de fier și aluminiu în sulfați determină obținerea unor adsorbanți eficienți, dar care pot fi utilizați cu succes și în procese de floclulare/coagulare (Forminte și colab., 2020). Înainte de a începe modificarea am efectuat, pe baza datelor de la caracterizarea chimică a Cen, calculul necesarului stoichiometric de acid sulfuric de concentrație cunoscută. Cantitatea de acid determinată din stoichiometria reacției dintre fier, aluminiu și oxid de calciu s-a suplimentat, asigurând un exces de acid de 5-10%. Cenușa a fost amestecată cu soluția de acid sulfuric fără tratament suplimentar (200 g de Cen și 500 ml soluție de acid sulfuric 10%) a fost introdus în reactor, amestecul a fost agitat mecanic la 200 rpm și 70°C, iar timpul de modificare a fost de 2 ore. După timpul corespunzător, masa de reacție a fost răcită, lăsată la maturare timp de 24 h și filtrată la vid pentru separarea fazelor. Filtratul a fost uscat la 70°C până la masă constantă. Solidul preparat a fost depozitat într-un recipient uscat și utilizat ca CenAS1 (din Cen1) și CenAS2 (din cen 2)..

2.1.3. Obținerea adsorbanților cenușă var

S-a obținut un adsorbant pe bază de cenușă – var lucrând la temperatura de 50°C. Pentru monitorizarea procesului am înregistrat conductivitatea și pH-ul suspensiilor în timp. Instalația experimentală este compusă din: vasul cu agitare magnetică (1), plita magnetică (2), pH-metrul (3) și conductometru (4) cu sonda conductometrică. Condițiile de modificare sunt prezentate în tabelul 2.2.

Table 2.2. Notarea probelor și condițiile de lucru

Probe	Timp (h)	Temperatura (°C)	Raport Var/cenușă
CenV1 (Cen1)	2	50	1/3
CenV2 (Cen1)	4	50	1/3
CenV3 (Cen2)	2	50	1/3
CenV4 (Cen2)	4	50	1/3

Pentru modificare am utilizat Cen1 și respectiv Cen2 și var nestins având 97,68% CaO activ. Am preparat probe a câte 10 g cenușă/var (3/1) s-au introdus în vasul de reacție, în care era 90 mL apă distilată la temperatura de lucru. S-a pornit cronometrarea și agitarea timp de 2 sau 4, ore. Probele au fost filtrate, uscate la etuvă până la masă constantă și analizate pentru determinarea conținutului de CaO liber, prin metoda complexonometrică.

2.3. STUDII DE ADSORBȚIE

Exigențele ce trebuie să satisfacă de instalațiile de laborator pentru studiul proceselor de adsorbție sunt:

- Să permită o bună păstrare și reglare a condițiilor de lucru;
- să funcționeze pe tot parcursul experimentelor în regim izoterm;
- să poată fi explorat un domeniu larg de variație a parametrilor;
- să permită prelevarea probelor pentru determinarea evoluției compoziției masei de reacție în timp.

Evoluția compoziției în timp se poate evalua prin metode chimice sau fizice. Determinările pot fi efectuate pentru faza lichidă sau pentru faza solidă. De obicei se apelează la analiza fazei lichide. Determinările se efectuează pentru probe reprezentative prelevate la intervale de timp prestabilite, fie măsurând direct valorile unor proprietăți fie apelând la metode indirecte. Pentru a apela la o metodă fizică trebuie să existe o corelație dintre o proprietate ușor determinabilă și compoziția chimică (ex. conductivitatea electrică, absorbanta unor lungimi de undă, etc.). Metodele chimice de analiză, pot fi distructive sau, dimpotrivă – nedistructive. Pe de altă parte se poate apela la: analiza gravimetrică, volumetrică, gaz-volumetrică, sau instrumentală pX-metrie, cromatografie, analiză conductometrică, etc. Indiferent de metode de analiză la care se apelează trebuie să se realizeze “înghețarea probei” pentru aceasta se poate face diluare controlată sau separarea fazelor.

Programele experimentale au fost alese pentru a răspunde la următoarele aspecte:

- Alegerea variabilelor care să aibă un impact mare asupra procesului.
- Selectarea corespunzătoare a intervalului de variație pentru fiecare variabilă.
- Selectarea unor puncte specifice în cadrul acestor intervale care sunt semnificative pentru desfășurarea procesului.
- Realizarea unui experiment pentru a obține răspunsul așteptat.

Studiile experimentale pot fi efectuate folosind una dintre următoarele metode:

✚ *Obținerea datelor primare prin schimbarea continuă a unei singure variabile.* În acest fel, răspunsul subliniază dependențele dintre variabilele independente și dependente. Acest mod de abordare l-am repetat pentru toate variabilele. Cu toate acestea, metoda nu ia în considerare interacțiunile care pot să apară între variabile.

✚ *Modificarea simultană a două sau mai multe variabile.* Cercetarea se desfășoară după un program specific în care sunt definite variabilele de luat în considerare.

Metoda reactorului cu agitare utilizată cel mai frecvent pentru a studia procesul de adsorbție a componentelor în fază lichidă pe adsorbanți solizi.

Se prepară soluții stoc de concentrație cunoscută (când se folosesc soluții sintetice) sau se folosesc soluții obținute direct din procese tehnologice (când se folosesc soluții reale).

Deoarece temperatura de lucru, compoziția inițială a fazei lichide și raportul solid-lichid sunt fixate, proba prelevată nu afectează volumul sistemului, pH-ul, dimensiunea particulelor, etc.

Adsorbția s-a studiat în funcție de diferiți parametri pH-ul soluției inițiale, doza, concentrația inițială, temperatura, timp de contact, etc.).

S-a studiat adsorbția ionilor de cupru și cadmiu, știută fiind toxicitatea acestora.

Adsorbția ionilor de Cu^{2+}

Toate testele au fost efectuate la temperatura camerei. Soluțiile inițiale le-am preparate dizolvând în apă distilată $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) în apă distilată, fixând compoziții de 300, 500, și 700 mg/L.

Concentrația de Cu^{2+} din supernatant a fost analizată cu un spectrofotometru Buck Scientific pentru detectarea ionilor de cupru (Buck Scientific, East Norwalk, Connecticut, SUA), citirea efectuându-se la 390 nm, iar pentru culoare utilizând acid rubeanic. Pe lângă metoda spectrofotometrică am folosit și metoda complexometrică efectuând titrări cu complexon III (C III) în prezență de erioT.

Adsorbția ionilor de Cd^{2+}

Cadmiu (Cd^{2+}) este ionul metalic pentru care am efectuat studii de adsorbție. Este considerat unul dintre cele mai toxice metale grele care intră în apă printr-o varietate de activități și ar trebui îndepărtat (Harja și colab., 2015). Reactivii chimici au fost de la Sigma Aldrich.

Soluția inițială s-a obținut prin dizolvarea unei cantități de azotat de cadmiu într-un litru de apă distilată pentru a da o soluție inițială de 1000 mg/L (soluție stoc). Din soluția stoc, prin diluție am preparat soluțiile inițiale având concentrații în intervalul 50 la 350 mg/L.

Concentrația a fost determinată prin metoda spectrofotometrică cu xilenol orange la 575 nm cu ajutorul unui spectrofotometru Buck Scientific.

ionilor de Pb²⁺

Studiul s-a realizat pentru ionii de metale grele, din aceasta categorie s-a optat pentru ionul Pb²⁺, cunoscut fiind gradul avansat de toxicitate al acestuia.

Pentru studiul capacității de adsorbție s-a lucrat în regim dinamic, într-o instalație experimentală compusă din vasul cu agitare magnetică, plita magnetică, pH-metru care conține și electrodul de referință și conductometru cu sonda conductometrică. Instalația a fost echipată cu o celulă conductometrică de sticlă, tip clopot și o celulă potențiomtrică, dintr-un electrod de sticlă H* - și un electrod de calomel.

Pentru reținerea ionilor de plumb din soluții s-au preparat soluții de azotat de plumb, 0,1 mol/L. Inițial s-au adus în contact 1 g CenV3, cu 50 ml apă bidistilată, astfel încât raportul s-a păstrat de 1:50. În continuare s-a stabilizat pH, la valorile prestabilite, utilizând soluții acide, respectiv de hidroxid. După stabilizarea pH-ului și măsurarea acestuia în sistem s-a introdus 1 mL soluție având concentrația de 0,1 mol/L. După realizarea reținerii probele au fost filtrate și analizate prin analiză de absorbție atomică (Buck Scientific) în vederea determinării conținutului de ioni Pb²⁺, respectiv calculul gradului de reținere. Cu ajutorul datelor experimentale se calculează capacitatea de adsorbție:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m \cdot 1000} \text{ (mg/g)} \quad (2.2)$$

unde: C_0 și C - concentrația inițială, respectiv finală a ionului metalic care se adsorbe, mg/L; V - volumul inițial al soluției, L; m - masa de adsorbant, g.

Gradul de reținere (eficiența adsorbției), (R , %) se calculează utilizând ecuația:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2.3)$$

unde: C_0 și C : reprezintă concentrația inițială și finală a componentului care se adsorbe, mg/L;

CAPITOLUL 3. CARACTERIZAREA CENUȘII ȘI A CENUȘILOR MODIFICATE

3.1. CARACTERIZAREA CENUȘII

Pentru studiu s-au considerat 2 tipuri de cenușă: Cen 1 – deșeu autohton; Cen 2 – deșeu din import. Cele două tipuri de cenușă au fost selectate din considerente chimice, astfel Cen1 este de tip F (suma oxizilor de siliciu, aluminiu și fier este peste 75%), iar Cen2 este de tip C, adică conține peste 7% oxid de calciu.

Cenușile analizate au o consistență fină, particulele fiind de formă sferică, de diferite mărimi, culoarea este gri închis pentru Cen1 și gălbuie pentru Cen2.

Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Din analiza SEM s-a observat morfologia particulelor pentru Cen1 și Cen2, imaginile SEM sunt prezentate în Figura 3.2 pentru Cen1 și Figura 3.3. pentru Cen2.

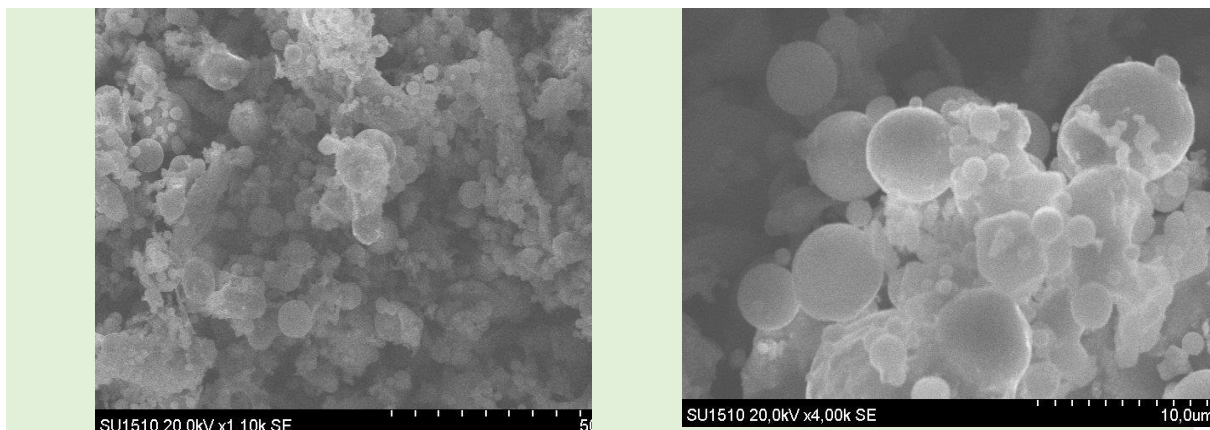


Figura 3.2 Imaginile SEM pentru Cen 1

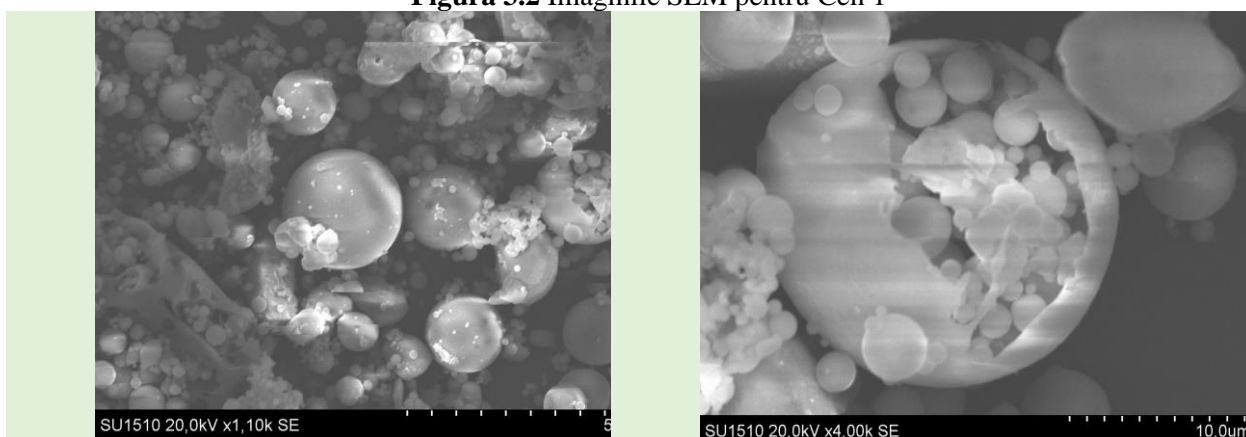


Figura 3.3. Imaginile SEM pentru Cen 2

Din Figura 3.2. se poate constata că Cen 1 este formată preponderant din particule de formă sferică, într-un spectru granulometric relativ restrâns. Din analiza SEM se poate observa, de asemenea, că cenușa conține și cantități mici de particule de formă neregulată. Particulele de formă neregulată sunt date de diferitele forme ale siliciului, dar și de particulele de carbon nears. În cazul Cen 2 particulele au în special formă sferică, iar conținutul în carbon nears este foarte redus (rezultat demonstrat și de analiza termogravimetrică).

Datele privind morfologia cenușii sunt în concordanță cu literatura de specialitate.

Distribuția granulometrică s-a efectuat prin microscopie electronică.

Compoziția chimică elementală

Compoziția chimică elementală și raportul Si/Al au un rol deosebit de important în stabilirea direcțiilor de valorificare ale cenușii. Compoziția chimică elementală determinată prin analizele EDS pentru Cen 1 se prezintă în Figura 3.5 și 3.6, respectiv tabelele 3.1. și 3.2. Pentru Cen2 rezultatele sunt prezentate în Figura 3.7 respectiv tabelul 3.3.

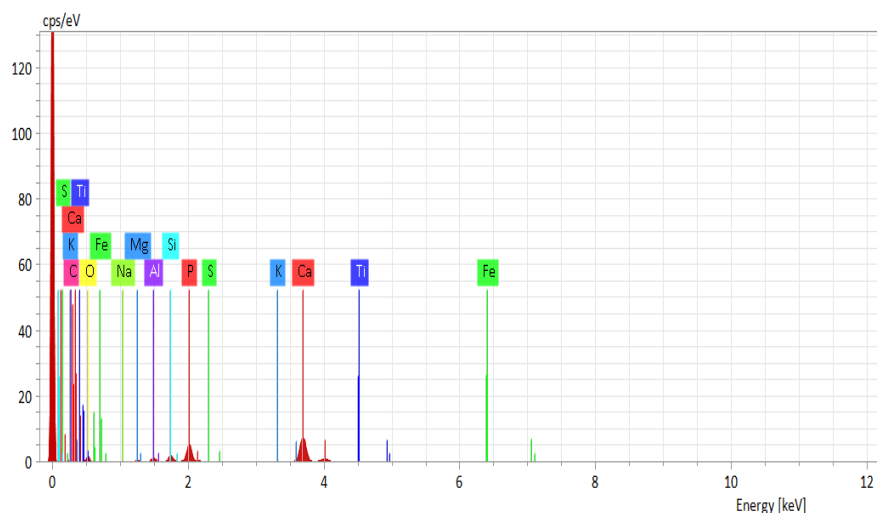


Figura 3.5. Analiza elementală a Cen 1 – spectru 1

Tabel 3.1. Elementele din Cen 1 – spectru 1

Element	Nr.crt.	Net	Masă [%]	Mass [%]	Atom [%]	Eroarea absolută, %	Eroare relativă, %
Carbon	6	23415	109.0581	47.82302	58.14734	13.91163	12.75617
Oxigen	8	24421	87.39521	38.32365	34.98124	11.08234	12.68072
Siliciu	14	56647	14.4834	6.351111	3.302475	0.675969	4.667201
Aluminiu	13	33864	9.950158	4.363241	2.361645	0.531382	5.340438
Fer	26	6622	2.208898	0.968623	0.253295	0.091472	4.141061
Potasiu	19	7000	1.394044	0.611302	0.228334	0.074517	5.34539
Calciu	20	5997	1.377453	0.604026	0.220101	0.073314	5.322432
Magneziu	12	2075	0.830636	0.364242	0.21886	0.086187	10.37606
Sodiu	11	883	0.596447	0.261548	0.166146	0.083188	13.94734
Titan	22	1623	0.447111	0.196062	0.059801	0.047096	10.53335
Sulf	16	1253	0.288671	0.126585	0.057651	0.043983	15.23634
Fosfor	15	58	0.015026	0.006589	0.003107	0.01031	68.61291
		Sumă	228.0451	100	100		

Deoarece Cen 1 a fost mai mult investigată pentru teza de doctorat am investigat mai în detaliu, referitor la Cen 2 compoziția chimică, rezultatele obținute în prezența cuprului ca referință, sunt prezentate în Figurile 3.9-3.11 și tabelele 3.4-3.6.

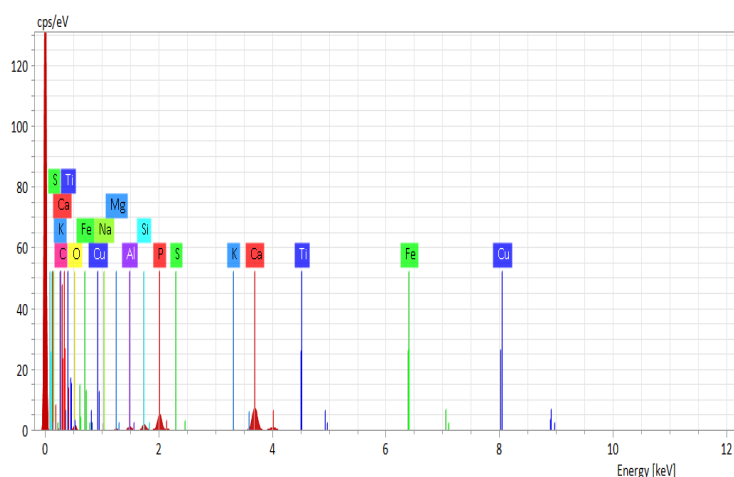


Figura 3.8. Analiza elementală a Cen 2 – spectru 1

Tabel 3.4. Elementele din Cen 2 – spectru 1

Element	Nr.crt.	Net	Masă, [%]	Masă [%]	Atomi [%]	Eroare absolută, %	Eroare relativă, %
Carbon	6	23415	109.6914	47.63572	58.29658	13.99224	12.756
Oxigen	8	24421	86.56217	37.59138	34.53616	10.97698	12.68103
Siliciu	14	56651	14.76983	6.4141	3.356936	0.688843	4.663849
Aluminiu	13	33875	10.17132	4.417101	2.406357	0.542632	5.334922
Fer	26	6623	2.232033	0.969306	0.255123	0.092164	4.129129
Cupru	29	3728	1.8185	0.789721	0.182673	0.084938	4.670779
Potasiu	19	7000	1.413682	0.61392	0.230804	0.075214	5.320423
Calciu	20	5997	1.396358	0.606397	0.222403	0.073977	5.297864
Magneziu	12	2075	0.851055	0.369588	0.223517	0.08769	10.30367
Sodiu	11	872	0.603309	0.261999	0.167515	0.084163	13.95016
Titan	22	1623	0.45309	0.196763	0.060406	0.047393	10.45998
Sulf	16	1254	0.293481	0.12745	0.058423	0.044289	15.09098
Fosfor	15	57	0.015083	0.00655	0.003109	0.010488	69.53029
		Sumă	230.2713	100	100		

Compoziția chimică elementală determinată prin analizele EDS, a fost citită în punctele prezentate în Figura 3.11, este rezultatele centralizatoare sunt prezentate în tabelul 3.7. În tabelul 3.7. se prezintă media aritmetică a celor 5 puncte în care s-a efectuat determinarea EDS.

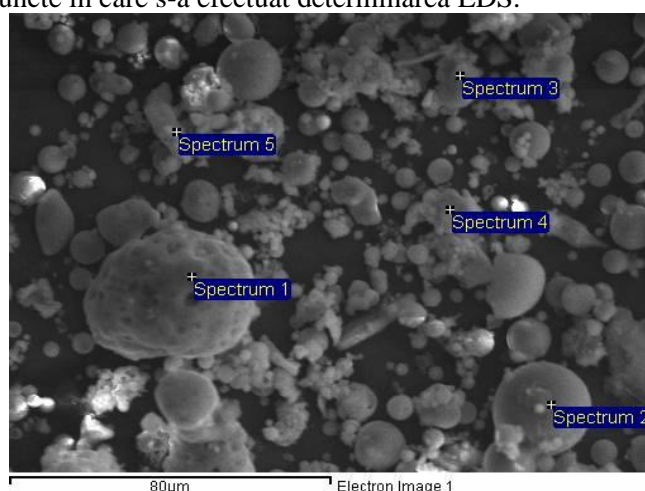


Figura 3.11 Analiza EDS

Tabel 3.7. Compoziția chimică EDS pentru Cen (%)

Element	O	C	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Cen 1	34,6	6,72	0,79	0,6	18,09	32,81	1,25	1,15	0,44	2,15
Cen 2	36,23	1,25	0,89	0,71	18,23	31,72	0,95	6,85	0,03	3,33

Se constată că indiferent de sursă cele două probe conțin aceleași elemente chimice, doar că în proporții diferite. Caracterizarea elementală a cenușilor demonstrează că acestea conțin: Si, O, Al, Fe Ca, K, Na, Mg și Ti.

Analizând rezultatele EDS se constată că Cen2 are un conținut ridicat în Ca și nu conține decât cantități mici de carbon nears.

Pe baza datelor prezentate în tabelul 3.7 se constată că suma $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ este mai mare de 70% , ceea ce face ca Cen1 să se încadreze în clasa F, în timp ce Cen2 este cenușă clasă C – conținutul în oxid de calciu fiind ridicat.

Se poate concluziona că diferențele majore dintre cele două tipuri de deșeuri sunt la conținutul de calciu, Cen1 conține 1-1,5% CaO, în schimb Cen1 conține cantități relativ mari, peste 6% de carbon.

Carbonul nears este caracteristic unor arderi incomplete și a fost găsit în toate probele de Cen1 analizate, indiferent de perioada de colectare.

Totuși deșeurile din termocentrale au o compoziție neuniformă, iar citirile EDS se realizează pe suprafață (în diferite puncte) ceea ce poate afecta rezultatele obținute.

Pentru suprafața prezentată în Figura 3.12, s-a analizat distribuția elementelor pe suprafață, rezultatele obținute pentru cele mai reprezentative elemente sunt prezentate în Figura 3.13.

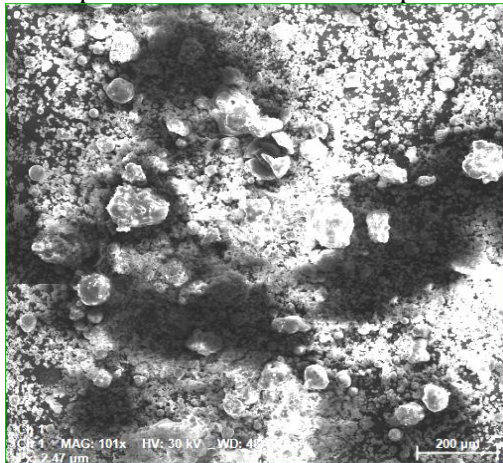


Figura 3.12. Suprafața analizată

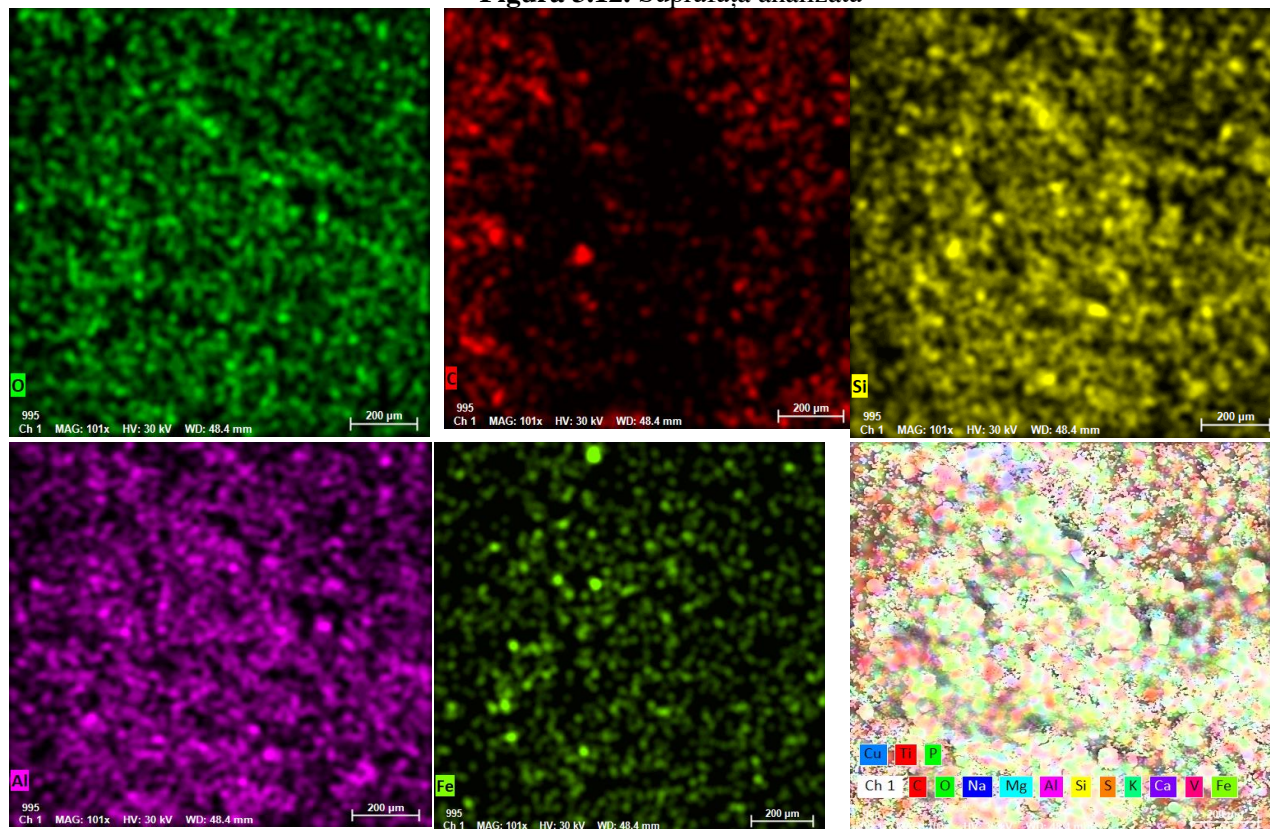


Figura 3.13. Distribuția elementelor pe suprafață

Din Figura 3.13 se observă că excluzând carbonul care este prezent doar în anumite zone, celelalte elemente sunt relativ uniform distribuite, fapt demonstrat și de ultima imagine în care se prezintă distribuția pe suprafață a tuturor elementelor.

Determinarea cristalinității prin XRD

În Figura 3.15 sunt prezentate difractogramele de raze X pentru Cen 1 și Cen 2.

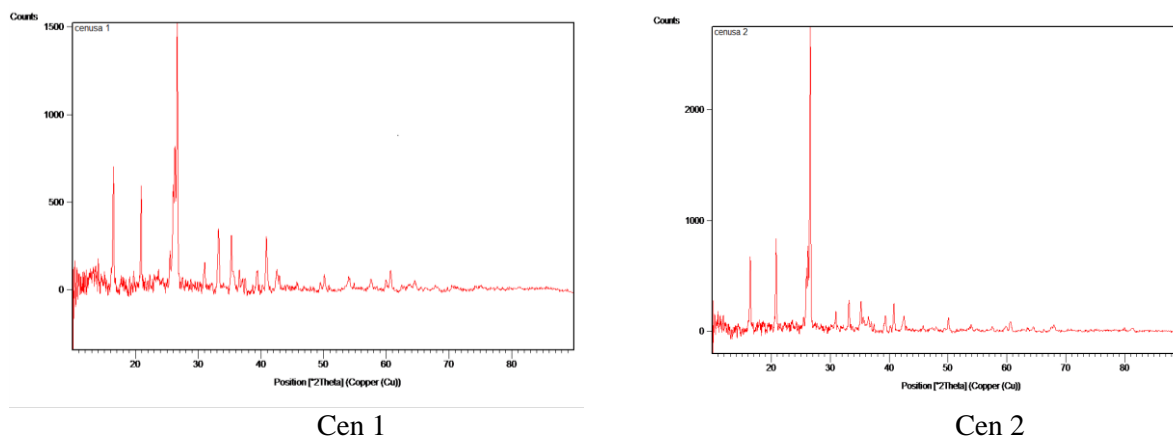


Figura 3.15. Difractograma de raze X pentru cenușă

Spectrul XRD, prezentat în Figura 3.15 demonstrează că Cen 1 conține: cuarț (Q), hematit (He), mulit (M), fază vitroasă, etc.

Elementele din faza vitroasă determinate prin XRD, colaborate EDS, sunt Si, Fe, Al, Ca și K. Acestea sunt sub formă de cuarț și fero-alumino silicați. De asemenea, diferite cantități de Mg, K, Na, TiO₂. Din Figura 3.15 se poate observa că picul de difracție obținut la 25⁰ corespunzător cuarțului este ascuțit, având intensitatea cea mai mare. Picuri mai puțin intense au fost detectate la 30⁰ – 70⁰. La un unghi sub 15⁰ sunt prezente picurile corespunzătoare C, mai intense în cazul Cen 1.

Analiza termogravimetrică

Pentru a determina stabilitatea termică a probelor și procesele de oxidare/ descompunere a acestora s-a efectuat analiza termică atât în atmosferă oxidantă (aer) cât și în atmosferă inertă (azot). Rezultatele obținute pentru Cen 1 – sunt prezentate în Figura 3.16.

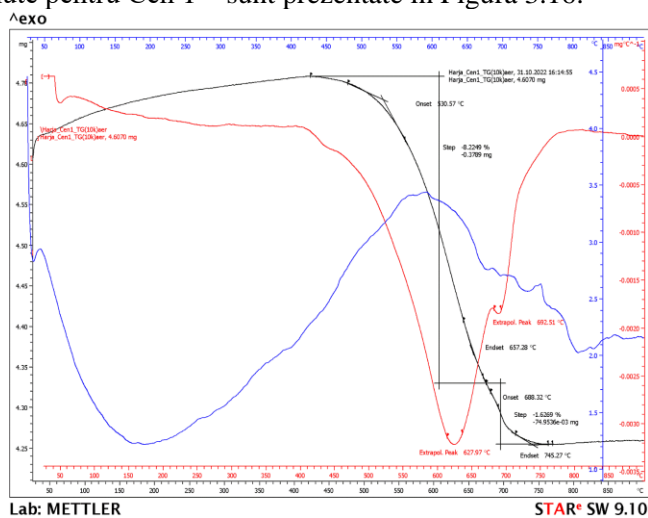


Figura 3.16 Analiza termica Cen 1_în aer

Datele experimentale obținute pentru cen 1 sunt centralizate în Tabelul 3.8.

Tabel 3.8. Analiza termogravimetrică pentru Cen 1 - aer

	T de început °C	T, °C Viteza maxima	T finală °C	Pierderi de masă	Tip transformare
Treapta 1	530,57	627	657,28	-8,2249	exotermă
Treapta 2	688,32	692	745,27	-1,6269	exotermă

Analizând datele din tabelul 3.8 se constată că prin încălzire are loc pierderea de masă, care începe la 530 °C în și se termină la 745 °C, desfășurându-se în 2 etape. Cea mai mare pierdere de masă are loc în prima etapă, desfășurându-se cu viteză maximă la 627 °C și se cifrează la 8,2249%. Pierdere totală de masă este de 9,8518%.

Proba de Cen 1 a fost analizată în atmosferă inertă, datele obținute fiind prezentate în Figura 3.17.

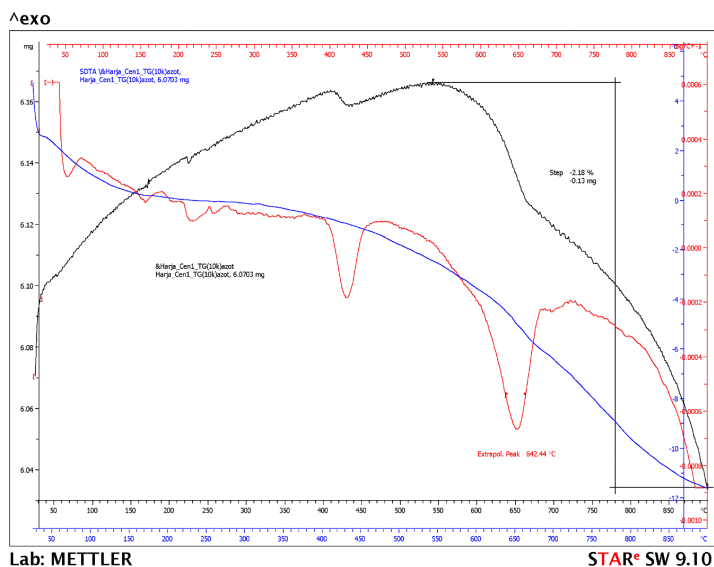


Figura 3.17 Analiza termică cen 1 în azot

Analizând datele experimentale se constată că pierderea de masă se desfășoară într-o singură etapă, datele fiind centralizate în tabelul 3.9.

Tabel 3.9. Analiza termogravimetrică pentru Cen 1 -azot

	T început °C	T max °C	T final °C	Pierderi de masă, %	Tip transformare
Treapta 1	540	642	760	-2,18	exotermă

S-a constatat că pierderile de masă ating valoarea de 2,18%, mult inferioară celei obținute în prezența oxigenului, ceea ce sugerează că o parte din transformările care au loc în atmosferă oxidantă sunt reacții de oxidare. Efectul exoterm al reacției indică arderea carbonului care a rămas nears în procesul de ardere a cărbunului. Analiza a fost refăcută pentru a realiza comparația, datele obținute sunt prezentate în Figura 3.18 și tabelul 3.10.

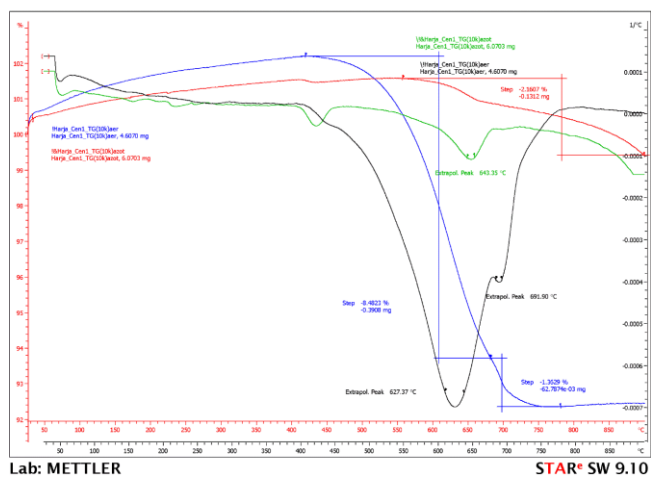


Figura 3.18 Analiza termica Cen1 în aer – azot

Tabel 3.10. Analiza termogravimetrică pentru Cen 1 comparativ aer-azot

	T max °C	Pierderi de masă, %	Media, %	Diferență
Cen 1_aer	627,97	-8,2249/8,4823	-8,3536	Carbon nears care se oxidează în atmosferă de aer 7,6682 %
	692,51	-1,6269/1,3629	-1,4949	
			-9,8485	
Cen 1_azot	643,35	-2,18/-2,1607	- 2,1803	

Ca o primă constatare rezultatele obținute sunt foarte puțin diferite de cele anterioare, de aceea s-a efectuat media aritmetică a acestora. Prin diferență s-a obținut pentru carbonul nears o valoare de 7,6682%. Cen 2 s-a supus analizei termogravimetrice, rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 3.19 și tabelul 3.11.

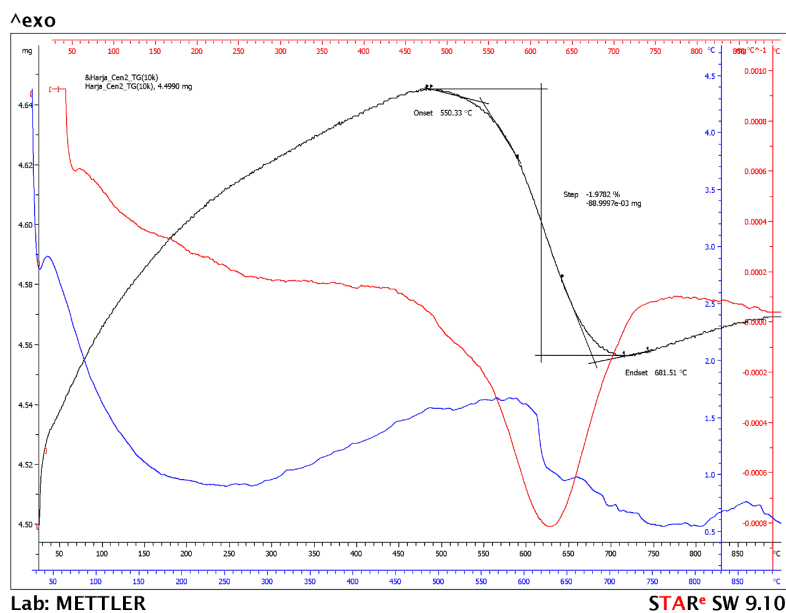


Figura 3.19 Analiza termică Cen 2 în aer

Tabel 3.11. Analiza termogravimetrică pentru Cen 2 în aer

	T început °C	T reacții viteza maximă, °C	T final °C	Pierderi de masă, %	Tip transformare
Treapta 1	550,3	627	681,51	-1,9782	exotermă

Rezultatele experimentale indică pierderea de masă într-o singură treaptă, pierderea de masă fiind în jur de 2%, valoare raportată și în literatură pentru acest tip de deșeu.

3.2. CARACTERIZAREA MATERIALELOR MODIFICATE PRIN ATAC ALCALIN

Metodele de caracterizare sunt ca pentru cenușă, în acest fel se pot compara modificările de compoziție și structură.

3.2.1. Caracterizarea materialelor modificate la temperatura camerei

Acest paragraf este destinat caracterizării adsorbantului obținut prin atac alcalin la temperatura camerei, ceea ce este foarte avantajos din punct de vedere economic. Menționez că agitarea a fost intermitentă, de 10 ori pe zi, pentru a asigura aportul de hidroxid la suprafața Cen.

Este prezentată o analiză detaliată din punctul de vedere al caracterizării morfologice, fizice, chimice și tehnologice a CenNa1.

Deoarece Cen1 a fost caracterizată pe larg în 3.1. în acest paragraf se prezintă doar datele pentru CenNa1, doar acolo unde am considerat necesar le-am prezentat împreună pentru a avea comparația și a se putea formula concluzii referitoare la modificările survenite.

Proprietățile de suprafață ale adsorbantului au fost examinate prin tehnica SEM. Imaginea SEM a adsorbantului CenNa1 sunt prezentate în Figura 3.20.

În general, particulele de Cen1 sunt de formă sferică, cu o suprafață relativ netedă. Conform Figurii 3.20, după tratarea cu NaOH o structură cu cristale de dimensiuni nanometrice s-a format pe suprafața solidului vechi. Se poate remarca faptul că timpul de activare este de 168 de ore. are o influență semnificativă asupra morfologiei.

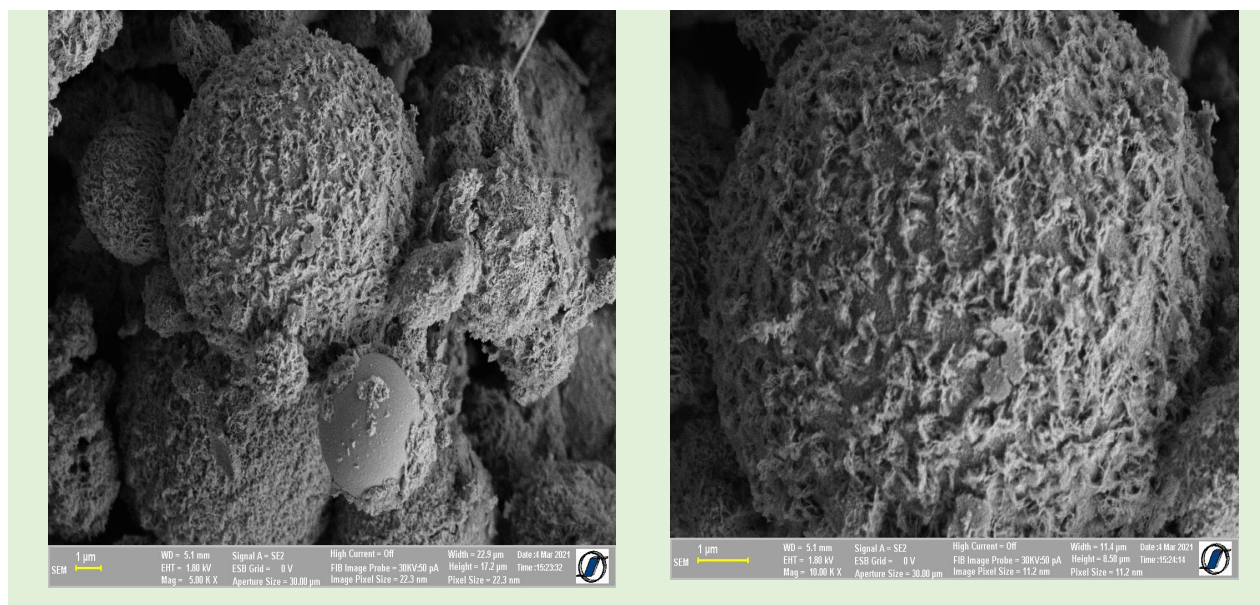


Figura 3.20. Imagini CenNa1 la diverse rezoluții

Rezultatele EDS prezentate în Tabelul 3.12 au arătat că oxigenul (33,85% în greutate), silice (18,89%) și aluminiu (18,33%) sunt elementele de bază ale adsorbantului CenNa1. Se observă prezența magneziului, potasiului, calciului, titanului, fierului, dar cantitățile sunt mai mici de 4%.

Sodiu, apărut în material ca urmare a atacului alcalin se găsește în proporție de 3,44% în greutate mai mare decât în Cen (0,79%), ceea ce demonstrează că prin atac alcalin, chiar la temperatura camerei, cenușa a suferit modificări.

Tabel 3.12. Compoziția chimică a CenNa1, comparative cu Cen inițial (mass %)

Adsorbant	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Cen	43.32	0.79	0.62	19.19	30.81	1.75	1.15	1.54	3.05
CenNa1	33.85	3.44	0.93	18.33	28.89	0.66	1.44	0.91	4.07

După cum se poate observa din Figura 3.22, cea mai intensă fază a fost identificată ca fiind cuarțul (Q). De asemenea, analiza XRD a confirmat prezența M (mullit). După cum se poate observa apar vârfurile de difracție ale cuarțului și mullitului, ceea ce demonstrează că acești componenți nu au putut fi complet dizolvați în timpul tratamentului. Aceasta transformare parțială a cuarțului și mullitului poate fi datorată faptului că modificarea s-a realizat la temperatura redusă, de obicei modificarea se face prin tratament hidrotermal.

Analcim (A) este prezentată la 2θ de 33.38° și 42.64° . Clino-tobermoritul (CT) și chabazitul (Cha) se găsesc la 29.72° , respectiv 31.1° . De asemenea, elementul feldspat (F) este detectat la 21° în CenNa1.

Sunt identificate benzi similare ca în Cen, cum ar fi la 458 cm^{-1} (O - Si - O or Si - O - Si), 567 cm^{-1} (Al - O - Si și Si - O - Si), 794 cm^{-1} (Si-O), 1040 cm^{-1} , 1653 cm^{-1} , 2364 cm^{-1} , și 3440 cm^{-1} (-OH, respectiv H - O - H).

Este indicat să se identifice *suprafața și dimensiunile porilor adsorbantului* înainte de a fi utilizat, metoda de determinare fiind BET. Metoda BET este utilizată în studiul suprafețelor pentru a determina suprafețele de solide poroase prin adsorbția fizică a moleculelor de gaz.

Proprietățile texturale ale CenNa1 au fost evaluate folosind izotermele de adsorbție-desorbție N₂ la 77 K, materialul prezintă o izotermă de tip IV cu un platou mic la presiuni relativ mari, cu bucla de histeresis de tip H3. În consecință, rezultatele obținute sunt tipice materialelor mezoporoase.

În ceea ce privește analiza BET, suprafețele probelor Cen și CenNa1 diferă. Investigația BET arată că suprafața adsorbantului CenNa1 (calculată din ecuația BET) a crescut de 1,24 ori mai mare decât suprafața Cen. Activarea Cen cu o soluție alcalină timp de 7 zile de timp de contact duce la o creștere a volumului porilor ($0,031\text{ cm}^3/\text{g}$ față de $0,024\text{ cm}^3/\text{g}$ pentru Cen).

Prin *analiza termică* se stabilesc proprietățile termice ale CenNa1. Figura 3.25 prezintă datele analizei termice ale adsorbantului CenNa1. Pentru determinarea pierderilor de masă, analiza a fost

efectuată în atmosferă de N₂ la temperaturi cuprinse între 20°C - 900°C, cu o viteză de încălzire de 10°C/min. Masa inițială a probei a fost de 4,9710 mg.

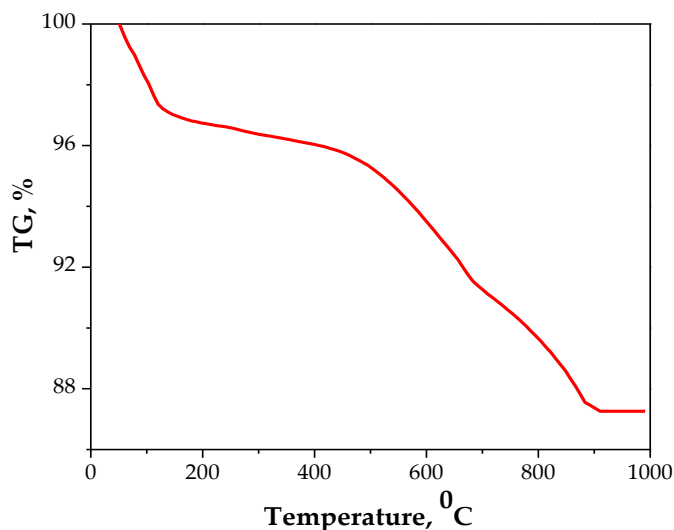


Figura 3.25. Analiza termică CenNa1

Analizând rezultatele prezentate în Figura 3.25, se poate observa că pierderea de masă (LOI) și DTG pentru adsorbantul CenNa1 au loc în patru etape:

- ◆ la 43,90 °C și 82,55 °C are loc pierderea de umiditate (1,81% și respectiv 2,22%);
- ◆ la 500,45 °C are loc pierderea apei de cristalizare (2,32%);
- ◆ între 778,72°C -900°C din cauza decarbonatării structurii (3,81%).

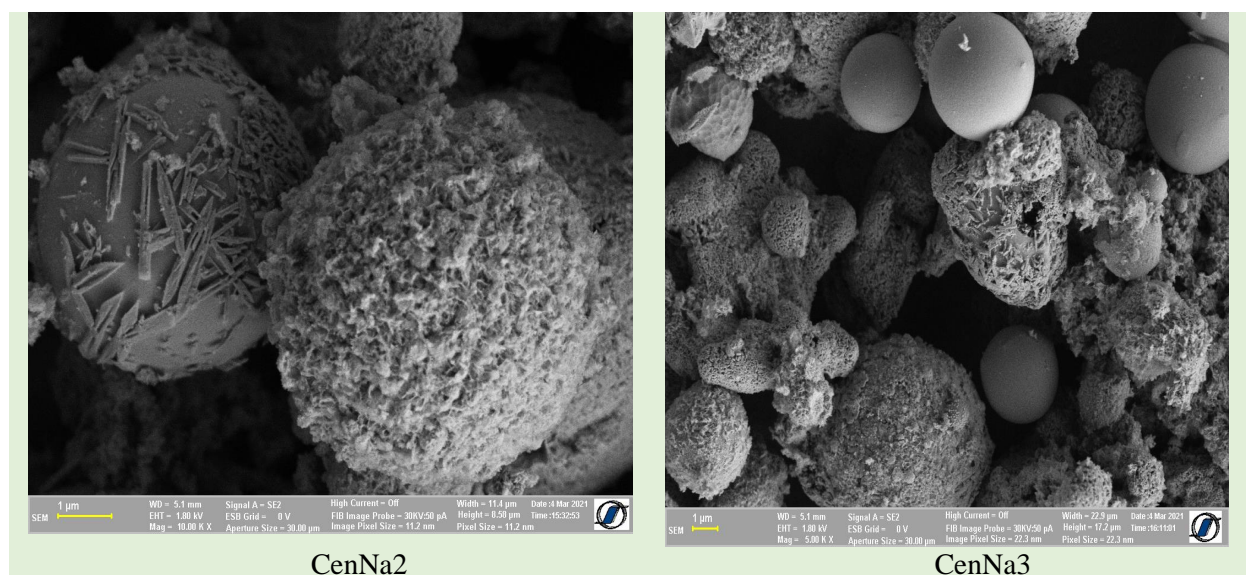
Analiza termogravimetrică a arătat că proba are o pierdere totală de masă de 10,16%.

3.2.2. Caracterizarea materialelor modificate prin metoda ultrasunetelor și AD

Dacă un material este destinat utilizării ca adsorbant, este important să se stabilească anumite caracteristici. Astfel, au fost efectuate analize SEM, FTIR și BET pentru a stabili morfologia, grupele funcționale și valorile suprafeței specifice a adsorbantilor obținuți.

Analiza SEM

Imaginile SEM ale adsorbantilor CenNa2-CenNa5 (la 1 μm) sunt prezentate în Figura 3.26.



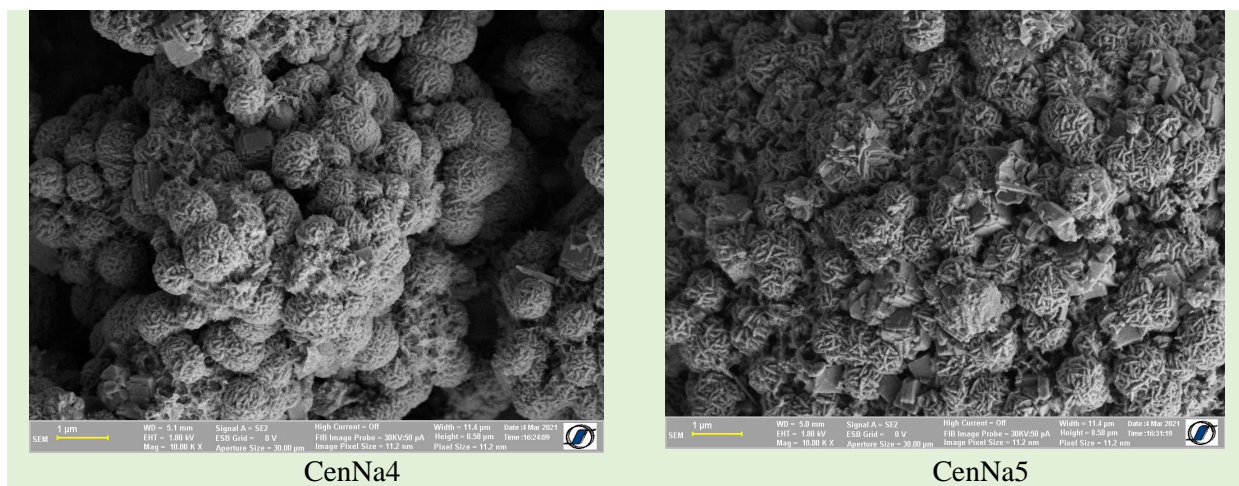


Figura 3.26. SEM pentru CenNa2– CenNa5

Din caracterizarea Cen s-a putut constata că are o structură mixtă cristalin-amorfă, iar suprafața particulelor este netedă. Materialele obținute au morfologii variate, în funcție de condițiile de modificare. Modificarea CenNa2 și CenNa3 a fost mai puțin extremă. Activarea Cen prin metoda ultrasunetelor a dus la distrugerea parțială a particulelor.

Imaginile SEM dezvăluie textura nanocristalină pentru CenNa4 și CenNa5, în timp ce pentru probele CenNa2 și CenNa3 cristalele au crescut pe suprafața Cen.

În cazul CenNa4 și CenNa5 s-au găsit diferite forme: cristale cubice au corespund structurilor zeolitice de tip Linde, hexa-octaedrice tipice pentru Faujasite și cristale sferice care sunt cel mai probabil Sodalit, conform literaturii de specialitate. CenNa4 și CenNa5 au prezentat nanocristale sub formă de tije alungite. Rezultatele EDS sunt prezentate Tabel 3.13.

Tabel 3.13. Analiza elementală a materialelor obținute prin modificarea cu NaOH (atomic, %)

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
CenNa2	70.87	0.48	0.63	10.58	12.73	0.31	1.33	0.23	0.84
CenNa3	69.05	0.91	0.83	11.06	14.44	0.46	3.33	0.38	1.53
CenNa4	65.31	6.69	1.15	12.79	11.61	0.12	0.60	0.31	1.43
CenNa5	67.78	5.67	0.47	12.14	11.09	0.12	1.10	0.66	0.96

Materialele obținute au aceeași componenți ca Cen1 sau Cen2, dar din Tabelul 3.13 se poate observa că compoziția chimică a fost modificată prin atac alcalin, mai ales cu referire la conținutul de Na. Cel mai mare conținut de Na (care este un indicator al faptului că a avut loc transformarea) s-a obținut pentru CenNa4, urmat de CenNa5. Aceste materiale au fost obținute prin activare directă.

Concluzii:

- ✓ Cenușile modificate prin atac alcalin au morfologii diferite, influențate de condițiile alese pentru modificare;
- ✓ Apar formațiuni de tip tije alungite, mai vizibile pentru CenNa3;
- ✓ tratamentul cu NaOH folosind metoda cu ultrasunete conduce la un număr mare de particule de formă aciculară, distribuite uniform. Datele experimentale au demonstrat că nu este recomandată mărirea timpului de modificare, deoarece poate să apară distrugerea particulelor de Cen cu efecte negative asupra morfologiei.
- ✓ cristale noi de forme rombice, cubice, în cazul materialului (CenNa4)
- ✓ pot să apară aglomerări de cristale (CenNa5).

3.3. CARACTERIZAREA MATERIALELOR SINTETIZATE PRIN ATAC CU ACID SULFURIC

Caracterizarea adsorbantului CenAS a fost realizată din punct de vedere SEM, EDS, FTIR, XRD și BET. De asemenea, au fost incluse analize SEM, EDX, FTIR și XRD pentru CenAS după adsorbția Cd^{2+} , notate ca CenAS + Cd^{2+} .

Analiza SEM

Figura 3.30. prezintă analiza SEM pentru CenAS1, iar în Figura 3.31. pentru respectiv CenAS2.

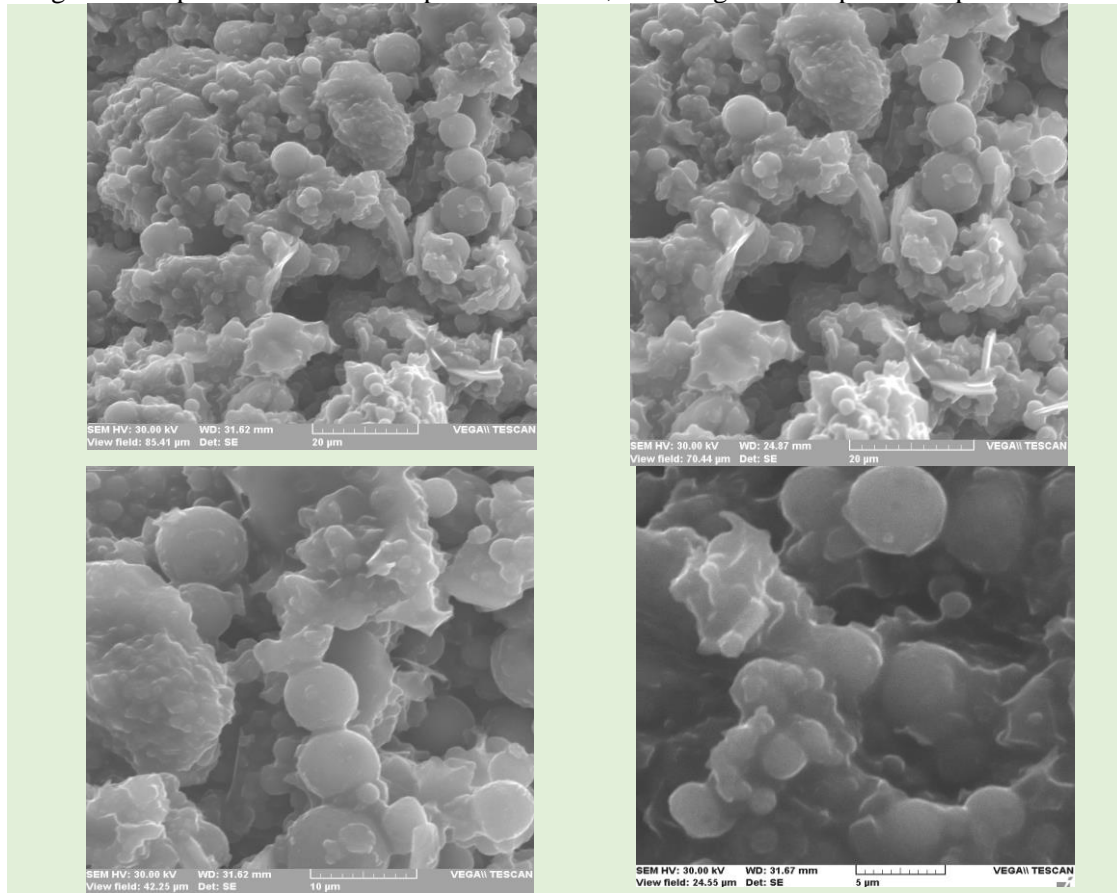


Figura 3.30. Imagini SEM pentru CenAS1

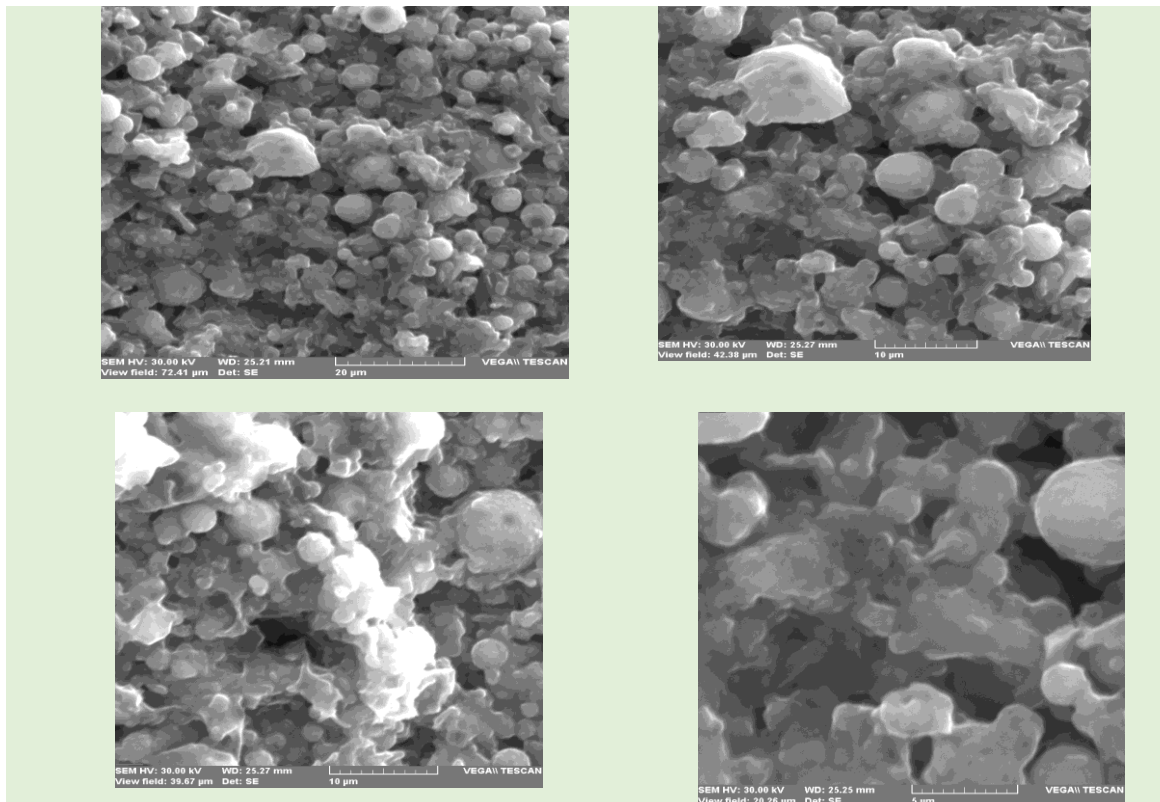


Figura 3.31. Imagini SEM pentru CenAS2

Analiza SEM (Figura 3.31) indică faptul că suprafața materialului CenAS2 conține forme sferice cu diferite dimensiuni și suprafețe netede, similare cu Cen1 (Harja et al., 2012).

Materialele care umplu spațiu dintre particulele sferice pot fi explicate prin apariția sulfatilor la suprafața materialului CenAS. Se poate observa că Cen1 a fost descompusă în particule mici. Acesta este rezultatul activării cu acid sulfuric care poate distruge întreaga structură a Cen1 prin reacția acidului cu compușii alcalini și oxizi (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , etc.). Din Figura 3.31, se poate observa că CenAS2 are o suprafață specifică relativ mare determinată de dimensiunile mai mici ale particulelor. Analiza SEM a demonstrat că compușii de cristalizare acoperă particulele inițiale și ocupă spațiile dintre acestea.

Analiza EDS

EDS a permis stabilirea compoziției chimice a materialelor modificate, Figura 3.32 și Tabelul 3.15.

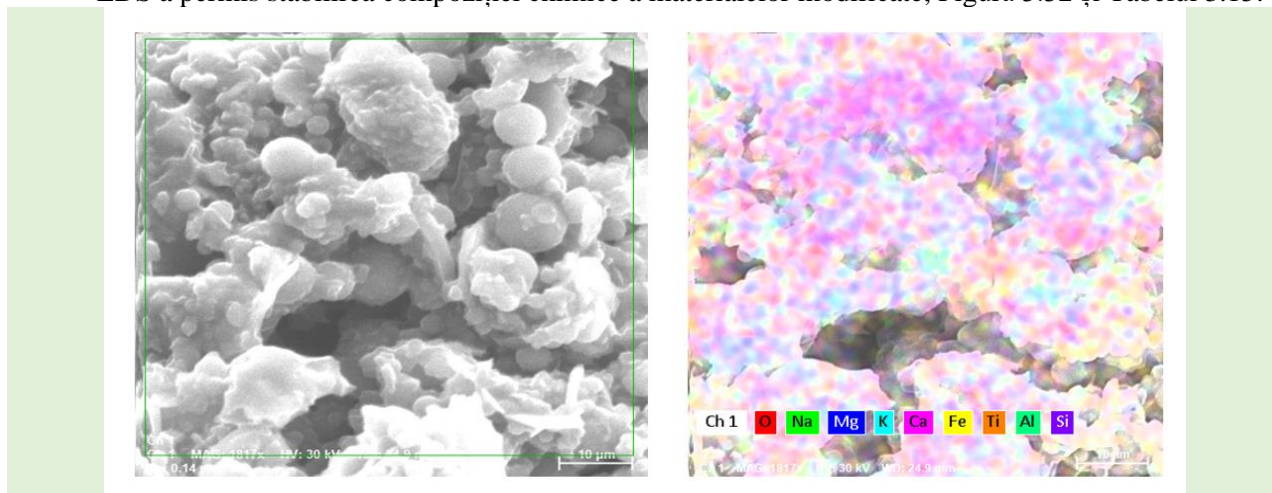


Figura 3.32. EDS pentru CenAS1

Tabel 3.15. Compoziție CenAS1

Element	Masă, %
O	59.82826
Si	20.07406
Al	8.967165
Ca	2.286939
Fe	1.500967
K	1.039111
Mg	0.872161
Na	0.638949
Ti	0.344842
S	4.447546

Analiza EDS a CenAS1 dezvăluie vârfurile pentru elementele O, Si și Al și vârfurile mai mici pentru elemente, cum ar fi: Ca, Fe, K, Mg, Na și Ti.

3.4. CARACTERIZAREA MATERIALELOR ADSORBANTE CENUSA-VAR

Teza prezintă sinteza unui adsorbant pe bază de cenușă pentru reținerea ionului de Pb din soluții

Particulele de var (varul se mojarază în prealabil) sunt mai mici de 20 μm ; distribuția particulelor de Cen este între 50 – 100 μm .

Rezultatele obținute pentru analiza SEM sunt prezentate în Figura 3.37.

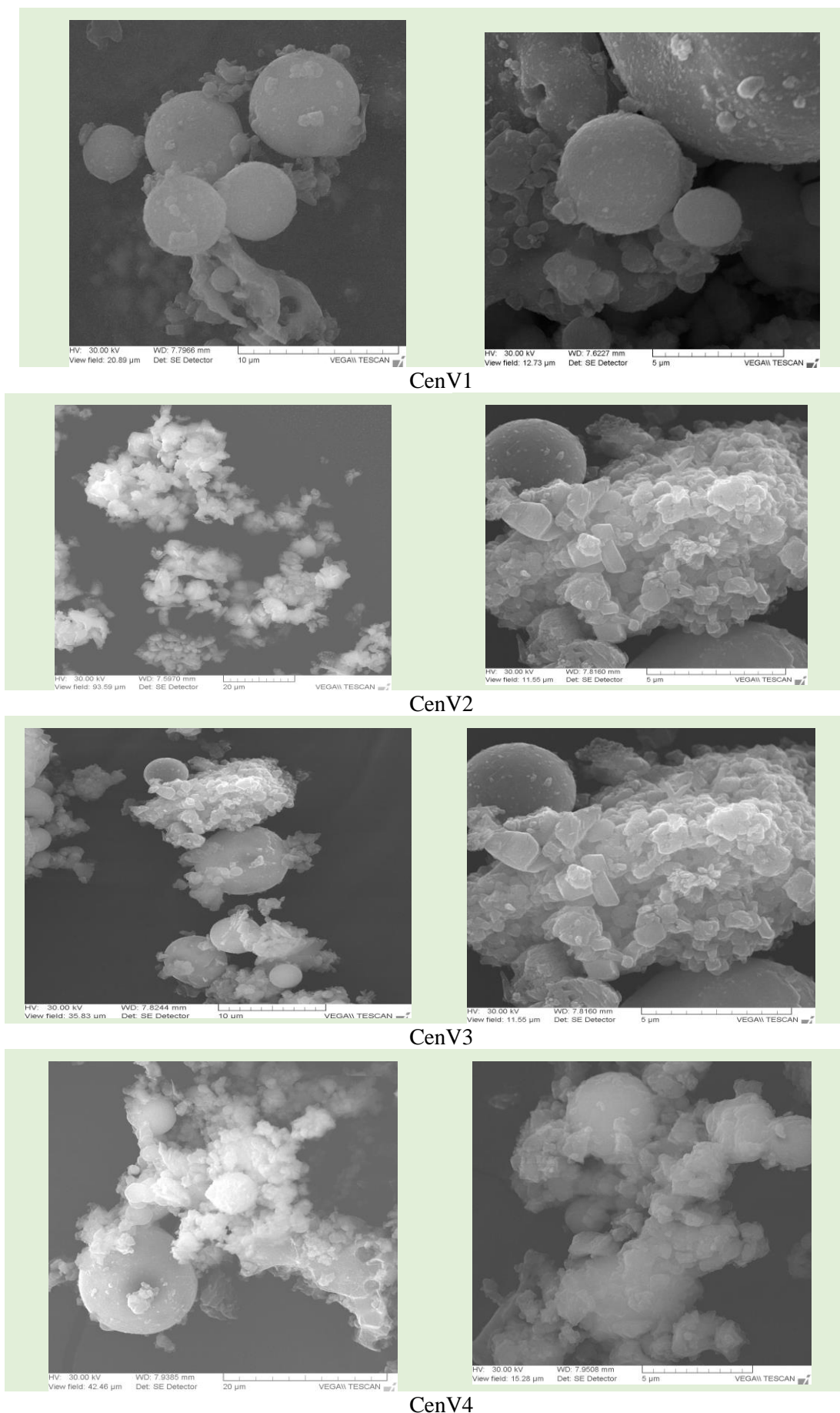


Figura 3.37. Analiza SEM a fost efectuată pentru probele CenV1-CenV4

. Prin modificare noile particule cresc pe suprafața particulelor de cenușă, obținându-se o suprafață mai mare a adsorbantului (Harja și colab., 2009b). Imaginile SEM la 10 μm , respectiv la 5 μm , permit observarea diferențelor între morfologia materialelor obținute, în funcție de condițiile de modificare. Creșterea timpului de modificare a determinat creșterea suprafeței adsorbantului.

Prin creșterea timpului de contact, aderența particulelor de var la Cen este mai bună, pentru același raport var-Cen.

Concluzii caracterizarea Cen și Cen modificate

Cenușa și materialele pe bază de cenușă au fost caracterizate morfologic, chimic (EDS, FTIR), cristalografic (difracția de raze X), termogravimetric (TG/DTG).

Rezultatele obținute în teză au generat următoarele concluzii:

Cen1 și Cen2 se prezintă sub formă particulele sferice, de diferite mărimi, de culoare gri închis sau gălbui. Materialele modificate au morfologii influențate de parametri și agenții de modificare:

- ✓ CenNa1 prezintă la suprafață nanocristale, care cresc pe particulele sferice de Cen1;
- ✓ tratamentul prin activare directă sau cu ultrasunete, în prezență de NaOH, determină apariția de particule de formă aciculară, distribuite uniform. Nu este recomandată creșterea timpului de contact, deoarece se consumă energie fără rezultate semnificative;
- ✓ indiferent de sursa de cenușă – Cen1 sau Cen2 – modificarea are loc cu succes, materialele corespunzând caracteristicilor adsorbantilor;

Suprafață specifică BET cea mai mică o prezintă Cen ($S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2/\text{g}$). Suprafețele specifice ale Cen modificate sunt de 2 până la 12 ori mai mari comparativ cu cea a Cen. Izotermele BET au fost de tipul IV cu histerezis H3.

EDS demonstrează că Cen conține Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, (sub formă oxidică). În funcție de proveniență (Cen1 sau Cen2) există Ti, Co, Ni sau Cu. Compoziția chimică a Cen modificate este asemănătoare cu Cen, însă componenții se găsesc în alte cantități, iar conținutul în sodiu crește, ceea ce demonstrează modificarea.

Analizele FT-IR și XRD demonstrează că Cen1 și Cen2 conțin: cuarț, mullit, caolin, hematit, muscovit și o fază necristalizată, pentru CenNa s-a găsit prezența cuarț, mulit, sodalit, feldspat, chabazit, clinotobermorit, herchelit (Her), faujasit (Fau), Na-Y, etc.

Din analiza termogravimetrică s-a observat că Cen1 are un conținut ridicat de C, iar în Cen modificate apar și pierderi datorată deshidratării compușilor nou formați.

Analiza SEM a CenAS a demonstrat că materialele obținute conțin particule preponderent de formă sferică, similare cu a Cen nemodificate, dar și particule de dimensiuni mici care umplu spațiu dintre particulele sferice, analiza EDS demonstrând că acestea sunt de natură sulfatică, ca rezultat a reacțiilor dintre acidul sulfuric și compușii cenușii (Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , etc.). Analiza SEM a demonstrat că compușii de cristalizare înglobează particulele netransformate.

Rezultatele analizei XRD a CenAS au arătat prezența cuarțului (cea mai mare intensitate), a mullitul și hematitul, fazele principale ale Cen, dar apar și faze noi ca urmare a reacțiilor chimice, în principal a apărut picul corespunzător sulfatului de aluminiu, ceea ce demonstrează succesul transformării oxidului de aluminiu în sulfat.

Condițiile de modificare influențează morfologia CenV, creșterea timpului de modificare a determinat creșterea suprafeței adsorbantului. Hidratarea varului are ca efect creșterea suprafeței specifice și o aderență foarte bună la suprafața particulelor de Cen.

Analizele FTIR și XRD au arătat că probele de CenV conțin: hematit, cuarț, caolin, illit, rutil, montmorilonit, carbon, dar și CaO.

CAPITOLUL 4. TESTAREA CENUȘILOR MODIFICATE ÎN PROCESE DE ADSORBȚIE A CATIONILOR METALICI

În cadrul capitolului 4 am studiat aplicațiile materialelor pe bază de cenușă în procese de adsorbție a Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+} , alegere justificată de toxicitatea acestora.

Condițiile experimentale ale procesului de adsorbție permit studiul influenței parametrilor: pH inițial; raport s/L; concentrația inițială; timpul de adsorbție; temperatura de lucru.

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

4.1. REȚINEREA IONULUI Cu^{2+}

Reținerea pe Cen modificate cu NaOH

Influența pH-ului

pH- ul inițial al soluției este un factor important în studiul procesul de adsorbție. Pe baza datelor de specialitate din literatură, pH inițial s-a situat în intervalul 2- 5, deoarece în acest interval cuprul există în forma sa ionică încărcată cu 2 sarcini pozitive (Cu^{2+}); la valori mai mari are loc precipitarea hidroxidului de cupru, $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Am studiat capacitatea materialelor Cen, CenNa1, CenNa 2, CenNa3, CenNa4, CenNa5 de a reține ionii de Cu^{2+} (concentrația inițială 500 mg/L, raport solid/lichid 1:100), la valori ale pH-ului mai mari decât 5,5 apărând fenomenul de precipitare (Buema și colab., 2013b).

Datele privind influența pH-ului asupra reținerii ionilor Cu^{2+} , 300 mg/L, 298 K, raport s/ L = 1:50. Creșterea pH-ului, determină creșterea capacității de adsorbție, dar pH- ul recomandat este 5, peste această valoare se poate atinge precipitarea. Pentru Cen1, la pH 5, capacitatea maximă de reținere este 14,25 mg/g, valoarea maximă de reținere pentru CenNa1 este 42,32 mg/g după 180 minute, iar în cazul materialelor CenNa4 și CenNa5 se obține o capacitate de reținere de 43,56 mg/g după 90 minute. În cazul materialelor CenNa4 și CenNa5 valoare maximă de reținere, de aproximativ 98 %, este înregistrată la toate valorile pH-ului, dar în 100 minute la pH 5 și 500 minute la pH 2.

Influența raportului s/L Pentru a studia influența raportului s/L am lucrat între 1:100 și 1:25 (concentrație inițială 300 mg/L, pH 5, timp de contact 480 minute) pentru Cen – CenNa5.

Gradul de reținere crește cu creșterea dozei de adsorbant, ceea ce poate fi explicat prin creșterea suprafeței de adsorbție și disponibilității mai multor centri activi.

CenNa5 prezintă aceeași valoare a procentului de reținere (98 %) pentru toate cele 3 valori studiate ale raportului ca și materialul CenNa4. În cazul materialului Cen gradul de reținere cel mai mare (70 %) se obține la raport după 300 minute. Pentru soluții de 300 mg/L, R% a crescut de la 91 % până la 96,5 %, pe prin creșterea dozei de la 1:100 la 1:25.

Gradul de reținere crește cu creșterea raportului, însă capacitatea de reținere scade: de la 23,5 mg/g la 5,65 mg/g în cazul materialului CenNa2 și 17,98 mg/g la 5,17 mg/g pentru adsorbantul CenNa3.

Am obținut aceeași valoare a procentului de reținere (peste 98 %) pentru toate dozele de adsorbant. Capacitatea de reținere scade odată cu creșterea raportului: 26,9 mg/g pentru raport 1:100, 13 mg/g pentru raport 1:50, respectiv aproximativ 6,92 mg/g la raport 1:25.

Capacitățile de reținere se situează în intervalul 6,9 mg/g – 27,25 mg/g.

Influența concentrației inițiale

Pentru determinarea influenței concentrației inițiale am realizat experimente, în condițiile: T=298 K, pH=5, raport s/L=1:100, timp 480 min. iar concentrația inițială în intervalul 300 – 700 mg/L.

Odată cu creșterea concentrației inițiale crește cantitatea de cupru reținută. Pe CenNa 2, procesul de reținere crește până la 240 minute, când se atinge echilibrul. Procentul de adsorbent descreește de la 70,02 % la 41,03 %, prin creșterea concentrației de la 300 la valoarea de 700 mg/L. În cazul materialului CenNa4 în primele 30 min procesul este rapid. Procentul de reținere scade cu creșterea concentrației, se saturează centri activi cu ioni Cu^{2+} . Comparând rezultatele obținute pot afirma că cele mai eficiente sunt Cen modificate prin metoda AD. Timpul de modificare de 4 h este suficient, deoarece gradele de reținere sunt peste 98% pentru adsorbantii obținuți din Cen2.

4.2. REȚINEREA IONULUI Cd^{2+}

4.2.1. Reținerea ionilor de cadmiu pe Cen modificate cu NaOH

Condițiile de lucru privind reținerea Cd^{2+} din soluții au fost stabilite pe baza unor studii preliminare. În urma experimentelor de adsorbție s-a observat că pH-ul final crește față de valoarea inițială a pH-ului (pH-ul final al soluției ce conține noul material pe bază de cenușă și cationul metalic fiind aproximativ 7), datorită acestui lucru, pH-ul de lucru a fost 5.

Influența timpului de contact asupra reținerii Cd^{2+} pe Cen – CenNa5 l-am studiat folosind o soluție de concentrație 250 mg/L, pH-ul de lucru a fost 5.

Rezultatele experimentale obținute (Figura 4.5), arată că odată cu creșterea timpului, crește gradul de reținere. Viteza procesului de adsorbție este rapidă în primele 30 min. când se reține peste 60 % din ionii de Cd^{2+} . 120 minute este timpul suficient pentru atingerea capacității de adsorbție la echilibru.

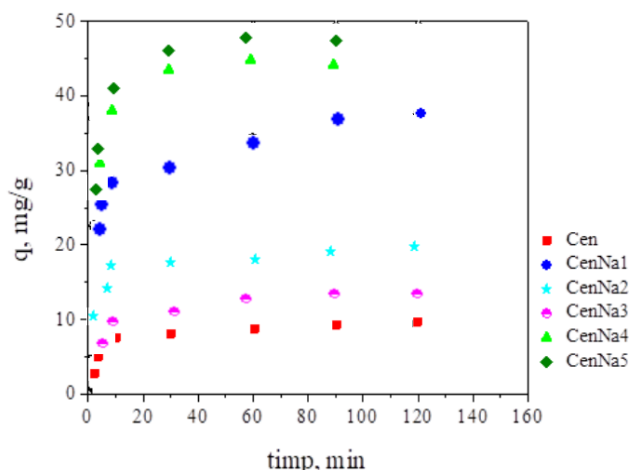


Figura 4.5. Influența timpului de contact pentru reținerea Cd^{2+}

4.2.2. Reținerea ionilor de cadmiu pe Cen modificate cu H_2SO_4

Influența timpului de contact

În literatura de specialitate se presupune adesea că adsorbția are loc în două etape:

(a) o etapă inițială care implică o adsorbție rapidă în primele minute după inițierea procesului de adsorbție și (b) o etapă finală care implică o adsorbție lentă.

Capacitatea de adsorbție a fost studiată în funcție de timpul de contact la o concentrație inițială de Cd^{2+} de 70 mg/L, pH 5,0 și o doză de adsorbant de 8 g/L. Cinetica de adsorbție a Cd^{2+} a fost realizată prin prelevarea și analizarea probelor până la convergența capacității de adsorbție. Rezultatele sunt prezentate în Figura 4.6.

Din Figura 4.6 se poate observa că capacitatea de adsorbție a crescut rapid de la 4,09 mg/g la 5,2 mg/g pe măsură ce timpul de contact a crescut de la 5 minute la 60 de minute. Se atinge un platou atunci când timpul de contact crește la 120 de minute. Acest fapt poate fi explicat după cum urmează. Creșterea timpului de contact a determinat umplerea porilor și ocuparea centrilor activi cu ionii de cadmiu adsorbiți, ca urmare capacitatea de adsorbție atinge un maxim.

Pe baza datelor experimentale se poate concluziona că timpul de contact de 60 min poate fi considerat suficient pentru a studia influența celorlalți parametri.

Influența dozei de adsorbant

Studiile au arătat că pH-ul recomandat pentru îndepărtarea Cd^{2+} ar trebui să fie sub 6,5, deoarece $\text{Cd}(\text{OH})_2$ poate precipita în soluție la pH mai mare (Qin și colab., 2023).

Dozajul adsorbantului este un parametru studiat în procesele de adsorbție a diversilor poluanți din ape, deoarece joacă un rol deosebit de important. Doza optimă de adsorbant a fost determinată prin creșterea dozei de CenAS de la 0,2 g/25 ml la 0,5 g/25 ml la o concentrație inițială de 70 mg/L.

Analizând efectul dozei de adsorbant asupra capacității de adsorbție a ionilor de Cd^{2+} s-a observat că capacitatea de adsorbție a scăzut de la 5,57 mg/g la 2,01 mg/g pe măsură ce doza de adsorbant a crescut de la 8 la 20 g/L. Aceste rezultate sunt în corordanță cu literatura de specialitate (Pang și colab., 2022). Explicația acestui efect ar putea fi pusă pe aglomerarea particulelor de adsorbant peste o anumite doză, sau lipsa ionilor de cadmiu care să fie adsorbiți (dacă concentrația soluției este redusă). Pe baza datelor experimentale doza de adsorbant a fost fixată la 8 g/L, pentru toate experimentele ulterioare.

Efectul concentrației inițiale

Au fost utilizate diferite concentrații de Cd^{2+} (50–320 mg/L) pentru a studia influența acesteia.

Concentrația inițială în ioni de cadmiu afectează capacitatea de adsorbție, astfel: la o concentrație scăzută se obține o valoare scăzută a capacității de adsorbție, iar prin creșterea concentrației crește și capacitatea de adsorbție. De exemplu, dacă concentrația inițială de Cd^{2+} este de 50 mg/L, capacitatea de adsorbție este de 4,24 mg/g, dar dacă concentrația inițială de Cd^{2+} este de 320 mg/L, capacitatea de adsorbție crește cu aproximativ 75%.

Reținerea ionilor de cadmiu pe cenuși modificate cu acid sulfuric a avut loc cu succes, fapt demonstrat și de analiza EDS a materialului după adsorbție.

Spectrul EDS al probei CenAS1 +Cd²⁺ este prezentat în Figura 4.9.

Prezența ionului de cadmiu a fost confirmată și de analiza FTIR prezentată în Figura 3.33. și analiza XRD prezentată în Figura 3.34, comparația fiind realizată înainte și după adsorbția ionilor de cadmiu.

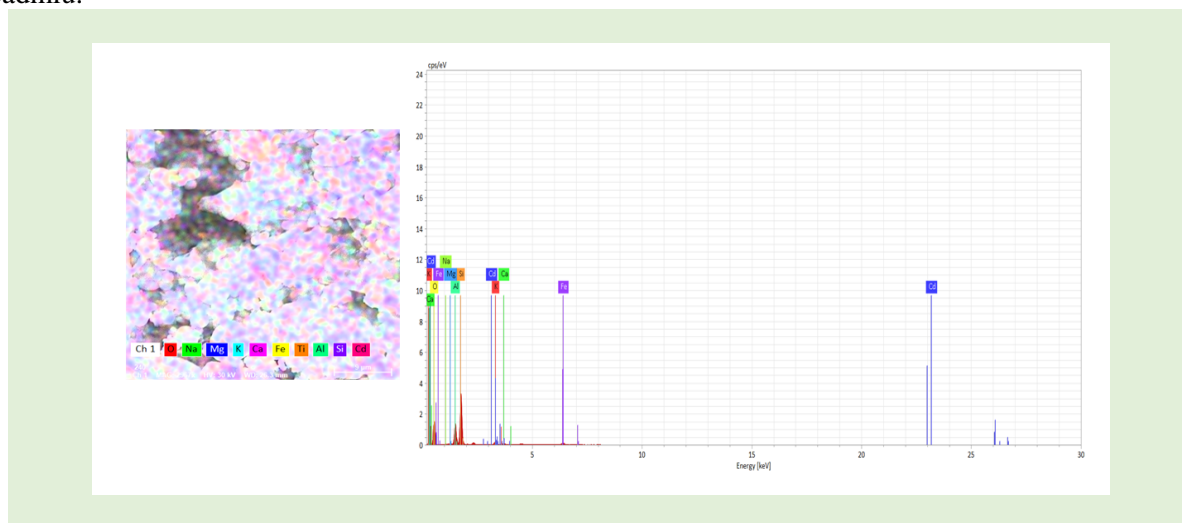


Figura 4.9. Analiza EDS for CenAS1 +Cd²⁺

4.3. Reținerea ionilor de Pb²⁺ din soluții

Pentru reținerea ionilor de plumb din soluții s-au preparat soluții de azotat de plumb, 0,1 mol/L. Inițial s-au adus în contact 1 g cenușă, CenV3, cu 50 ml apă bidistilată, astfel încât raportul s-a păstrat de 1:50. În continuare s-a stabilit pH, la valorile prestabilite, utilizând soluții acide (HNO₃ 0.1N), respectiv de hidroxid (NaOH 0.1N). De remarcat faptul că stabilizarea pH-ului a fost o operație de durată, explicată prin reacțiile care au loc între soluția acidă, respectiv alcalină și componentii oxidici ai CenV3. După stabilizarea pH-ului și măsurarea acestuia în sistem s-a introdus 1 mL soluție având concentrația de 0,1 mol/L. După realizarea procesului de adsorbție probele au fost filtrate și analizate prin adsorbție atomică în vederea determinării conținutului de ioni Pb²⁺, respectiv calculul gradului de reținere.

Datele obținute demonstrează o foarte bună capacitate de reținere a ionilor de Pb²⁺, la pH peste 9 obținându-se un grad de reținere de 97%.

Cercetările experimentale au urmărit stabilirea cineticii procesului de reținere a ionilor de Pb²⁺ din soluții. Studiul s-a efectuat la pH 9 (stabilit pe baza analizelor anterioare), utilizându-se 6 g cenușă, 300 ml apă distilată, iar după corectarea și stabilizarea pH-ului s-au introdus 6 ml sol. 0,1 mol/L Pb²⁺ (preparată din azotat de plumb). La intervale prestabilite de timp s-au prelevat probe, care au fost filtrate și analizate în vederea stabilirii gradului de solubilizare a ionilor de Ca²⁺ și Na în timp, în prezența ionilor de Pb²⁺. Tot în filtrat s-a determinat conținutul în ioni de Pb²⁺, pentru a calcula gradul de reținere al acestora. Gradul de reținere este de peste 97% după 40 minute și că în primele 5 minute se reține cea mai mare cantitate de Pb²⁺. Studiul va trebui aprofundat pentru primul interval de timp.

Încercând o explicație a fenomenului de reținere a Pb²⁺ s-a urmărit evoluția concentrației Ca²⁺ eliberat concomitent cu evoluția concentrației Pb²⁺ reținut.

4.4. Regenerarea adsorbanților obținuți prin modificare Cen cu NaOH

Studiile de regenerare sunt foarte importante arătând numărul de cicluri la care poate fi utilizat un adsorbant. Chiar în contextul unui adsorbant foarte ieftin și a valorificării unui deșeu industrial, după adsorbție, faza solidă nu poate fi depozitată fără a se încerca recuperarea cationilor reținuți, pe de o parte și depozitarea în condiții adecvate, pe de altă parte. Experimentele de desorbție ale adsorbanților Cen-CenNa5 au fost efectuate pentru a investiga reutilizarea adsorbanților sintetizați.

Din acest motiv, s-au efectuat cicluri consecutive de adsorbție-desorbție de 4 ori, eficiența de adsorbție scăzând pentru CenNa5 de la 99,25% la 71,23%, Figura 4.16. După 4 cicluri de regenerare grade de adsorbție cu valori peste 70%, pentru Cen2 modificată prin metoda cu ultrasunete și pentru cenușile modificate prin metoda hidrotermală. Pentru Cen după 4 cicluri gradul de reținere scade sub 40%.

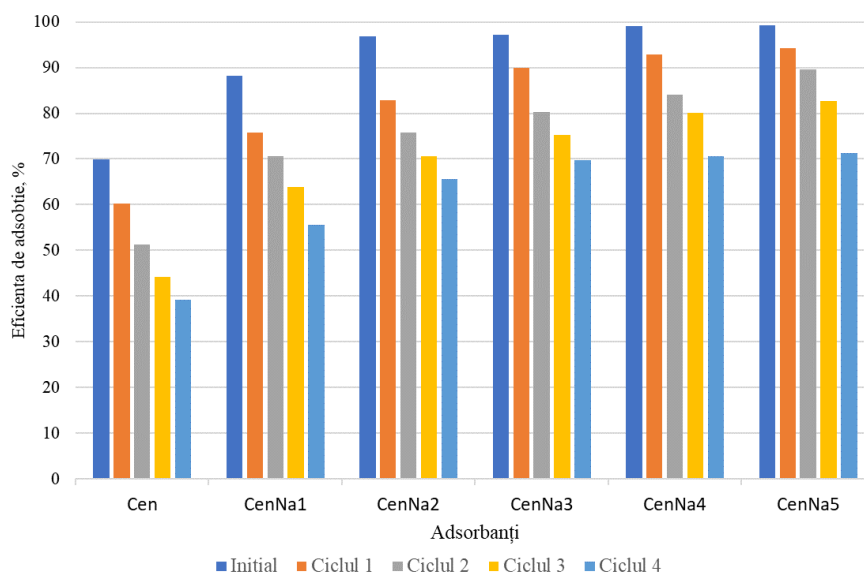


Figura 4.16. Regenerarea adsorbanților pe bază de cenușă

După epuizarea adsorbanților (eficacități de adsorbție sub 50-60%) s-a studiat toxicitatea care poate să apară în timpul depozitării.

Adsorbanții Cen-CenNa5 care conțin ioni de metale grele au fost supuși studiului de desorbție prin utilizarea procedurii de leșiere caracteristică de toxicitate la pH de $4,93 \pm 0,05$ (5,7 mL acid acetic glacial și 64,3 mL 1 N NaOH diluat în 1 L apă distilată – TCLP 1) și pH de $2,88 \pm 0,05$ (5,7 mL acid acetic glacial diluat în 1 L apă distilată - extract TCLP 2). Valorile pH-ului celor două soluții au fost ajustate cu 1 mol/L HNO₃ și 1 mol/L NaOH. Pentru studiu 1 g din fiecare adsorbant și 20 mL reactiv de extracție au fost introduse în pahare de laborator de 50 mL. Probele au fost agitate cu o viteză de 30 rpm timp de 8 ore la 25°C. După 8 ore de contact, suspensia a fost filtrată și concentrația în ioni de cupru și cadmiu a fost determinată (EPA, 2021). Pe de altă parte, rezultatele obținute prin metoda TCLP, folosind extractul 1 și extractul 2 sunt prezentate în Figura 4.17.

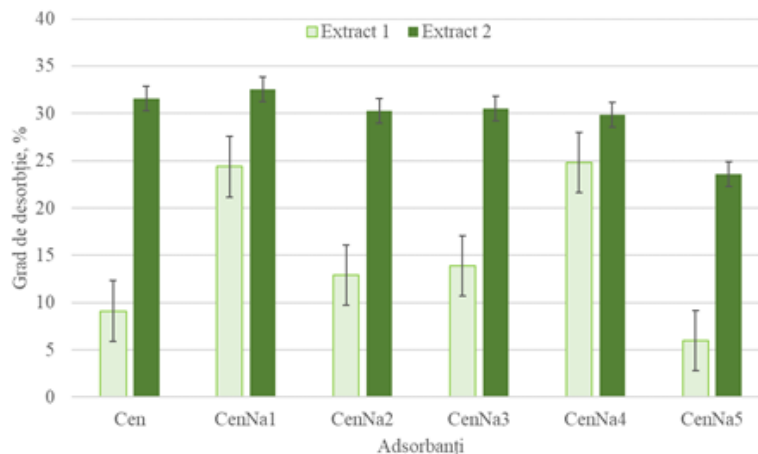


Figura 4.17. Studii de leșiere pentru Cen-CenNa5

Din Figura 4.17 se poate observa că concentrația procentuală a cationilor în levigatul de Cen a variat de la aproximativ 9,12 până la 31,56 %. Adsorbantul CenNa5 a avut procentul de desorbție de la 5,98% la 23,56%, valorile reduce ale leșierii pot fi explicate prin faptul ca pe CenNa5 se formează legături stabile între ionii de metale grele și adsorbant (adsorbție chimică).

Concluzii privind reținerea ionilor de Cu²⁺, Cd²⁺ și Pb²⁺ din soluții

În lucrare se studiază posibilitatea utilizării cenușii de termocentrală ca adsorbant pentru ionii de plumb din soluții uzate. În literatura de specialitate, s-a raportat că reținerea ionilor de metale grele poate fi realizată prin precipitare sau prin reținerea acestora pe diferite materiale cu capacitate de adsorbție.

Cercetările au continuat cu studiul cineticii dizolvării părții solubile. Inițial s-a constatat o creștere a pH-ului, conductivității, conținutului de ioni de calciu și sodiu, datorită solubilizărilor care au loc, iar după 10 minute scăderea acestora datorită reacțiilor chimice care conduc la formarea unor complecși (hidroxi-aluminați de calciu și sodiu).

Cel mai mare grad de reținere a ionilor de plumb s-a obținut pentru valori ale pH-ului ce depășesc valoarea 9, cu specificația că pH-ul a fost destul de dificil de stabilizat. În cazul pH-ului 9 s-au obținut grade de reținere de peste 97%.

Studiul cineticii procesului de reținere a ionilor de plumb, pe cenușă de termocentrală, indică un grad de reținere de 83% la 10 minute, care crește la 98% la 90 minute.

Gradul redus de leșiere face ca materialele adsorbante, după minim 4 cicluri de regenerare, să poată fi depozitate sau trimise spre o altă întrebuințare.

CAPITOLUL 5. MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESULUI DE ADSORBȚIE

5.1. MODELAREA MATEMATICĂ PENTRU ADSORBȚIA IONILOR DE Cu^{2+} pe CenNa

Pentru studiul cineticii relațiile utilizate au fost prezentate în Cap. 1 al tezei. Pentru studiul cinetic s-a utilizat modelul cinetic pseudo-unu în forma liniarizată, reprezentată grafic $\lg(q_e - q_t) - f(t)$ (Figura 5.1).

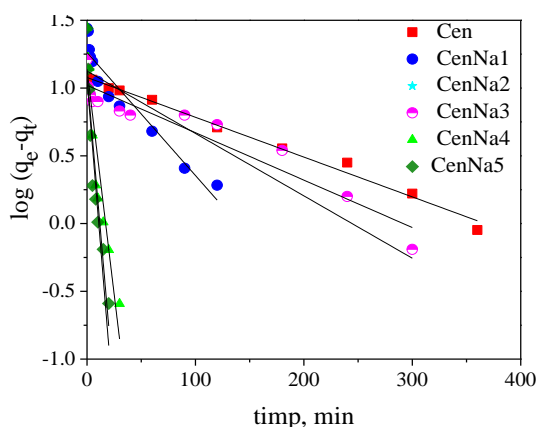


Figura 5.1. Model cinetic pseudo-unu aplicat pentru adsorbția Cu^{2+} pe Cen – CenNa5

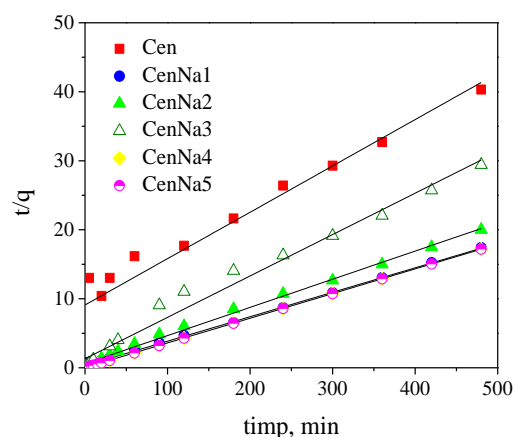


Figura 5.2. Model cinetic pseudo-doi adsorbția Cu^{2+} pe Cen – CenNa5

Procesul de adsorbție a Cu^{2+} pe Cen și pe CenNa este descris de modelul de ordin pseudo-doi, o bună corespondență între valorile calculate - experimentale ale q_e . Această concluzie este în corelație cu datele din literatură și indică că adsorbția este de natură chimică.

Analizând dependențele grafice din figurile se constată că se obține forma liniară pentru pseudo-unu și pseudo-doi. În continuare pentru a stabili care din cele două modele se verifică s-au comparat valorile pentru R^2 . Pentru toate materialele testate s-a verificat un model cinetic de ordinul pseudo-doi.

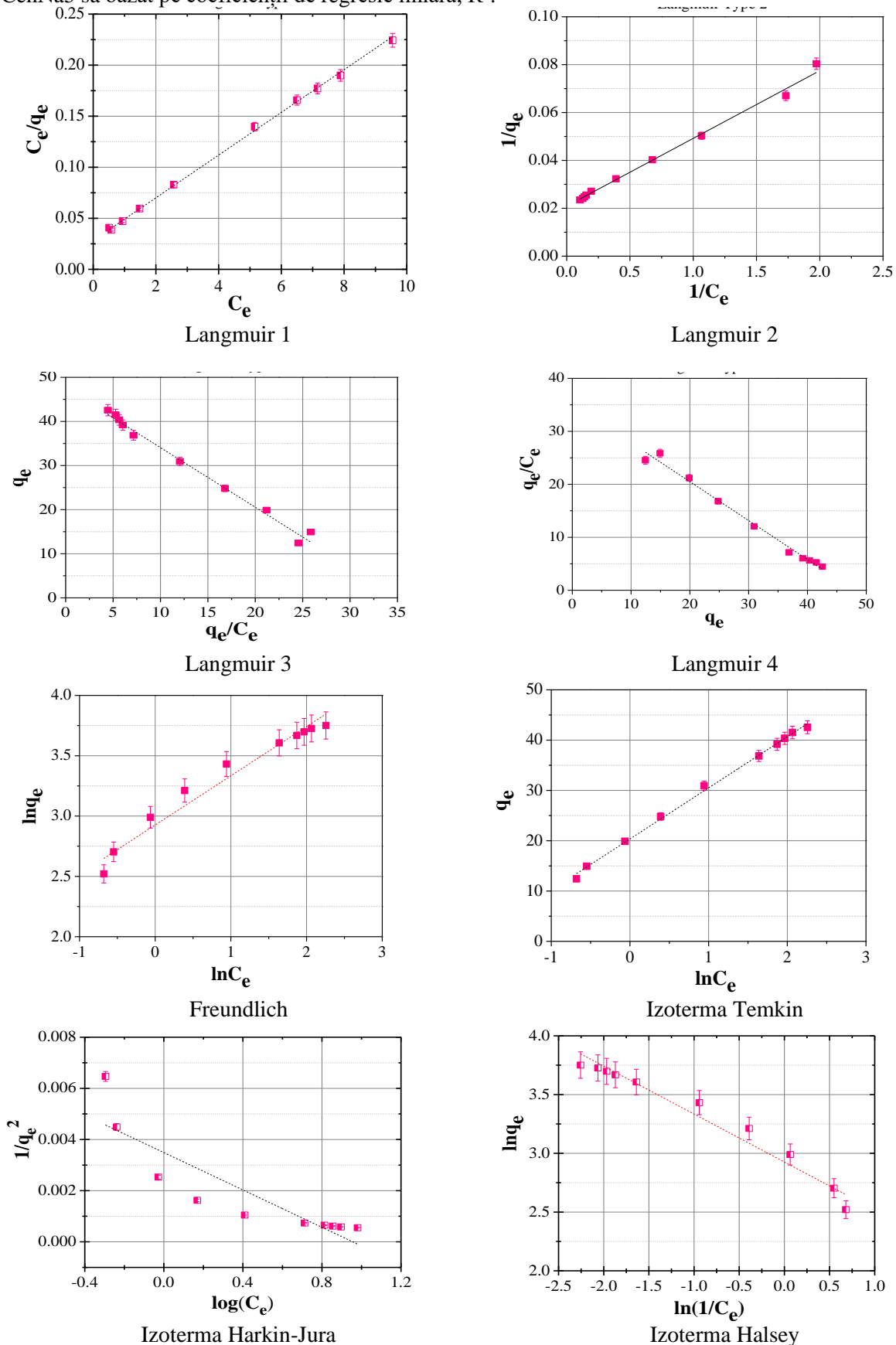
5.2. MODELAREA MATEMATICĂ A ADSORBȚIEI IONILOR DE Cd^{2+} PE Cen MODIFICATE CU NaOH

5.2.1. Analiza la echilibru pentru adsorbția ionilor de Cd^{2+} pe CenNa

CenNa5 a fost selectat pentru a studia echilibrul de adsorbție a Cd (II). Adsorbția Cd (II) a fost dependentă de concentrația inițială a soluției. Capacitatea de adsorbție a crescut de la 12,44 mg Cd^{2+} /g la 42,5 mg Cd^{2+} /g când concentrația inițială a crescut de la 100 la 350 mg/L.

Datele de echilibru au fost analizate în termeni de izoterme Langmuir (patru tipuri de liniarizare), Freundlich, Temkin, Harkin-Jura și Halsey,

Corelațiile dintre rezultatele experimentale obținute pentru adsorbția Cd^{2+} pe materialul studiat și izotermele sunt prezentate în Figurile 5.5.–5.9. Valorile constantelor izotermei de adsorbție calculate din intercept și panta sunt date în Tabelul 5.2. Modelul de echilibru care descrie cel mai bine adsorbția Cd^{2+} pe CenNa5 sa bazat pe coeficienții de regresie liniară, R^2 .



Tabel 5.2. Constantele izotermelor de adsorbție

Langmuir 1	q_{\max} , mg/g	48.31
	K_L (L/mg)	0.7089
	R^2	0.991
Langmuir 2	q_{\max} , mg/g	48.08
	K_L (L/mg)	0.7272
	R^2	0.9936
Langmuir 3	q_{\max} , mg/g	47.72
	K_L (L/mg)	0.7423
	R^2	0.989
Langmuir 4	q_{\max} , mg/g	47.91
	K_L (L/mg)	0.7342
	R^2	0.989
Freundlich	K_F	18.99
	1/n	0.3931
	R^2	0.9649
Temkin	B	10.156
	b	243.95
	A_T	1.63
	R^2	0.9975
Harkin-Jura	A_{HJ}	270.27
	B_{HJ}	0.95
	R^2	0.7872
Halsey	n_H	2.54
	k_H	1636
	R^2	0.9649

unde: q_e este capacitatea maximă de adsorbție (mg/g); k_L este constanta Langmuir (L/g); K_F este constanta Freundlich; 1/n este factorul de eterogenitate; A_T este constanta izotermei Temkin (L/g); b_T este constanta izotermă Temkin; B este constanta legată de căldura de adsorbție (J/mol); A_{HJ} și B_{HJ} sunt constante Harkin-Jura, iar n_H și k_H sunt constante izoterme Halsey.

După compararea valorilor coeficienților de regresie (R^2) se poate concluziona că modelul Langmuir de tip 2 a descris cel mai cu succes datele experimentale, ceea ce înseamnă că adsorbția se desfășoară în monostrat.

Adsorbția Cd^{2+} nu se verifică cu modelul Harkin-Jura, care are un R^2 scăzut de 0,7872.

Pe de altă parte, valoarea de 2,58 pentru n calculată din izoterma Freundlich a indicat eficiența bună a adsorbanților pentru adsorbția ionilor de cadmiu.

5.2.2. Modelarea cinetică a procesului de adsorbția a ionilor de Cd^{2+} pe CenNa

Pentru a obține informații cu privire la cinetica procesului de adsorbție, datele experimentale obținute au fost modelate folosind trei modele cinetice: modelul pseudo de ordinul întâi, modelul de ordinul pseudo-al doilea și modelul de difuzie intraparticule.

Modelarea cinetică pentru adsorbția Cd (II) pe Cen–CenNa5 este prezentată în Figurile 5.10–5.12.

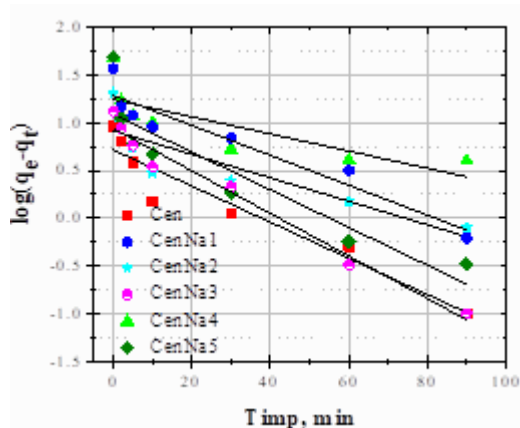


Figura 5.10. Modelului de ordin pseudo întâi

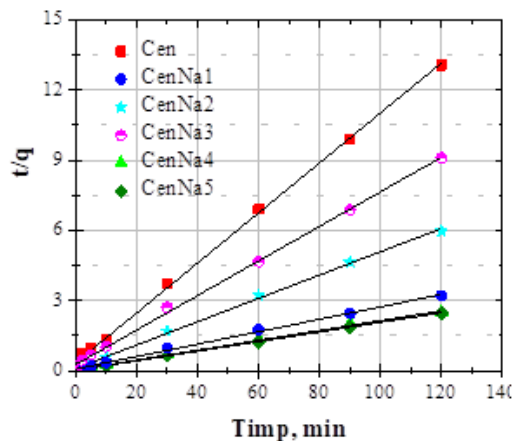


Figura 5.11. Modelului de ordin doi

Parametrii obținuți prin potrivirea datelor experimentale sunt prezentați în Tabelul 6. După cum se arată, adsorbția Cd^{2+} pe adsorbantii studiați a urmat modelul tipic pseudo de ordinul doi. Coeficientul de corelație, R^2 , a depășit 0,99 și a fost mai mare decât valorile celorlalte două modele studiate. Pe de altă parte, adaptarea modelului pseudo de ordinul doi a indicat că chemosorbția este responsabilă pentru adsorbția ionilor de Cd^{2+} pe materialele Cen-CenNa5.

Tabelul 5.3. Parametrii modelelor cinetice.

Adsorbant	Modele cinetice		
	Pseudo I	Pseudo 2	Intra particulă
Cen	$R^2= 0.919$	$R^2= 0.995$ $q_e= 9.18$ $k_2= 0.035$	$R^2= 0.737$
CenNa1	$R^2= 0.914$	$R^2= 0.991$ $q_e= 37.4$ $k_2= 0.009$	$R^2= 0.688$
CenNa 2	$R^2=0.780$	$R^2= 0.998$ $q_e= 20.15$ $k_2= 0.023$	$R^2= 0.637$
CenNa3	$R^2= 0.976$	$R^2= 0.998$ $q_e= 13.18$ $k^2= 0.021$	$R^2= 0.803$
CenNa4	$R^2= 0.632$	$R^2= 0.996$ $q_e= 46.56$ $k_2= 0.019$	$R^2= 0.575$
CenNa5	$R^2=0.831$	$R^2= 0.999$ $q_e= 48.5$ $k_2= 0.028$	$R^2=0.452$

Ținând cont de faptul că modelul de pseudo ordinul doi a arătat cea mai bună potrivire la rezultatele experimentale, modelul a fost liniarizat în patru tipuri diferite, iar valorile obținute sunt prezentate în Tabelul 5.4.

Capacitățile de adsorbție a CenNa au valori cuprinse între 13,18 și 48,5 mg/g, comparabile sau chiar superioare unor adsorbantii scumpi (Wu și colab., 2023).

5.3. MODELAREA MATEMATICĂ PENTRU ADSORBȚIA IONILOR DE Cd^{2+} pe CenAS

5.3.1. Analiza la echilibru

Este evident faptul că concentrația inițială are impact asupra capacității de adsorbție, astfel: la concentrații mici se obțin valori mici ale capacității de adsorbție, iar pe măsură ce concentrația crește,

crește și capacitatea de adsorbție. De exemplu, la o concentrație inițială de Cd^{2+} de 50 mg/L capacitatea de adsorbție este egală cu 4,22 mg/g, în timp ce la o concentrație inițială de Cd^{2+} de 320 mg/L, capacitatea de adsorbție a crescut cu cca. 78%. Rezultatele experimentale la intervalul de concentrație de Cd^{2+} de 50-320 mg/L au fost explicate pe baza modelelor de izoterme de adsorbție Langmuir și Freundlich și parametrii corespunzători au fost obținuți în consecință.

Reprezentarea grafică $C_e/q - C_e$ (Langmuir) și $\ln q_e - \ln C_e$ (Freundlich) permite determinarea coeficienților (Figura 5.13 și Figura 5.14), parametri prezentați în tabel 5.5.

Tabel 5.5. Parametri izotermelor Cd^{2+} pe CenAS

Langmuir			Freundlich		
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$			$\log q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \log q_e + \log K_F$		
q_{max}	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
28.09	0.0110	0.9956	6.23	0.2101	0.9806

unde: q_{max} capacitatea maximă de adsorbție (mg/g); K_L constanta Langmuir (L/g); K_F constanta Freundlich; $1/n$ factor eterogen; q_e cantitatea adsorbită la echilibru (mg/g); C_e concentrația la echilibru (mg/L).

Conform valorii coeficientului de regresie R^2 a izotermelor Langmuir (0,9956) și Freundlich (0,9806), se poate evidenția că modelul Langmuir este potrivit pentru descrierea procesului de adsorbție a Cd^{2+} pe CenAS. CenAS are o capacitate mare de adsorbție, pentru ionii de cadmiu de 28,09 mg/g, comparabilă cu a altor materiale raportate în literatură (Azaryouh și colab., 2023).

5.3.2. Modelarea cinetică

Este foarte frecvent în literatura de specialitate ca adsorbția să aibă loc în două etape: (a) etapa inițială care include adsorbția rapidă în primele minute de la începutul procesului de adsorbție și (b) etapa finală care include adsorbția lentă.

Capacitatea de adsorbție a fost investigată în funcție de timpul de contact la concentrația inițială de Cd^{2+} de 70 mg/L, pH 5,0 și doza de adsorbant de 8 g/L. Cinetica de adsorbție a Cd^{2+} a fost realizată prin retragerea și analizarea probelor până când capacitățile de adsorbție s-au apropiat.

Capacitatea de adsorbție a crescut rapid de la 4,09 la 5,2 mg/g pe măsură ce timpul de contact a crescut de la 5 la 60 min. Prin creșterea timpului de contact la 120 min. se obține un platou. Acest fapt ar putea fi explicat astfel: creșterea timpului de contact determină umplerea porilor.

S-ar putea concluziona că un timp de contact de 60 min ar putea fi considerat suficient pentru o adsorbție de 60% în condițiile experimentale.

Pentru a descrie procesul cinetic de adsorbție a Cd^{2+} pe material, au fost dezvoltate trei modele cinetice, modelul pseudo-ordinul întâi, modelul pseudo-ordinul doi și modelul de difuzie intraparticulă, Figurile 5.16-5.18, respectiv Tabelul 5.6.

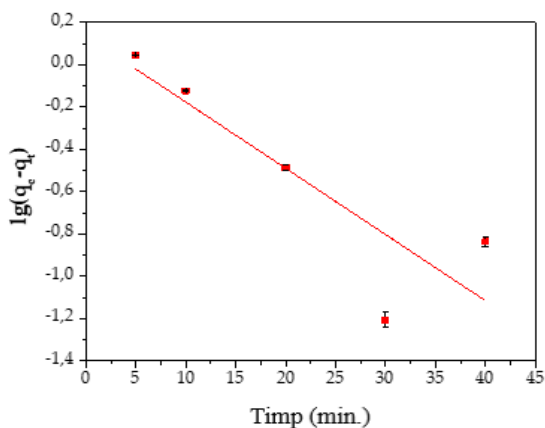


Figura 5.16. Cinetică ordin pseudo-întâi

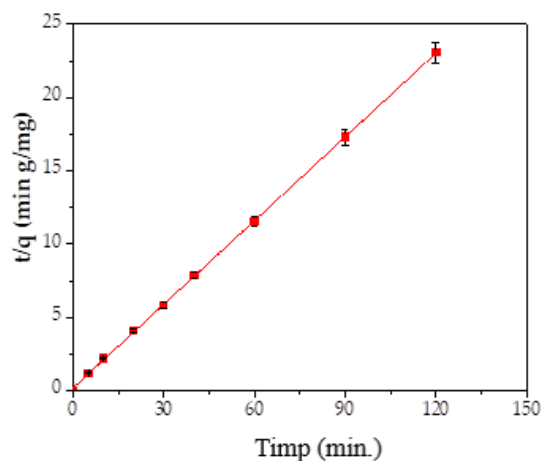


Figura 5.17. Cinetică ordin pseudo-doi

Pentru acest studiu, modelul de ordin pseudo-doi descrie adsorbția Cd^{2+} pe adsorbant, cu o regresie a coeficientului, R^2 , de 0,9999. Valoarea experimentală de 5,2 mg/g este în acord cu valoarea de 5,28 mg/g calculată din pseudo-modelul de secundă și constanta are o valoare de 0,1308 g/mg.min.

Tabel 5.6. Parametri cinetici Cd^{2+} pe CenAS

Model cinetic	Parametri	Valori
Pseudo-întâi	k_1 , 1/min	0.071
	R^2	0.763
Pseudo-doi	$q_{e \text{ cal}}$, mg/g	28.28
	k_2 , g/mg·min	0.1308
	R^2	0.9999
Difuzie intraparticulă	k_t , mg/g·min ^{0.5}	0.114
	R^2	0.693

Procesul de adsorbție a Cu^{2+} pe Cen și pe CenNa este descris de modelul de ordin pseudo-doi.

Tot un model cinetic de ordin pseudo-doi se verifică și pentru reținerea ionilor de metale grele pe cenuși modificate cu acid sulfuric.

Pe CenNa analiza la echilibru a fost analizată pe baza izotermelor Langmuir (patru tipuri de liniarizare), Freundlich, Temkin, Harkin-Jura și Halsey, verificând și alte izoterme decât cele mai cunoscute: Langmuir și Freundlich.

După compararea valorilor coeficienților de regresie se poate concluziona că pentru reținerea ionilor de cadmiu pe CenNa modelul Langmuir de tip 2 a descris cel mai cu succes datele experimentale, ceea ce înseamnă că adsorbția se desfășoară în monostrat.

Cenușile modificate prin atac alcalin prezintă capacități de adsorbție de peste 27 mg/g pentru reținerea ionilor de Cu^{2+} (pe CenNa5) și de peste 48 mg/g pentru Cd^{2+} , ceea ce înseamnă că sunt mai eficiente pentru reținerea ionilor de cadmiu, un aspect benefic dacă ținem seama de toxicitatea cadmiului.

Adsorbantii de tip CenAS au o capacitate mare de adsorbție, pentru ionii de cadmiu, de exemplu pentru CenAS1 s-a obținut o capacitate de adsorbție de 28,09 mg/g.

CAPITOLUL 6. OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBȚIE A Cu^{2+} PE CenNa

Pentru a obține condițiile optime de desfășurare a procesului de adsorbție a fost utilizată metoda Taguchi. Această metodă este folosită pentru a optimiza diverse procese dintr-o arie largă de domenii, fiind capabilă să găsească o configurație de proiectare optimizată pentru condiții multifactoriale (Lunagariya și colab., 2022). Spre deosebire de alte metode de optimizare, abordarea de ierarhizare a factorilor controlabili care influențează procesul analizat permite o mai bună vizualizare a condițiilor optime și necesită mult mai puține date experimentale (Abbasi și colab., 2020). Avantajele majore ale metodei Taguchi sunt: menținerea costului experimental la un nivel minim deoarece se realizează un număr mic de încercări, reducerea timpului studiilor experimentale și stabilirea celui mai eficient parametru care influențează procesul (Fernández-López și colab., 2018, Korake și Jadhao, 2020; Razmi și colab., 2018).

Metoda Taguchi se bazează pe realizarea unei matrici ortogonale care distribuie variabilele într-un mod echilibrat iar rezultatele experimentale sunt convertite într-un raport semnal-zgomot (S/N), care descrie nivelul de dispersie și gradul de optimizare, în raport cu valoarea dorită. Termenul „semnal” reprezintă valoarea dorită (medie) pentru caracteristica de ieșire în timp ce termenul „zgomot” reprezintă valoarea nedorită (deviația standard) (Fernández-López și colab., 2018, Madan și Wasewar, 2017).

În acest caz, metoda Taguchi folosește o matrice ortogonală L_{27} , ceea ce reduce numărul de experimente la 27 (Mosoarca și colab., 2021).

Scopul studiilor de optimizare a fost de a maximiza eficiența procesului de adsorbție. Pentru prelucrarea datelor experimentale a fost luată în considerare opțiunea de calcul „larger is the better (mai mare este cu atât mai bună)” (ec. 6.1) pentru determinarea raportului semnal-zgomot (S/N).

$$\frac{S}{N} = -\log_{10} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{y_i} \right)^2 \right] \quad (6.1)$$

unde: n este numărul de repetări în aceleași condiții experimentale și y_i este răspunsul experimental.

Pentru a evalua rezultatele obținute prin metoda Taguchi și pentru a determina contribuția procentuală a fiecărui factor asupra eficienței adsorbției a fost utilizată analiza varianței ANOVA (General Model Linear). Toate calculele matematice necesare metodei Taguchi și analizei ANOVA au fost efectuate utilizând soft-ul Minitab 19.

Pentru a optimiza procesul de adsorbție al poluantului fost utilizat un design experimental mixt Taguchi (L₁₈). A fost studiat efectul a cinci factori controlabili asupra eficienței de adsorbție: tipul adsorbantului la 6 nivele, iar pentru: valoarea pH-lui astfel încât să nu aibă loc și precipitarea chimică, doză de adsorbant, concentrație inițială în poluant și timp de contact s-au considerat trei nivele. Pentru un design factorial complet clasic ar fi fost necesare 486 (6×3⁴) de experimente. În tabelul 6.1 sunt prezentați factorii controlabili și nivelele lor utilizate în realizarea designului mixt Taguchi.

Tabel 6.1. Factorii controlabili și nivelele lor utilizate în realizarea designului mixt Taguchi

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5	Nivel 6
Adsorbant	Cen	CenNa1	CenNa2	CenNa3	CenNa4	CenNa5
pH	2	4	5			
Concentrație inițială (mg/L)	300	500	700			
Doză adsorbant	1:100	1:50	1:25			
Timp (min)	5	60	120			

Conform designului Taguchi utilizat, au fost efectuate 18 experimente diferite folosind matricea ortogonală L₁₈ și s-au determinat valorile eficienței adsorbției și rapoartele semnal-zgomot (S/N) corespunzătoare fiecărei iterații (Tabelul 6.2).

Tabel 6.2. Rezultatele experimentale obținute pentru eficiența de îndepărtare a poluantului folosind matricea ortogonală Taguchi L₁₈

It erație	Adsor bant	pH	Concen trație inițială	Doz a	T imp	Ef iciență	Raport semnal-zgomot
1	Cen	2	300	1:100	5	0.5	-6.02
2	Cen	4	500	1:50	60	6.86	16.72
3	Cen	5	700	1:25	120	61.06	35.71
4	CenNa1	2	300	1:50	60	0.5	-6.02
5	CenNa1	4	500	1:25	120	65.15	36.27
6	CenNa1	5	700	1:100	5	14.4	23.16
7	CenNa2	2	500	1:100	120	6.29	15.97
8	CenNa2	4	700	1:50	5	20.63	26.29
9	CenNa2	5	300	1:25	60	85.21	38.60
10	CenNa3	2	700	1:25	60	8.28	18.36
11	CenNa3	4	300	1:100	120	95.52	39.60
12	CenNa3	5	500	1:50	5	68.43	36.70
13	CenNa4	2	500	1:25	5	22.86	27.18
14	CenNa4	4	700	1:100	60	95.52	39.60
15	CenNa4	5	300	1:50	120	96.92	39.72
16	CenNa5	2	700	1:50	120	68.95	36.77
17	CenNa5	4	300	1:25	5	96.85	39.72
18	CenNa5	5	500	1:100	60	91.72	39.24

Tabelul 6.3 prezintă raportul semnal/zgomot pentru fiecare factor controlabil alături de valorile delta (diferențele dintre cele mai mari și cele mai mici valori medii de răspuns pentru fiecare factor). Nivelul de ierarhizare al rapoartelor semnal/zgomot (S/N) stabilit pe baza valorilor delta sunt redade, de asemenea, în Tabelul 6.3. Variațiile rapoartelor S/N pentru fiecare factor controlabil în procesul de adsorbție al poluantului sunt ilustrate în Figura 6.1. Analizând datele prezentate se poate constata că factorul care influențează cel mai mult procesul de adsorbție este tipul de material adsorbant utilizat, urmat de pH soluției, timpul de contact, doza de adsorbant și concentrația inițială a poluantului.

Condițiile optime pentru a obține cea mai mare eficiență de adsorbție corespund valorilor celor mai mari ale raportului semnal-zgomot pentru fiecare factor controlabil. Aceste valori sunt marcate în Tabelul 6.3 cu asterisc * și bold.

Tabel 6.3. Tabel de răspuns pentru raportul semnal/zgomot S/N (opțiunea “larger is better”)

Nivel	Adsorbant	pH	Concentrație inițială	Doza	Timp
1	15.47	14.37	29.98*	25.26	24.51
2	17.81	33.04	28.69	25.03	24.42
3	26.96	35.53*	24.27	32.64*	34.01*
4	31.56				
5	35.50				
6	38.58*				
Delta	23.11	19.15	3.71	6.61	8.59
Nivel ierarhizare	1	2	5	4	3

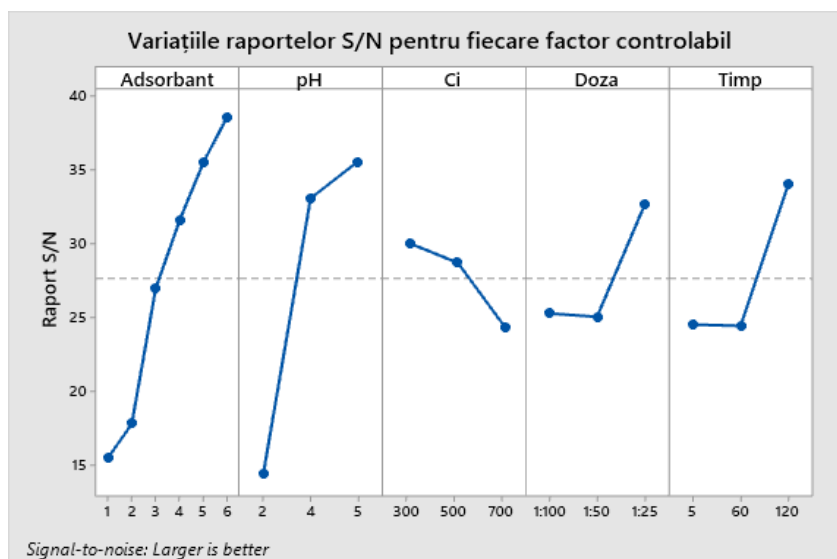


Figura 6.1. Variațiile rapoartelor S/N pentru fiecare factor controlabil în procesul de adsorbție

Corelând datele din Tabelul 6.3 cu cele din Tabelul 6.1 rezultă condițiile optime ale procesului de adsorbție: adsorbant CenNa5, pH=5, concentrație inițială a poluantului 300 (mg/L), doza de adsorbant 1:25 și timpul de contact de 120 minute.

Pentru a valida datele de optimizare obținute prin metoda Taguchi am apelat la ANOVA (Çelebican și colab., 2020, Jawad și colab., 2022). Rezultatele analizei ANOVA confirmă rezultatele obținute prin metoda Taguchi, indicând aceeași ordine de influență a factorilor controlabili asupra procesului de adsorbție. Contribuția procentuală a fiecărui factor controlabil asupra eficienței de reținere a poluantului, stabilită prin analiza varianței ANOVA, este prezentată în Figura 6.2.

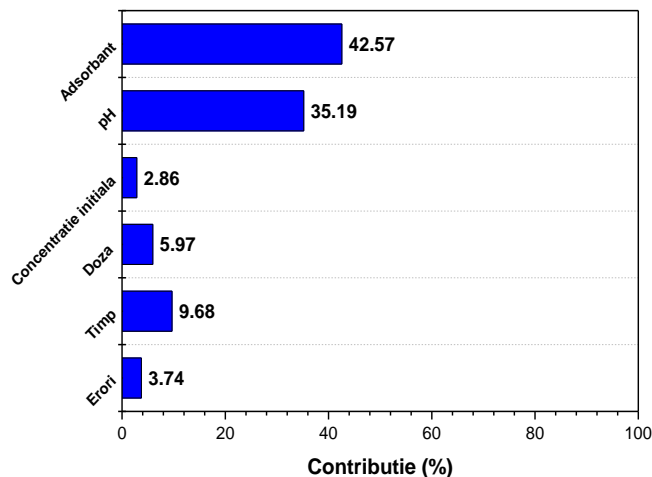


Figura 6.2. Contribuția procentuală a fiecărui factor controlabil asupra eficienței de îndepărtare a poluantului calculată utilizând analiza varianței ANOVA (General Model Linear)

Pentru a stabili acuratețea rezultatelor furnizate de metoda Taguchi s-au corelat valorile prezise ale eficienței de reținere a poluantului și cele determinate experimental (Figura 6.3). S-a constatat o bună corelație între valori, valoarea coeficientului R^2 fiind foarte bună (0,981), ceea ce indică o bună acuratețe a predicției metodei de optimizare.

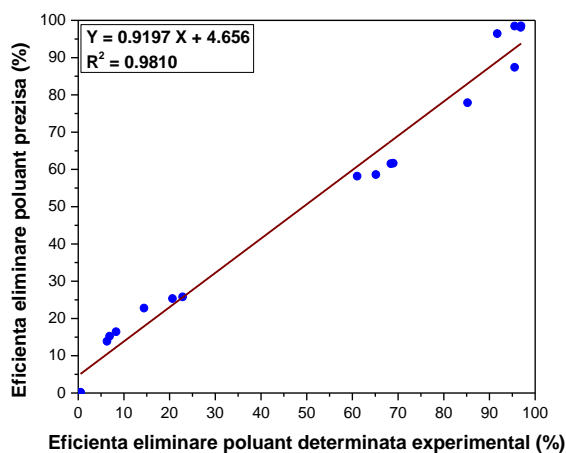
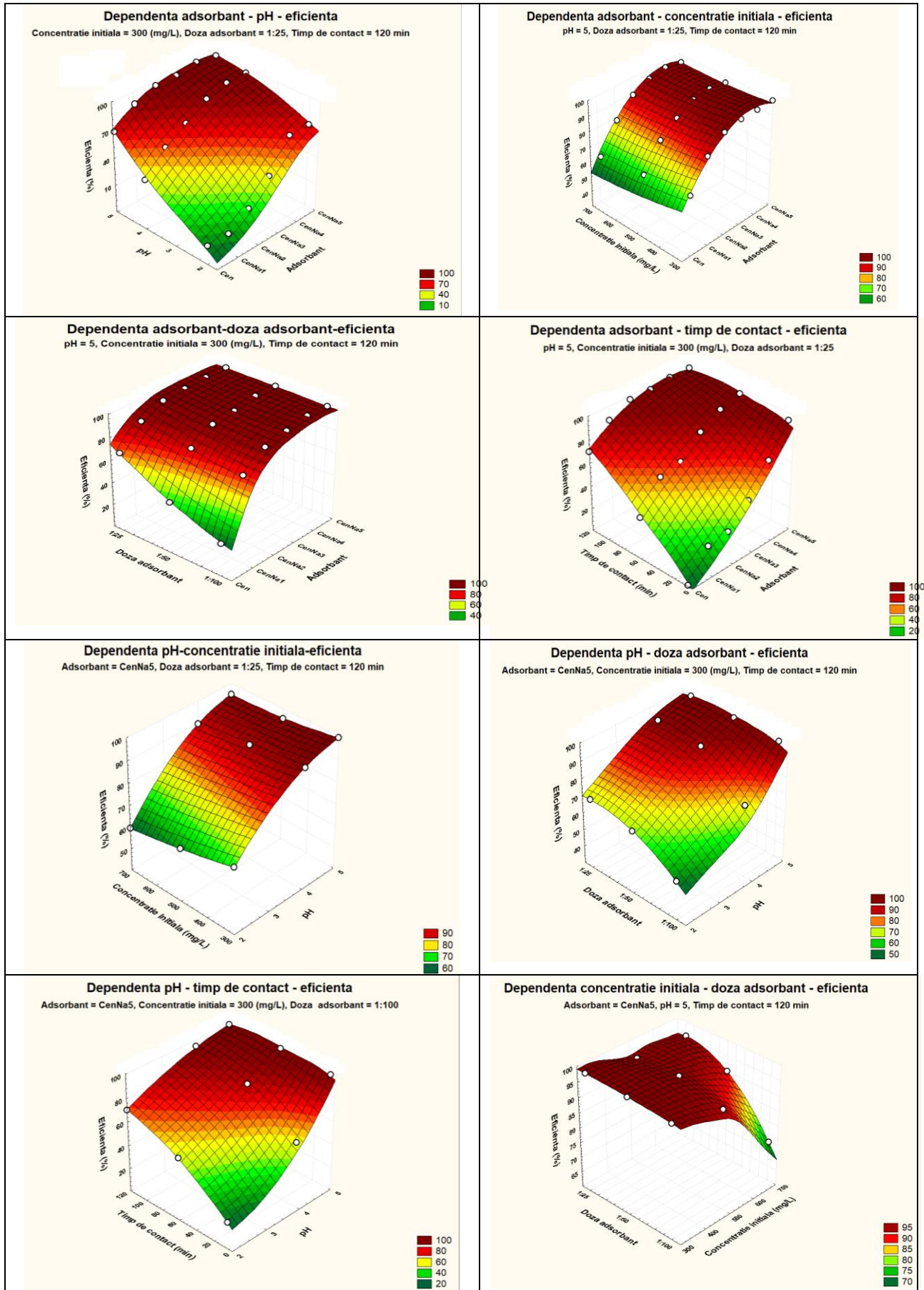
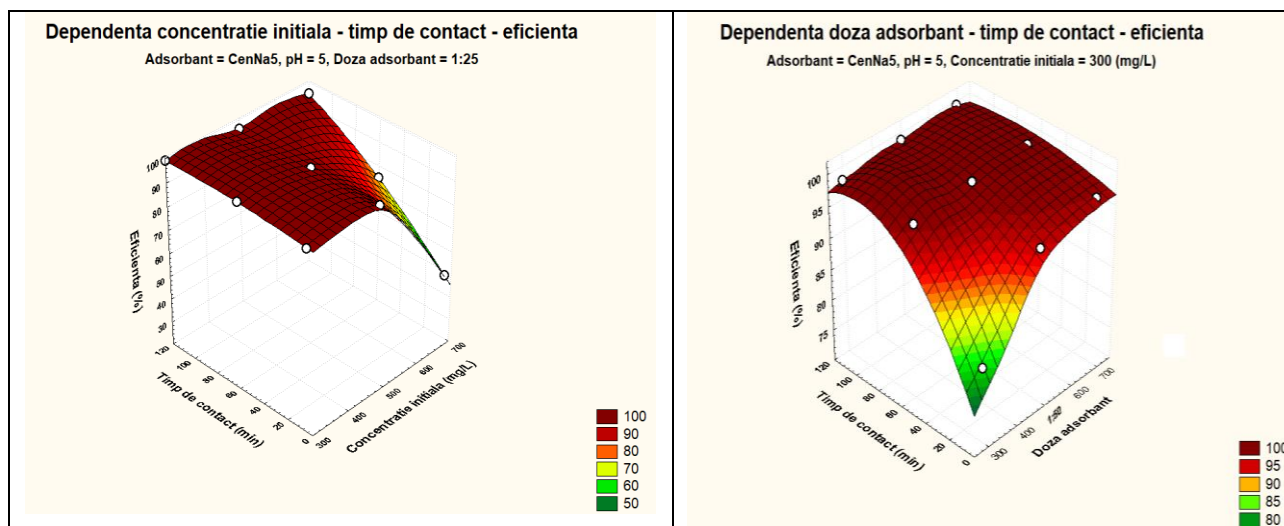


Figura 6.3. Corelația dintre valorile prezise ale eficienței de eliminare a poluantului și cele determinate experimental

Pentru a vizualiza cât mai bine influența factorilor controlabili asupra eficienței adsorbției, dependențele între principalii factori care influențează procesul de adsorbție și eficiența procesului (în condițiile optime stabilite prin metoda Taguchi) au fost reprezentate grafic cu ajutorul softului STATISTICA 7 utilizând opțiunea de fitare “the distance-weighted least squares” (metoda celor mai mici pătrate ponderate în funcție de distanță). Reprezentările grafice obținute sunt următoarele: Cea mai mică eficiență se obține la pH 2, iar pe măsura creșterii pH-ului aceasta crește. Eficiențe de 100% se obțin la pH 5 utilizând ca adsorbant CenNa4 și CenNa5. Prin creșterea concentrației soluției inițiale de la 300 mg/L la 700 mg/L chiar la pH 5 eficiența adsorbției scade, ceea ce se poate explica prin saturarea centrilor de adsorbție, în cazul unui mecanism bazat pe adsorbția pe suprafață.





În condiții optime, doza de adsorbant influențează pozitiv procesul de adsorbție. Astfel la rapoarte s:L de 1:25 se obțin eficacități de adsorbție de peste 70%, chiar în condițiile utilizării cenușii nemodificate

Timpul de adsorbție influențează eficiența adsorbției. Operarea la timpi optimi de adsorbție aduce economii însemnate de timp și energie. Pentru cenușa nemodificată și pentru CenNa1 timpul de contact pentru o eficiență peste 90% poate să ajungă până la 120 min., în timp ce aceleași eficiențe se obțin la timpi foarte mici, chiar 5-10 min., în cazul cenușilor modificate prin activare directă (CenNa4 și CenNa5). Așa cum s-a observat din datele de optimizare cele mai mari valori ale eficienței de adsorbție s-au obținut pentru CenNa5, de aceea influența fiecărui parametru a fost analizată pentru acest adsorbant. Totuși se poate constata că diferențele comparativ cu CenNa4 nu sunt semnificative, deci rezultatele pot fi extrapolate și la CenNa4.

pH 5 și concentrații inițiale de 300 mg/L determină obținerea unor eficiențe de adsorbție de peste 95%. Faptul că pH-ul la care se obține cele mai mari eficiențe este mai apropiat de pH-ul neutru este benefic, pe de o parte cenușile modificate sunt ușor bazice (modificarea realizându-se cu NaOH), pe de altă parte în stațiile de tratare se practică neutralizarea apelor (amestecarea apelor acide cu cele bazice), deci pH-ul apelor industriale, fără a fi necesară ajustarea este apropiat de valorile optime rezultate în cadrul cercetărilor experimentale. Pentru CenNa5 cele mai mici eficiențe la pH 5 și concentrații inițiale de 300 mg/L au valori de peste 80% chiar la timpi de adsorbție de 10 min.

CAPITOLUL 7. CONCLUZII GENERALE

Tematica abordată în cadrul tezei de doctorat este de actualitate și este importantă atât din punctul de vedere al valorificării unui deșeu industrial (cenușa de termocentrală), cât și al reținerii unor ioni de metale din apele industriale.

Toate obiectivele tezei au fost realizate:

- Obținerea unor materiale pe bază de Cen în condiții prietenoase cu mediu;
- Caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute;
- Testarea materialelor ca adsorbanti pentru ioni de cupru, cadmiu și plumb;
- Modelarea matematică a procesului de adsorbție, atât prin metode clasice, cât și cu modele mult mai apropiate de fenomenologia adsorbției;
- Optimizarea condițiilor de sinteză și adsorbție.

Pe baza rezultatelor obținute se poate afirma că obținerea adsorbantilor pe bază de cenușă reprezintă una din cele mai avansate aplicații, adsorbantii studiați fiind prietenoși cu mediu, prezintă capacitățile de adsorbție ridicate, peste 95%, se regenerează ușor și nu prezintă toxicitate după utilizare.

Literatura de specialitate recomandă ca metodă eficientă de modificare tratamentul hidrotermal. Rezultatele obținute demonstrează că este posibilă modificarea cu succes și la temperaturi reduse (temperatura camerei, doar ca trebuie mărit timpul de contact).

Cenușa și materialele pe bază de cenușă au fost caracterizate prin metode specifice, rezultatele obținute confirmând modificarea cenușii prin metodele propuse.

Concluzii privind caracterizarea materialelor adsorbante

Rezultatele analizelor SEM au demonstrat că cenușile utilizate în prezentul studiu au consistență fină, forma sferică, cu diametru într-un spectru strâns, morfologia Cen modificate depinzând de agentul de modificare și de metoda și condițiile de modificare:

- ✓ cristale alungite au fost obținute pentru CenNa1;
- ✓ tratamentul cu NaOH/ultrasunete conduce la particule de formă aciculară, distribuite uniform, însă nu este recomandată creșterea timpului de contact, deoarece se consumă energie fără modificări morfologice semnificative;

- ✓ indiferent de tipul de cenușă – Cen1 (clasa F) sau Cen2 (clasa C) – modificarea are loc cu succes, materialele obținute având caracteristicilor adsorbantilor;

Suprafață specifică BET cea mai mică a fost obținută pentru Cen1 ($S_{BET} = 7 \text{ m}^2/\text{g}$), suprafețele specifice ale Cen modificate fiind de 2 până la 12 ori mai mari.

Analiza chimică EDS a demonstrat prezența: Si, Fe, Al, Ca, Na, Mg, etc. În funcție de proveniență (Cen1 sau Cen2) există Ti, Co, Ni sau Cu. În Cen modificate s-au regăsit aceiași componenți ca în materialele de bază, însă în alte cantități, iar conținutul în sodiu crescut demonstrează modificarea.

Analizele FT-IR și XRD demonstrează existența pentru Cen a formelor cristaline: cuarț, caolin, mulit, muscovit, fază necristalizată, iar pentru CenNa s-a găsit prezența produșilor de reacție Na-Y, sodalit, faujasit (Fau), etc.

Din analiza termogravimetrică s-a observat că Cen1 are un conținut ridicat de C, iar în Cen modificate apar și pierderi datorată deshidratării compușilor nou formați.

Analiza SEM a CenAS a demonstrat că materialele obținute conțin compușii de cristalizare care acoperă particulele sferice netransformate și umplu spațiu dintre acestea, analiza EDS confirmând că particulele nou formate sunt de natură sulfatică, ca rezultat a reacțiilor chimice cu oxizii din cenușă.

Rezultatele analizei XRD a CenAS au arătat preponderent prezența cuarțului, mullitul și hematitul, dar și existența unor faze noi, în principal picul corespunzător sulfatului de aluminiu, confirmând succesul modificării cenușii. Suprafața specifică a CenAS1 este de 1,42 ori mai mare decât a Cen.

Toate modificările fizice și chimice ale CenAS sunt esențiale în procesul activării Cen cu acid sulfuric, în vederea obținerii unor adsorbanti eficienți.

Analiza SEM pentru CenV a permis observația că particulele nou formate cresc pe suprafața particulelor sferice de cenușă, ceea ce determină creșterea suprafeței adsorbantului. Tipul cenușii și condițiile de modificare influențează morfologia CenV. Analizele FTIR și XRD au arătat că probele de CenV conțin: hematit, cuarț, caolin, illit, rutil, montmorilonit, carbon, dar și $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sau chiar CaCO_3 care poate să apară datorită carbonatării.

Concluzii privind studiile de adsorbție

Alegerea ionilor a fost justificată de potențialul toxic ridicat și de reducerea limitelor maxime admisibile pentru ionii de cadmiu.

În vederea stabilirii condițiilor experimentale pentru desfășurarea procesului de reținere a fost studiată influența tuturor parametrilor care influențează adsorbția. Studiul influenței fiecărui parametru experimental (doza, pH, timpul de contact, concentrația inițială) s-a realizat pentru fiecare adsorbant.

Cantitatea de ioni reținuți crește cu pH-ul și concentrația inițială a soluției.

Capacitatea ridicată de adsorbție a Cen modificate poate fi atribuită suprafeței specifice S_{BET} mari. Comparativ cu Cen modificate prin AD materialele obținute prin tratament cu ultrasunete au prezentat o capacitate de adsorbție mai mică.

Procentul de reținere a Cu(II) crește cu creșterea pH-ului soluției inițiale, cu creșterea dozei de adsorbant și cu scăderea concentrației ionilor de cupru.

Cele mai bune rezultate pentru reținerea ionilor de cupru au fost obținute la $\text{pH} = 5.0$, cu o doză de adsorbant de 1:25 și concentrații inițiale de 300 mg Cu/L.

Reținerea ionilor de cupru este rapidă în prima perioadă de contact între faze, astfel peste 80% dintre ionii de cupru sunt reținuți în primele 20 de minute;

Cel mai mare grad de reținere a ionilor de plumb s-a obținut pentru valori ale pH-ului ce depășesc valoarea 9. În cazul pH-ului 9 s-au obținut grade de reținere de peste 97%.

Studiul procesului de reținere a ionilor de plumb pe CenV indică un grad de reținere de 83% la 10 minute, care crește la 98% la 90 minute.

În prezența ionilor de plumb sodiu nu se mai solubilizează, în timp ce concentrația ionilor de calciu din soluție este mult mai mare, ceea ce indică un mecanism de schimb ionic.

Cen și CenV sunt adsorbantii eficienți pentru reținerea ionilor de plumb din soluții, cu o capacitate de adsorbție ce atinge valori de peste 20 mg/g și un grad de reținere de peste 97%.

Studiile de desorbție au relevat că pentru 4 cicluri de adsorbție - desorbție, eficiența de adsorbție scade pentru CenNa5 de la 99,25% la 71,23%. Grade de adsorbție de peste 70% s-au obținut pentru CenNa3, CenNa4 și CenNa5. Pentru Cen după 4 cicluri gradul de reținere scade sub 40%.

Prin utilizarea deșeurilor din termocentrale sau a unor adsorbantii obținuți prin modificarea acestuia, se generează efecte pozitive atât cu privire la valorificarea unui deșeu, existent din abundență, cât și pentru adsorbția eficientă a unor ioni metalici.

Concluzii privind modelarea procesului de adsorbție

Datele de echilibru au fost analizate în termeni de izoterme Langmuir (patru tipuri de liniarizare), Freundlich Temkin, Harkin-Jura și Halsey.

Izotermele de adsorbție au arătat că adsorbția ionilor de metale grele din soluții pe Cen, este descrisă de izoterma Freundlich, iar pentru Cen modificate se verifică izoterma Langmuir.

Valorile obținute pentru constantele Langmuir reflectă natura chimică a procesului și indică o capacitate maximă de adsorbție a ionilor de cupru de peste 48 mg/g pe adsorbantul CenNa5.

În ceea ce privește adsorbantii de tip CenAS, pe baza valorii coeficientului de regresie R^2 se poate concluziona că izotermele Langmuir ($R^2 = 0,9956$) descriu procesul de adsorbție a Cd^{2+} pe CenAS, CenAS au o capacitate de adsorbție, pentru ionii de cadmiu de peste 28 mg/g, ceea ce le recomandă ca adsorbantii eficienți.

În ceea ce privește cinetica proceselor de adsorbție, pentru toate materiale studiate s-a verificat o cinetică de ordinul pseudo-doi.

Pe baza datelor obținute prin modelare matematică se poate concluziona că cele mai bune capacități de adsorbție au fost obținute pentru CenNa5, de 27,89 mg/g pentru Cu^{2+} și de 48,5 mg/g pentru Cd^{2+} , un aspect benefic dacă ținem seama de toxicitatea mai mare a cadmiului, capacități peste 28 mg/g obținându-se și pentru CenAS.

Concluzii privind optimizarea procesului. Pentru a obține condițiile optime de desfășurare a procesului de adsorbție a fost utilizată metoda Taguchi. Avantajele majore ale metodei Taguchi sunt: un număr mic de încercări, reducerea timpului studiilor experimentale și stabilirea celui mai eficient parametru care influențează procesul.

Scopul studiilor de optimizare a fost de a maximiza eficiența procesului de adsorbție.

Pentru a evalua rezultatele obținute prin metoda Taguchi și pentru a determina contribuția procentuală a fiecărui factor asupra eficienței adsorbției a fost utilizată analiza varianței ANOVA (General Model Linear). Toate calculele matematice necesare metodei Taguchi și analizei ANOVA au fost efectuate utilizând soft-ul Minitab 19. Pentru a optimiza procesul de adsorbție al poluantului fost utilizat un design experimental mixt Taguchi (L_{18}). A fost studiat efectul a cinci factori asupra eficienței de adsorbție: tipul adsorbantului la 6 nivele, iar pentru: valoarea pH-ului astfel încât să nu aibă loc și precipitarea chimică, doză de adsorbant, concentrație inițială în poluant și timp de contact s-au considerat trei nivele. Pentru un design factorial complet clasic ar fi fost necesare 486 (6×3^4) de experimente.

Conform designului Taguchi utilizat, au fost efectuate 18 experimente diferite folosind matricea ortogonală L_{18} și s-au determinat valorile eficienței adsorbției și rapoartele semnal-zgomot (S/N) corespunzătoare fiecărei iterații.

Analizând datele prezentate se poate constata că factorul care influențează cel mai mult procesul de adsorbție este tipul de material adsorbant utilizat, urmat de pH soluției, timpul de contact, doza de adsorbant și concentrația inițială a poluantului.

condițiile optime ale procesului de adsorbție: adsorbant CenNa5, pH=5, concentrație inițială a poluantului 300 (mg/L), doza de adsorbant 1:25 și timpul de contact de 120 minute.

Pentru a valida datele de optimizare obținute prin metoda Taguchi am apelat la ANOVA:

Rezultatele analizei ANOVA confirmă rezultatele obținute prin metoda Taguchi, indicând aceeași ordine de influență a factorilor controlabili asupra procesului de adsorbție.

Pentru a stabili acuratețea rezultatelor furnizate de metoda Taguchi s-au corelat valorile prezise ale eficienței de reținere a poluantului și cele determinate experimental. S-a constatat o bună corelație între valori, valoarea coeficientului de regresie liniară R^2 fiind foarte bună (0,981), ceea ce indică o bună acuratețe a predicției metodei de optimizare.

Influențele factorilor controlabili asupra eficienței adsorbției, dependențele între principalii factori care influențează procesul de adsorbție și eficiența procesului (în condițiile optime stabilite prin metoda Taguchi) au fost reprezentate grafic cu ajutorul softului STATISTICA 7 utilizând opțiunea de fitare “the distance-weighted least squares” (metoda celor mai mici pătrate ponderate în funcție de distanță).

Studiul de optimizare a demonstrat că cea mai mică eficiență se obține la pH 2, iar pe măsura creșterii pH-ului eficiența crește. Eficiențe de peste 99% se obțin la pH 5 utilizând ca adsorbant cenușile modificate prin metoda activării directe (CenNa4 și CenNa5).

Prin creșterea concentrației soluției inițiale de la 300 mg/L la 700 mg/L chiar la pH 5 eficiența adsorbției scade, ceea ce se poate explica prin saturarea centrilor de adsorbție, în cazul unui mecanism bazat pe adsorbția pe suprafață.

În condiții optime, doza de adsorbant influențează pozitiv procesul de adsorbție. Astfel la rapoarte s:L de 1:25 se obțin eficacități de adsorbție peste 70%, chiar în condițiile utilizării cenușii nemodificate.

Operarea la timpi optimi de adsorbție aduce economii însemnate de timp și energie. Pentru Cen și CenNa1 timpul de contact pentru o eficiență peste 90% poate să ajungă până la 120 min., în timp ce aceleași eficiente se obțin la timpi foarte mici, chiar 5-10 min. În cazul cenușilor modificate prin activare directă (CenNa4 și CenNa5).

Cele mai mari valori ale eficienței de adsorbție s-au obținut pentru CenNa5, de aceea influența fiecărui parametru a fost analizată pentru acest adsorbant. Totuși se poate constata că diferențele comparativ cu CenNa4 nu sunt semnificative, deci rezultatele pot fi extrapolate și la CenNa4. pH 5 și concentrații inițiale de 300 mg/L determină obținerea unor eficiențe de adsorbție de peste 95%. Faptul că pH-ul la care se obține cele mai mari eficiențe este mai apropiat de pH-ul neutru este benefic, pe de o parte cenușile modificate sunt ușor bazice (modificarea realizându-se cu NaOH). pH-ul natural al apelor poluate este apropiat de valorile optime, ceea ce indică economii însemnate de reactivi.

Pentru CenNa5 cele mai mici eficiențe la pH 5 și concentrații inițiale de 300 mg/L au valori de peste 80% chiar la timpi de adsorbție de 10 min.

Adsorbantii care conțin ioni de metale grele pot fi ușor regenerați, după care datorită părții minerale preponderente pot fi utilizați în industria cimentului, obținerea unor materiale ceramice vitroase sau pentru obținerea unor geopolimeri, aceste aspecte urmând a fi studiate în perspectivă.

Programul experimental elaborat în cadrul tezei de doctorat a permis obținerea de rezultate cu caracter cert de noutate, atât în ceea ce privește îndepărtarea metalelor grele pe materiale prietenoase cu mediu, obținute prin valorificarea unui deșeu industrial, cât și din punctul de vedere al modelării și optimizării proceselor de adsorbție.

NOUTATEA ȘI ORIGINALITATEA rezultatelor obținute în teza de doctorat constau în:

- obținerea de cunoștințe noi cu privire la proprietățile de adsorbție ale unor clase de materiale obținute prin 3 metode distincte de modificare a cenușilor de termocentrală;
- stabilirea unor noi metode de modificare a cenușilor de termocentrală, în scopul creșterii capacității de adsorbție și a utilizării acestora pentru îndepărtarea ionilor de metale grele;
- obținerea adsorbantilor de tip CenNa, CenAS și CenV și testarea capacităților de adsorbție pentru ioni de cupru și cadmiu, rezultatele sunt cu atât mai valoroase cu cât se obțin adsorbantii eficienți la timpi mici de contact și temperaturi scăzute de modificare (adsorbantii prietenoși cu mediu).
- realizarea unor studii comparative privind îndepărtarea ionilor de cupru și cadmiu folosind diferite clase de materiale nepoluante și anume: cenuși modificate alcalin și cu acid sulfuric.
- aspecte noi referitoare la modelarea proceselor de adsorbție în sisteme solid-lichid.
- optimizarea condițiilor de modificare pe baza eficienței adsorbției ionilor de cupru.

Noutatea studiilor este confirmată și de publicarea a 5 lucrări științifice (2 lucrări în reviste cotate ISI, 2 lucrări în ISI Proceeding și 2 lucrări în reviste indexate BDI), precum și 9 participări la manifestări științifice naționale și internaționale (dintre care 5 sunt comunicări).

Bibliografie (selectivă)

Abbasi, F., Yarak, M. T., Farrokhnia, A., Bamdad, M. (2020). Keratin nanoparticles obtained from human hair for removal of crystal violet from aqueous solution: Optimized by Taguchi method. International journal of biological macromolecules, 143, 492-500.

- Açışlı, Ö., Acar, İ., Khataee, A. (2022). Preparation of a surface modified fly ash-based geopolymer for removal of an anionic dye: Parameters and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 295, 133870.
- Alterary, S.S., Marei, N.H. (2021). Fly ash properties, characterization, and applications: A review. *Journal of King Saud University-Science*, 33(6), 101536.
- Arenas, L. T., Simm, C. W., Gushikem, Y., Dias, S. L., Moro, C. C., Costa, T. M., Benvenuti, E. V. (2007). Synthesis of silica xerogels with high surface area using acetic acid as catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 886-890.
- Awual, M. R., Khraisheh, M., Alharthi, N. H., Luqman, M., Islam, A., Karim, M. R., Khaleque, M. A. (2018). Efficient detection and adsorption of cadmium (II) ions using innovative nano-composite materials. *Chemical Engineering Journal*, 343, 118-127.
- Azaryouh, L., Abara, H., Kassab, Z., Ablouh, E. H., Aboulkas, A., El Achaby, M., Draoui, K. (2023). Hybrid carbonaceous adsorbents based on clay and cellulose for cadmium recovery from aqueous solution. *RSC advances*, 13(10), 6954-6965.
- Bai, M., Chai, Y., Chen, A., Yuan, J., Shang, C., Peng, L., Peng, C. (2023). Enhancing cadmium removal efficiency through spinel ferrites modified biochar derived from agricultural waste straw. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109027.
- Buema, G. (2013). Sinteza și caracterizarea de noi materiale pe bază de cenușă cu potențiale aplicații industriale. Teză de doctorat, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași.
- Buema, G., Cimpeanu, S. M., Sutiman, D. M., Bucur, R.D., Rusu, L., Cretescu, I., Ciocinta, R. C., Harja, M., (2013a), Lead removal from aqueous solution by bottom ash, *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 11 (1), 1137-1141.
- Buema, G., Cimpeanu, S. M., Teodorescu, R., Barbuta, M., Sutiman, D. M., Bucur, R. D., Ciocinta, R. C., Harja M. (2013b), Copper removal from aqueous solution by new adsorbents. *AgroLife Scientific Journal*, 2(1), 133-136.
- Buema, G., Harja, M., Lupu, N., Chiriac, H., **Forminte, L.**, Ciobanu, G., Bucur, R. D. (2021). Adsorption performance of modified fly ash for copper ion removal from aqueous solution. *Water*, 13(2), 207.
- Buema, G., Lupu, N., Chiriac, H., Ciobanu, G., Bucur, R. D., Bucur, D., Harja, M. (2021). Performance assessment of five adsorbents based on fly ash for removal of cadmium ions. *Journal of Molecular Liquids*, 333, 115932.
- Buema, G., Lupu, N., Chiriac, H., Herea, D. D., Favier, L., Ciobanu, G., **Forminte (Litu), L.**, Harja, M., (2021b). Fly ash magnetic adsorbent for cadmium ion removal from an aqueous solution, *Journal of Applied Life Sciences and Environment*, Vol. LIV, No. 1,(185) 42-50, doi:10.46909/journalalse-2021-004
- Buema, G., Lupu, N., Chiriac, H., Roman, T., Porcescu, M., Ciobanu, G., Harja, M. (2020). Eco-friendly materials obtained by fly ash sulphuric activation for cadmium ions removal. *Materials*, 13(16), 3584.
- Çelebican, Ö., İnci, İ., Baylan, N. (2020). Modeling and optimization of formic acid adsorption by multiwall carbon nanotube using response surface methodology. *Journal of Molecular Structure*, 1203, 127312.
- Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589.
- Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, M. S., Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review. *Chemosphere*, 135545.
- Choi, J., Cui, M., Lee, Y., Ma, J., Kim, J., Son, Y., Khim, J. (2019). Hybrid reactor based on hydrodynamic cavitation, ozonation, and persulfate oxidation for oxalic acid decomposition during rare-earth extraction processes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 52, 326-335.
- Ciobanu, G., **Litu, L.**, Harja, M. (2017). Power plant wastes capitalization as geopolymeric building materials. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 22). EDP Sciences.
- Coha, M., Farinelli, G., Tiraferri, A., Minella, M., Vione, D. (2021). Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs. *Chemical Engineering Journal*, 414, 128668.
- El-Naggar, M.R., El-Kamash, A.M., El-Dessouky, M.I., Ghonaim, A.K. (2008). Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 963-972.

- Elsagh, A. (2012). Synthesis of silica nanostructures and optimization of their size and morphology by use of changing in synthesis conditions. *E-Journal of Chemistry*, 9(2), 659-668.
- EPA Test Method 1311–TCLP: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf>
- Fernández-López, J.A., Angosto, J.M., Roca, M.J., Miñarro, M.D (2018). Taguchi design-based enhancement of heavy metals bioremoval by agroindustrial waste biomass from artichoke, *Science of The Total Environment*, 653, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.343>
- Forminte (Litu), L.**, Ciobanu, G., Buema, G., Lupu, N., Chiriac, H., Gomez de Castro, C., Harja, M. (2020). New materials synthesized by sulfuric acid attack over power plant fly ash, , *Revista de Chimie*, 71, 7, 48-58, <https://doi.org/10.37358/RC.20.7.8224>
- Harja, M., Barbuta, M., Rusu, L., Munteanu, C., Buema, G., Doniga, E. (2011). Simultaneous removal of astrazone blue and lead onto low cost adsorbents based on power plant ash, *Environmental Engineering and Management Journal*, 10 (3), 341-347.
- Harja, M., Buema, G., Lupu, N., Chiriac, H., Herea, D.D., Ciobanu, G. (2020). Fly ash coated with magnetic materials: Improved adsorbent for Cu(II) removal from wastewater. *Materials*, 14(1), 63.
- Harja, M., Buema, G., Sutiman, D. M., Cretescu, I. (2013a). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using low-cost sorbents obtained from ash. *Chemical Papers*, 67 (5), 497–508.
- Harja, M., Buema, G., Sutiman, D. M., Munteanu, C., Bucur, D. (2012). Low cost adsorbents obtained from ash for copper removal. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29 (12), 1735-1744.
- Harja, M., Ciocinta, R. C., Ondrasek, G., Bucur, D., Dirja, M. (2023). Accumulation of Heavy Metal Ions from Urban Soil in Spontaneous Flora. *Water*, 15(4), 768.
- Harja, M., Kotova, O., Ciobanu, G., **Litu L.** (2017). New adsorbent materials on the base of ash and lime for lead removal, International symposium “The environment and the industry”, SIMI 2017, Proceedings book, Section Sustainable Environmental Technologies, 69-76.
- Hollman, G.G., Steenbruggen, G., Janssen-Jurkovicova, M. (1999). A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel*, 78, 1225-1230.
- Hossain, N., Bhuiyan, M. A., Pramanik, B. K., Nizamuddin, S., Griffin, G. (2020). Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement applications: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 255, 120261.
- Hsu, T. C., Yu, C. C., Yeh, C. M. (2008). Adsorption of Cu²⁺ from water using raw and modified coal fly ashes. *Fuel*, 87(7), 1355-1359.
- IARC, (2023), Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–125, International Agency for Research on Cancer, On line Ia: <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications>.
- Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J. (2005). Synthesis of zeolites from coal fly ash with different silica-alumina composition, *Fuel*, 84, 299-304.
- Jawad, A. H., Rangabhashiyam, S., Abdulhameed, A. S., Syed-Hassan, S. S. A., ALOthman, Z. A., Wilson, L. D. (2022). Process optimization and adsorptive mechanism for reactive blue 19 dye by magnetic crosslinked chitosan/MgO/Fe₃O₄ biocomposite. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(7), 2759-2773.
- Korake, S.R., Jadhao, P.D. 2020. Investigation of Taguchi optimization, equilibrium isotherms, and kinetic modeling for cadmium adsorption onto deposited silt, *Heliyon*, 6, e05755.
- Litu, L.**, Ciobanu, G., Cimpeanu, S., Kotova, O., Ciocinta, R., Bucur, D., Harja, M. (2019), Comparative study between flocculation - coagulation processes in raw/wastewater treatment, Jun 2019, *Agrolife Scientific journal*, 8 (1) , pp.139-145
- Lunagariya, J., Chabhadiya, K., Pathak, P., Mashru, D. (2022). Application of Taguchi method in activated carbon adsorption process of phenol removal from ceramic gasifier wastewater. *Environmental Challenges*, 6, 100450.
- Madan, S.S., Wasewar, K.L. (2017). Optimization for benzeneacetic acid removal from aqueous solution using CaO₂ nanoparticles based on Taguchi method, *Journal of Applied Research and Technology*, 15, 332–339.
- Makgabutlane, B., Nthunya, L. N., Musyoka, N., Dladla, B. S., Nxumalo, E. N., Mhlanga, S. D. (2020). Microwave-assisted synthesis of coal fly ash-based zeolites for removal of ammonium from urine. *RSC advances*, 10(4), 2416-2427.
- Matlob, A. S., Kamarudin, R. A., Jubri, Z., Ramli, Z. (2012). Using the response surface methodology to optimize the extraction of silica and alumina from coal fly ash for the synthesis of zeolite Na-A. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 37, 27-40.

- Mishra, T., Tiwari, S.K. (2006). Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 299–303.
- Mosoarca, G., Vancea, C., Popa, S., Boran, S. (2021). Bathurst Burr (*Xanthium spinosum*) Powder - A New Natural Effective Adsorbent for Crystal Violet Dye Removal from Synthetic Wastewaters, *Materials*, 14, 5861.
- Pang, Y., Zhao, C., Li, Y., Li, Q., Bayongzhong, X., Peng, D., Huang, T. (2022). Cadmium adsorption performance and mechanism from aqueous solution using red mud modified with amorphous MnO₂. *Scientific Reports*, 12(1), 4424.
- Qin, J., Yuan, S., Córdova-Udaeta, M., Oyama, K., Tokoro, C. (2023). Highly Efficient Cd²⁺ Removal Using Tobermorite with pH Self-Adjustment Ability from Aqueous Solution. *Materials*, 16(3), 1314.
- Razmi, B., Ghasemi-Fasaei, R. (2018). Investigation of Taguchi optimization, equilibrium isotherms, and kinetic modeling for phosphorus adsorption onto natural zeolite of clinoptilolite type, *Adsorption Science & Technology*, 36, 1470–1483.
- Roșca, M., Cozma, P., Minut, M., Hlihor, R.M., Betianu, C., Diaconu, M., Gavrilăscu, M. (2021). New evidence of model crop *Brassica napus* L. in soil clean-up: Comparison of tolerance and accumulation of lead and cadmium. *Plants*, 10, 2051.
- Rychlewska, K., Tomaszewicz, M., Radko, T. (2022). Zeolitization of Coal Fly Ashes and Coal Fly Ash Microspheres. *Journal of Ecological Engineering*, 23(11), 109-121.
- Saeed, A. A. H., Harun, N. Y., Nasef, M. M., Al-Fakih, A., Ghaleb, A. A. S., Afolabi, H. K. (2022). Removal of cadmium from aqueous solution by optimized rice husk biochar using response surface methodology. *Ain Shams Engineering Journal*, 13(1), 101516.
- Saleh, T. A., Mustaqeem, M., & Khaled, M. (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100617.
- Saravanan, A., Kumar, P. S., Jeevanantham, S., Karishma, S., Tajsabreen, B., Yaashikaa, P. R., & Reshma, B. (2021). Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*, 280, 130595.
- Shekari, L., Ramizy, A., Omar, K., Hassan, H. A., & Hassan, Z. (2012). High-quality GaN nanowires grown on Si and porous silicon by thermal evaporation. *Applied surface science*, 263, 50-53.
- Sun, B., Ye, G., De Schutter, G. (2022). A review: Reaction mechanism and strength of slag and fly ash-based alkali-activated materials. *Construction and Building Materials*, 326, 126843.
- Wang, H., Zhao, X., Wang, T., Su, L., Zhou, B., Lin, Y. (2022). Determination of Gel Products in Alkali-Activated Fly Ash-Based Composites Incorporating Inorganic Calcium Additives. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022.
- Wu, T., Chen, X., Zhang, H., Zhao, M., Huang, L., Yan, J., Liu, X. (2023). MoS₂-encapsulated nitrogen-doped carbon bowls for highly efficient and selective removal of copper ions from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 304, 122284.
- Yao, Z., Xia, M., Ge, L., Chen, T., Li, H., Ye, Y., & Zheng, H. (2015). Mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites filled with CaCO₃ and shell waste derived bio-fillers. *Fibers and Polymers*, 15, 1278-1287.

Activitatea științifică în cadrul tezei de doctorat

Lucrări publicate în reviste ISI

1. Buema G., Harja M.*, Lupu N., Chiriac H., **Forminte L.**, Ciobanu G., Bucur D.*, Bucur R.D., Adsorption Performance of Modified Fly Ash for Copper Ion Removal from Aqueous Solution, *Water*, 13(2), 207, (2021) <https://doi.org/10.3390/w13020207> - Factor de impact în momentul publicării 3,103, factor actual 3,4
2. **Litu L.**, Ciobanu, G., Cimpeanu C., Kotova O., Ciocinta R., Bucur D., Harja, M, Comparative study between flocculation - coagulation processes in raw/wastewater treatment, *Agrorlife Scientific journal*, 8 (1) , 139-145, (2019) – Factor de impact actual 0,5

Lucrări publicate în ISI Proceeding

3. Ciobanu G., **Litu L.**, Harja M*, *Power plant wastes capitalization as geopolymeric building materials*, E3S Web of Conferences 22, 00031 (2017) DOI: 10.1051/e3sconf/20172200031A5EE017
4. Harja M., Kotova O., Ciobanu G., **Litu L.**, New adsorbent materials on the base of ash and lime for lead removal, International symposium "The environment and the industry", SIMI 2017, Proceedings book, Section Sustainable Environmental Technologies, 69-76, DOI: <http://doi.org/10.21698/simi.2017.0009>, 69-76

Lucrări publicate în reviste BDI

5. **Forminte (Litu) L.**, Ciobanu G., Buema G., Lupu N., Chiriac H., Gomez de Castro C., Harja M.*, New materials synthesized by sulfuric acid attack over power plant fly ash, *Revista de Chimie*, 71, 7, 48-58, (2020) <https://doi.org/10.37358/RC.20.7.8224>, avea factorul de impact 1,799 în momentul publicării, doar că a fost retras după 1 lună și nu mai fost încărcată în WoS
6. Buema G., Lupu N., Chiriac H., Herea D. D., Favier L., Ciobanu G., **Forminte (Litu) L.**, Harja M.*, Fly ash magnetic adsorbent for cadmium ion removal from an aqueous solution, *Journal of Applied Life Sciences and Environment*, LIV, 1 (185), 42-50 (2021), doi:10.46909/journalalse-2021-004

Lucrări prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale/internaționale

Comunicări

1. **Forminte (Litu) L.**, Ciobanu G., Kotova O., Tataru- Farmus R.E., Harja M., Experimental studies for reduced costs and improve the efficiency of clarification systems, International Conference "Achievements and Perspectives of Modern Chemistry". 9-11 october 2019, Chisinau, <http://www.chem.asm.md/icich60/reg-parts.htm>
2. Buema G., **Litu L.**, Harja M., Dyes removal using a low cost adsorbent: insight into behavior and mechanism, Al-Farabi International Congress on Applied Sciences – III, Arapgir -Malatya, Turkey, November 16-17, 2021, <https://www.kongreuzmani.com/site.html?https://www.farabicongress.org>
3. **Forminte (Litu) L.**, Harja M.*, Buema G., Ciobanu G., Direct activation method of fly ash with NaOH for Copper ion removal, ISPEC 2. International Congress of Modern Scientific Research, 02-03 November 2022, Gaziantep, <https://www.ispecongress.org/multidisipliner>
4. **Forminte (Litu) L.**, Buema G., Harja M., Fly ash modification by sulphuric attack for removal of Cu(II) ions, Ankara International Congress on Scientific Research-VIII, June 9-11, 2023 / Ankara – Türkiye
5. **Forminte (Litu) L.**, Buema G., Harja M., Comparison between modified ashes by alkaline or acidic methods, The 6. International Göbeklitepe scientific studies congress, 29-30 July 2023 Şanlıurfa, Turkey

Susținute ca postere

6. **Litu L.**, Ciobanu G., Kotova O., Harja M., Contributions to process modeling in solid fluid systems, EUROINVENT, 10th European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi, Romania, 17-19 May 2018, G. www.euroinvent.org
7. **Forminte (Litu) L.**, Ciobanu C., Gómez De Castro C., Kotova O., Harja M., Comparison between New Complex Coagulant from Fly Ash and Al/Fe Coagulants. 4th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2018) - Innovative materials and processes for a sustainable development. October 31 - November 2, 2018, Iasi, Romania
8. **Forminte (Litu) L.**, Gómez De Castro C., Kotova O., Ciobanu G. and Harja M.*, Testing efficiency of new sustainable materials synthesized by sulfuric attack over fly ash, International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM), 18-21 sept. 2019 Iasi, Romania, <http://iceem.ro/>
9. Harja M., Ciobanu G., **Litu L.**, Lisa G., Thermal investigation of zeolitic materials synthesised from fly ash, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5), 2019, <http://www.ceec-tac.org/>