

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



OBȚINEREA CĂRBUNELUI ACTIV DIN DEȘEURI DE ALGE MARINE CU APLICAȚII ÎN PROCESSELE DE REMEDIERE A MEDIULUI

Rezumat teză de doctorat

Drd.: ALINA – ALEXANDRA CIOBANU

Conducător de doctorat : Prof.Univ.dr.habil.chim LAURA BULGARIU

IAȘI, 2024

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

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 12.09.2024 la ora 11:00 în **sala de consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”***, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

“OBȚINEREA CĂRBUNELUI ACTIV DIN DEȘEURI DE ALGE MARINE CU APLICAȚII ÎN PROCESELE DE REMEDIERE A MEDIULUI”

elaborate de doamna **DRD.ING. CIOBANU (DOARĂ) ALINA-ALEXANDRA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Măluțan Teodor | președinte |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 2. Prof.univ.dr.habil.chim. Laura Bulgariu | conducător de doctorat |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 3. CS1.dr.ing. Gabriela Geanina Vasile | referent oficial |
| Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială ECOIND | |
| 4. Prof.univ.dr.habil.ing. Dumitrel Alina | referent oficial |
| Universitatea "Politehnica" din Timișoara | |
| 5. Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu | referent oficial |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |
| 6. Prof.univ.dr.habil.ing. Gabriela Lisă | referent oficial |
| Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | |

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

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. **DAN GASCĂVAL**



Secretar universitate,

Ing. **CRISTINA NAGÎȚ**

CUPRINS

INTRODUCERE	3
CAPITOLUL 1: IMPORTANȚA METALELOR GRELE ÎN MEDIU.....	7
1.1. Surse de metale grele.....	7
1.2. Clasificarea metalelor grele.....	11
1.3. Potențialul toxic al metalelor grele.....	15
1.3.1. Caracterizarea ionilor metalici de Zn(II), Cu(II) și Co(II).....	25
CAPITOLUL 2: METODE DE ÎNDEPĂRTARE AL IONILOR METALELOR GRELE DIN MEDII APOASE.....	35
2.1. Precipitarea chimică.....	36
2.2. Separarea prin membrane.....	39
2.3. Schimbul ionic.....	44
2.4. Adsorbția.....	45
CAPITOLUL 3: BIOSORBȚIA.....	53
3.1. Noțiuni generale.....	53
3.2. Materiale utilizate ca biosorbenți.....	58
3.2.1. Algele marine.....	63
3.2.2. Cărbunele activ (biocharul).....	69
3.2.3. Concluzii.....	76
CAPITOLUL 4 METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ.....	78
4.1. Prezentarea materialelor utilizate ca biosorbenți și a modului lor de preparare.....	79
4.2.1. Descrierea metodologiei de obținere a cărbunelui activ (biochar) din biomasa de alge marine verzi.....	81
4.3. Prezentarea metodologiei experimentale de realizare a studiilor de biosorbție, inclusiv parametrii cantitativi de evaluare a biosorbției și modelele utilizate pentru modelare.....	82
4.3.1. Stabilirea condițiilor optime de biosorbție.....	84
4.3.2. Determinarea parametrilor cantitativi.....	89
4.3.3. Modelarea proceselor de biosorbție.....	90
4.4. Metodele de analiză utilizate în studiile experimentale.....	95
4.4.1. Determinarea cantitativă a ionilor metalici.....	95
4.4.2. Caracterizarea materialelor solide	98
4.5. Concluzii.....	102
CAPITOLUL 5: REȚINEREA IONILOR METALICI PE BIOMASA DE ALGE MARINE ULVA LACTUCA SP.....	103
5.1. Particularități structurale ale biomasei de alge marine.....	103
5.2. Stabilirea condițiilor optime de biosorbție.....	108
5.2.1. Influența pH-ului.....	109
5.2.2. Influența dozei de biosorbent.....	114
5.2.3. Influența concentrației inițiale.....	118
5.2.4. Influența timpului de contact.....	120
5.2.5. Influența temperaturii.....	122
5.3. Modelarea izotermelor de biosorbție.....	125
5.4. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție.....	134

5.6. Desorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) reținuți în procesul de biosorbție.....	146
5.7. Concluzii.....	148
CAPITOLUL 6: REȚINEREA IONILOR METALICI PE CĂRBUNE ACTIV (BIOCHAR).....	151
6.1. Particularități structurale ale cărbunelui activ (biochar).....	152
6.2. Stabilirea condițiilor optime de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar).....	162
6.2.1. Influența pH-ului initial.....	163
6.2.2. Influența dozei de biosorbent.....	167
6.2.3. Influența concentrației inițiale a ionilor metalici.....	171
6.2.4. Influența timpului de contact.....	177
6.2.5. Influența temperaturii.....	181
6.3. Modelarea izotermelor de biosorbție.....	186
6.4. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție.....	195
6.5. Studiul termodinamic al procesului de biosorbție.....	203
6.6. Desorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) reținuți în procesul de biosorbție.....	212
6.7. Concluzii.....	214
CAPITOLUL 7: EVALUAREA ȘI TESTAREA CĂRBUNELUI ACTIV (BIOCHAR) ÎN PROCESELE DE REȚINERE A IONILOR METALICI.....	216
7.1. Aplicabilitatea practică a proceselor de biosorbție și testarea acestora pe probe reale...216	
7.2. Evaluarea performanțelor biosorbitive ale biomasei de alge marine verzi <i>Ulva lactuca</i> sp. și a cărbunelui activ (biochar).....	224
7.3. Evaluarea economică a proceselor de biosorbție.....	231
7.4. Concluzii.....	235
CAPITOLUL 8: CONCLUZII.....	237
LUCRĂRI PUBLICATE ȘI PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE.....	243
BIBLIOGRAFIE.....	246

Rezumatul acestei teze de doctorat sintetizează studiul literaturii de specialitate și prezintă parțial rezultatele originale obținute, urmate de concluziile generale și de o bibliografie selectivă. Numerotarea tabelor, figurilor, schemelor de reacție, relațiilor de calcul și a referințelor bibliografice se menține conform structurii din manuscrisul tezei.

INTRODUCERE

Poluarea mediului înconjurător a devenit principala problemă odată cu dezvoltarea societăților industriale. Încă de la începutul industrializării, metalele grele au fost eliberate în mediul înconjurător, constant și crescător. Prezența ionilor metalici în mediu are ca rezultat degradarea solului/apei/aerului, și funcționarea defectuoasă a ecosistemelor, deoarece nu sunt biodegradabili în natură, au timpi de înjumătățire biologici lungi, și se pot acumula în corpul uman. În ansamblu, un ecosistem poluat duce contaminarea tuturor formelor de viață.

Biosorbția reprezintă o metodă de îndepărtare a ionilor metalici promițătoare, care se caracterizează printr-un cost redus și o eficiență ridicată în procese de îndepărtarea unei mari varietăți de ioni de metale grele din soluția apoasă, în condiții experimentale variate. Procesul de biosorbție a ionilor metalici din efluenții industriali prezintă următoarele avantaje: costul redus al biosorbentului, nu necesită medii de creștere costisitoare, este un proces rapid, are o eficiență ridicată de legare a ionilor metalici, selectivitate pentru anumite specii metalice țintă, biomasa utilizată poate fi regenerată, minimizarea produselor chimice costisitoare, nu generează nămol toxic, posibilitatea recuperării ionilor metalici sub formă de soluții concentrate, etc. Prin urmare, procesul de biosorbție este considerat un proces ecologic și eficient în îndepărtarea ionilor metalici din mediul înconjurător.

Noile metode ecologice ce pot fi utilizate pentru îndepărtarea ionilor metalici, pun accent pe utilizarea materialelor biosorbitive de tip *low-cost*. Biomasa de alge marine reprezintă o categorie de materiale naturale, care au fost intens testate pentru îndepărtarea ionilor metalici prin procese de biosorbție. Principalele avantaje ale utilizării algelor marine ca biosorbenți sunt legate de costul redus de operare, disponibilitatea largă, sunt ușor de preparat și stabile după preparare pentru o perioadă lungă de timp.

Teza de doctorat „**OBȚINEREA CĂRBUNELUI ACTIV DIN DEȘURI DE ALGE MARINE CU APLICAȚII ÎN PROCESELE DE REMEDIERE A MEDIULUI**” are ca scop studiul procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din soluții apoase, utilizând ca biosorbent, materiale derivate din biomasa de alge (biomasa de alge brută și cărbunele activ (biocharul) rezultat din piroliza acesteia), în vederea stabilirii condițiilor optime pentru îndepărtarea eficientă a ionilor metalici selectați, și evidențierea posibilelor aplicații ale acestei resurse de biomasă, în procesele de remediere a mediului.

Motivele principale în alegerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) au avut în vedere atât importanța lor economică și industrială (fiind frecvent utilizate în procesele de producție), dar și proprietăților lor de oligoelemente (pentru creșterea, dezvoltarea și sănătatea plantelor, animalelor și a oamenilor). Cu toate acestea, chiar și pentru astfel de ioni metalici, prezența lor în concentrații ridicate în mediul înconjurător duce la apariția unor efecte negative severe asupra calității ecosistemelor, pentru care trebuie găsite soluții tehnice pentru a fi minimalizate.

Această teză de doctorat cuprinde două părți. Prima parte este alcătuită din Capitolele 1, 2 și 3 și reprezintă **Stadiul actual al cercetărilor din literatura de specialitate**, iar cea de a doua parte reprezintă **Contribuții originale** și este alcătuită din Capitolele 4, 5, 6 și 7, în care sunt prezentate și argumentate rezultatele obținute în urma studiilor experimentale realizate.

Obiectivul general în realizarea tezei de doctorat a fost **evaluarea procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din medii apoase utilizând ca material biosorbent algele marine verzi și cărbunele activ (biochar), dar și testarea și evaluarea aplicabilității practice a acestor materiale biosorbitive.**

Obiectivele specifice stabilite, în acest context, au vizat:

1. Realizarea unei cercetări a literaturii de specialitate, făcându-se referire la potențialul toxic al metalelor grele asupra mediului, caracterizarea chimică a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II), dar și realizarea unei descrieri a metodelor de îndepărtare a ionilor metalici și a tipurilor de materiale biosorbitive ce pot fi utilizate în procesele de biosorbție;
2. Caracterizarea și testarea algelor marine verzi *Ulva lactuca sp.* în procesele de reținere a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din medii apoase;

3. Obținerea cărbunelui activ (biochar) din biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*, la diferite temperaturi de piroliză;
4. Testarea cărbunelui activ (biochar) în procesele de reținere a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din medii apoase;
5. Elaborarea unei metodologii integrate de utilizare a algelor marine verzi în procesele de decontaminare a mediului (ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II));
6. Descrierea procesului de biosorbție pentru fiecare material biosorbțiv și pentru fiecare dintre ionii metalici selectați pentru acest studiu (Zn(II), Cu(II) și Co(II)), care presupune:
 - Examinarea influenței parametrilor experimentali (pH-ului initial al soluției, dozei de biosorbent, concentrației inițiale a ionilor metalici din soluție, timpul de contact și temperatura) asupra eficienței proceselor de biosorbție studiate;
 - Modelarea izotermelor de biosorbție obținute experimental;
 - Modelarea cinetică a proceselor de biosorbție;
 - Studiul termodinamic al proceselor de biosorbție;
 - Desorbția ionilor metalici reținuți pe materialele biosorbitive.
7. Testarea aplicabilității practice a proceselor de biosorbție, prin utilizarea unor probe reale;
8. Evaluarea performanțelor materialelor biosorbitive studiate în procesele de îndepărtare a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din medii apoase;
9. Estimarea costurilor economice pe care le implică utilizarea proceselor de biosorbție studiate.

Concluziile finale prezentate în ultima parte a tezei de doctorat prezintă cele mai importante aspecte discutate detaliat în teza de doctorat, și fac referire la evaluarea performanțelor biosorbitive ale materialelor utilizate ca biosorbenți, și de asemenea, evidențiază potențialul lor aplicativ în procesul de îndepărtare a ionilor metalici din medii apoase.

CAPITOLUL 5

REȚINEREA IONILOR METALICI PE BIOMASA DE ALGE MARINE *ULVA LACTUCA SP.*

5.1. Particularități structurale ale biomasei de alge marine

Deoarece algele marine verzi *Ulva lactuca sp.* urmează să fie utilizate ca biosorbent, principalele caracteristici structurale, importante în procesele de biosorbție, sunt legate de morfologia suprafeței acestora și natura grupărilor funcționale superficiale. Caracteristicile structurale ale biomasei de alge marine verzi au fost examinate prin microscopie SEM (Scanning Electron Microscope) și spectrometrie FTIR (Fourier – transform infrared spectroscopy).

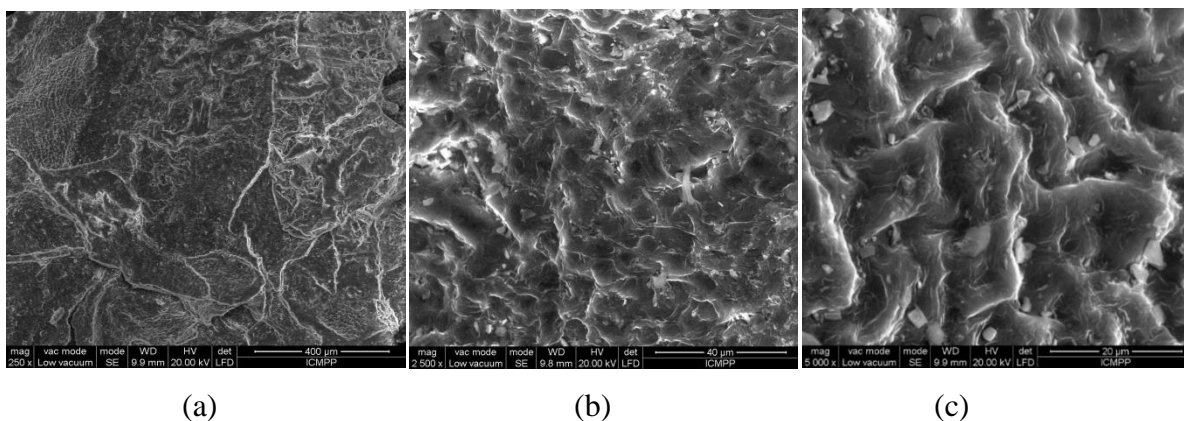


Figura 5.1. Imagini SEM ale biomasei de alge verzi *Ulva lactuca sp.* înregistrate la diferite ordine de mărire.

Imaginile SEM ale biomasei de alge marine verzi (*Ulva lactuca sp.*), înregistrate la diferite ordine de mărire (Figura 5.1) arată că suprafața acestei biomase are un grad ridicat de heterogenitate, iar acest aspect heterogen este determinat de numeroasele rupturi / crăpături ale pereților celulari. O astfel de morfologie a suprafeței este determinată, în principal, de operații fizice (uscarea, măcinare) utilizate pentru de preparare a biosorbentului, și reprezintă un avantaj din punct de vedere al procesului de biosorbție, deoarece favorizează creșterea numărului de grupări funcționale superficiale, care pot interacționa cu ionii metalici în soluția apoasă.

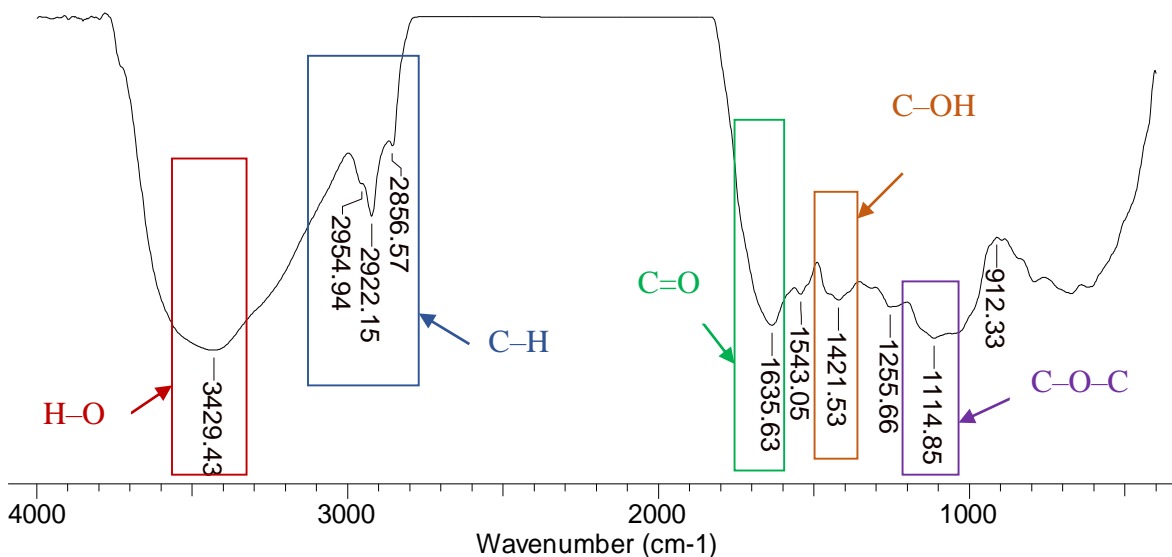


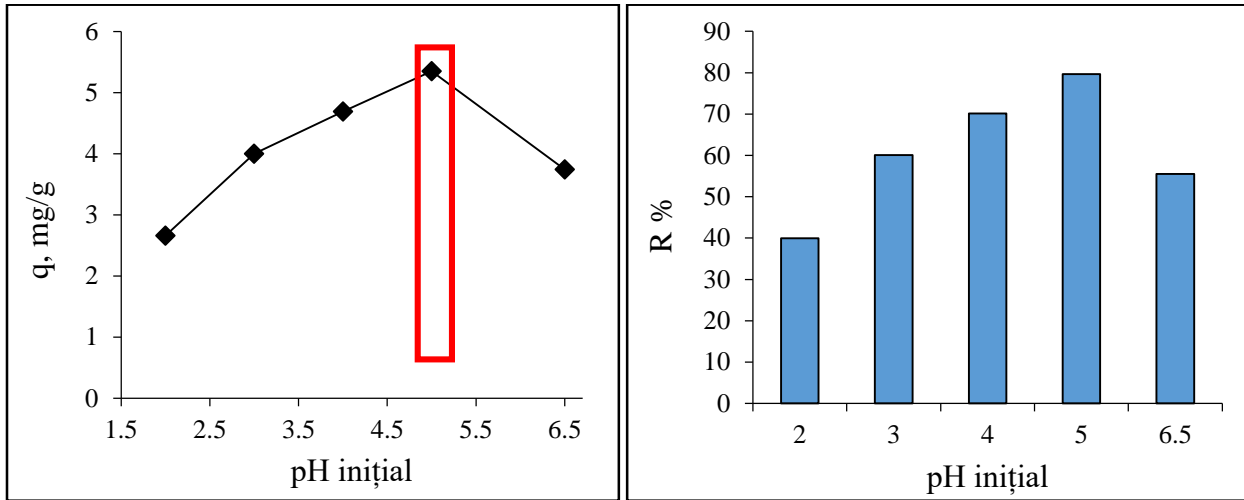
Figura 5.2. Spectrul FTIR înregistrat pentru biomasa de lăge verzi *Ulva lactuca sp.*

Toate aceste caracteristici structurale indică faptul că biomasa de alge marine *Ulva lactuca sp.* are pe suprafața sa numeroase grupări funcționale (cu atomi donori de O și N), care pot servi ca centre de legare pentru ioni metalici în soluții apoase, și împreună cu morfologia heterogenă a suprafeței, demonstrată de imaginile SEM (Figura 5.1), reprezintă argumente importante în favoarea utilizării acestei biomase ca biosorbent.

5.2. Stabilirea condițiilor optime de biosorbție

5.2.1. Influența pH-ului

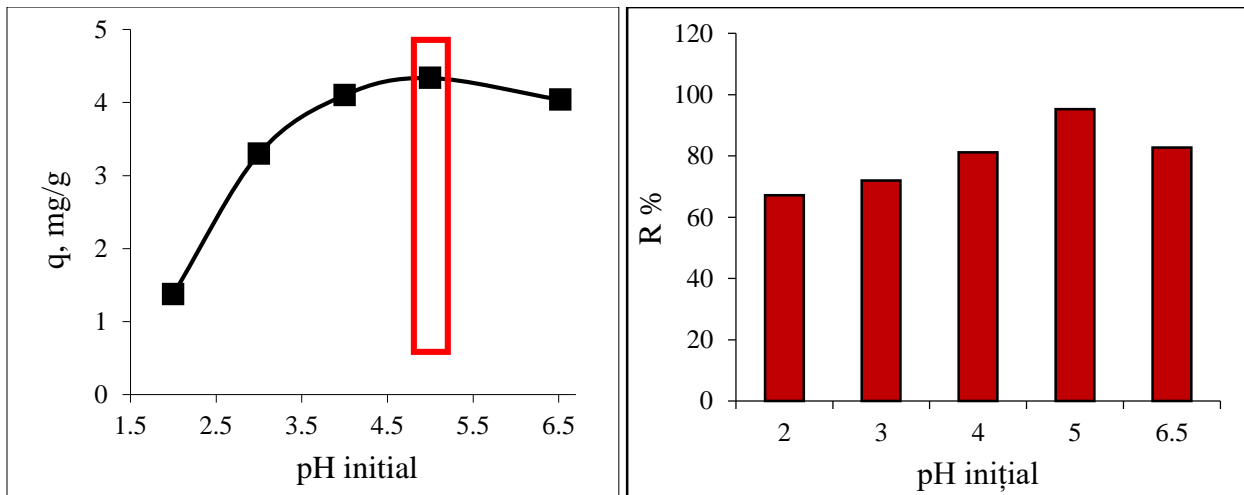
În Figura 5.7, Figura 5.9 și Figura 5.9 sunt prezentate variația valorilor obținute ale capacității de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) la diferite valori ale pH-ului soluției inițiale.



a)

b)

Figura 5.7. Influența pH-ului inițial al soluției asupra variației lui q (a) și a procentului de reținere (b) în cazul ionilor de Zn(II) (doza biosorbent = 4,0 g/L; $c_0 = 27,09$ mg/L; timp de contact = 24 h; temperatură $21 \pm 1^\circ \text{C}$).



a)

b)

Figura 5.8. Influența pH-ului inițial al soluției asupra variației lui q (a) și a procentului de reținere (b) în cazul ionilor de Cu(II) (doza biosorbent = 4,0 g/L; $c_0 = 26,36$ mg/L; timp de contact = 24 h; temperatură $21 \pm 1^\circ \text{C}$).

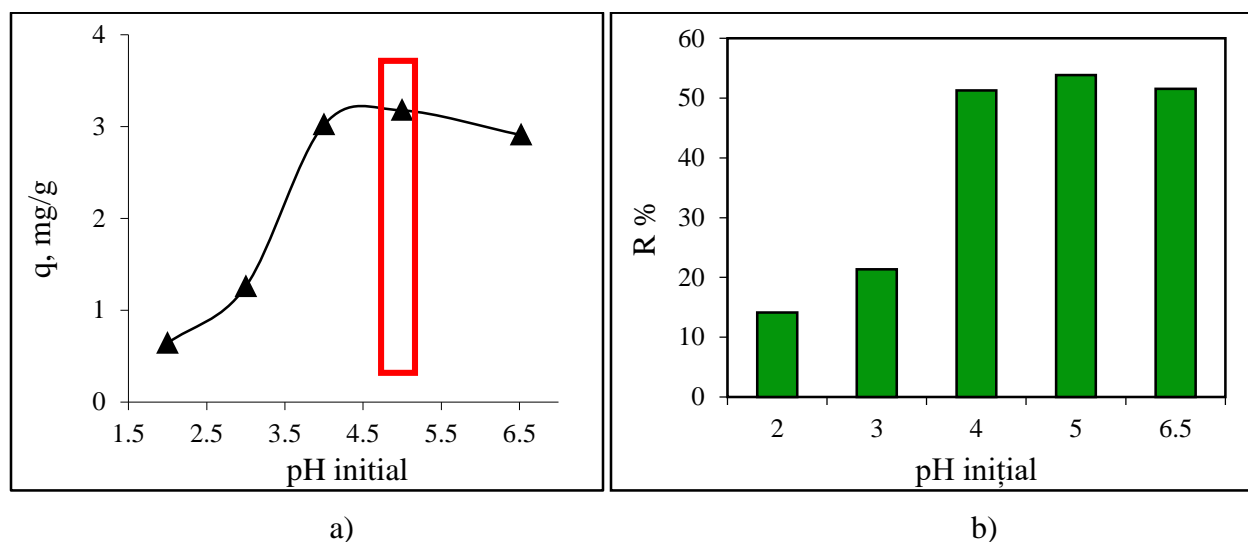


Figura 5.9. Influența pH-ului inițial al soluției asupra variației lui q (a) și a procentului de reținere (b) în cazul ionilor de Co(II) (doza biosorbent = 4,0 g/L; $c_0 = 23,97$ mg/L; timp de contact = 24 h; temperatură $21 \pm 1^\circ \text{C}$).

În concluzie, pH-ul optim al **soluției inițiale este 5,0** deoarece corespunde capacității maxime de ioni de Zn(II), Cu(II) și Co(II) reținuți pe biomasa de alge marine. Datele experimentale obținute ne arată că valoarea cea mai mare a lui q (mg/g) o au ionii de Zn(II) (5,35 mg/g), urmat de ionii de Cu(II) (4,33 mg/g) și ionii de Co(II) (3,17 mg/g), iar procentul de îndepărtare ($R\%$) al ionului de Cu(II) este cel mai mare (95,25 %), urmat de cel al Zn(II) (79,68%) și Co(II) (53,87%). Conform valorilor obținute ale capacității de biosorbție, ordinea ionilor studiați în procesul de biosorbție, pentru influența pH-ului, este: Zn(II) > Cu(II) > Co(II).

5.2.2. Influența dozei de biosorbent

Pentru a stabili doza optimă de biosorbent, la o soluție cu o concentrație dată de ion metallic se adaugă cantități diferite de biosorbent. Rezultatele sunt prezentate în Figura 5.10 pentru ionii de Zn(II), Figura 5.11 pentru ionii de Cu(II) și Figura 5.12 și pentru ionii de Co(II).

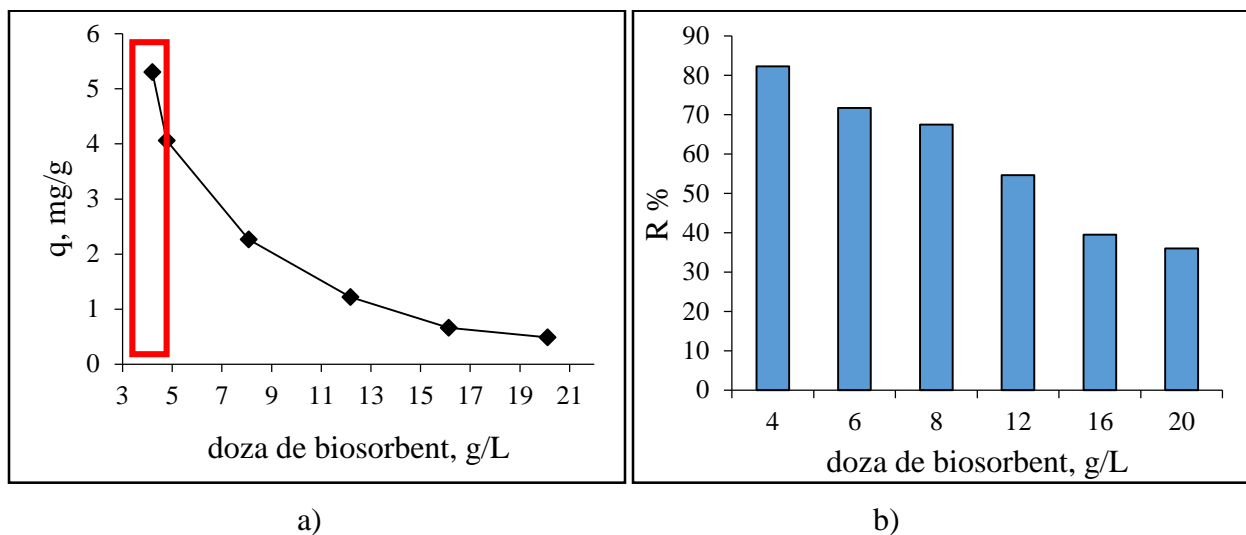


Figura 5.10. Influența dozei de biosorbent asupra reținerii ionilor de Zn(II) pe biomasă de alge marine verzi (*Ulva lactuca sp*), variația lui q (a) și variația procentului de îndepărtare (b) (pH = 5,0; $c_0 = 27,09$ mg/L; timp de contact = 24 ore; temperatură $21 \pm 1^\circ\text{C}$).

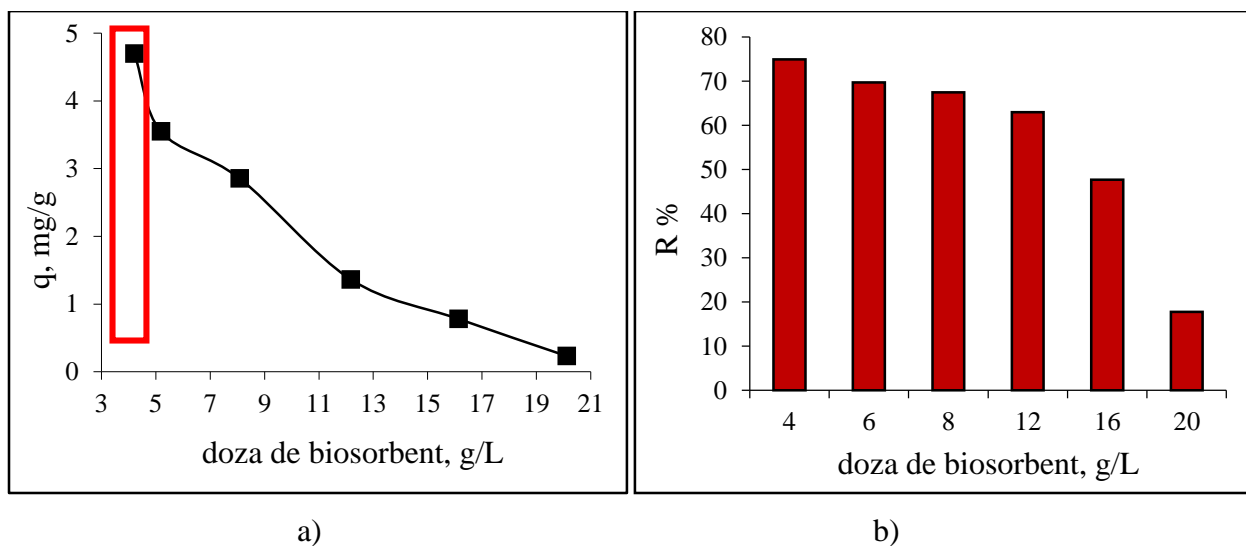


Figura 5.11. Influența dozei de biosorbent asupra reținerii ionilor de Cu(II) pe biomasă de alge marine verzi (*Ulva lactuca sp*) variația lui q (a) și variația procentului de îndepărtare (b) (pH = 5,0; $c_0 = 26,36$ mg/L; timp de contact = 24 ore; temperatură $21 \pm 1^\circ\text{C}$).

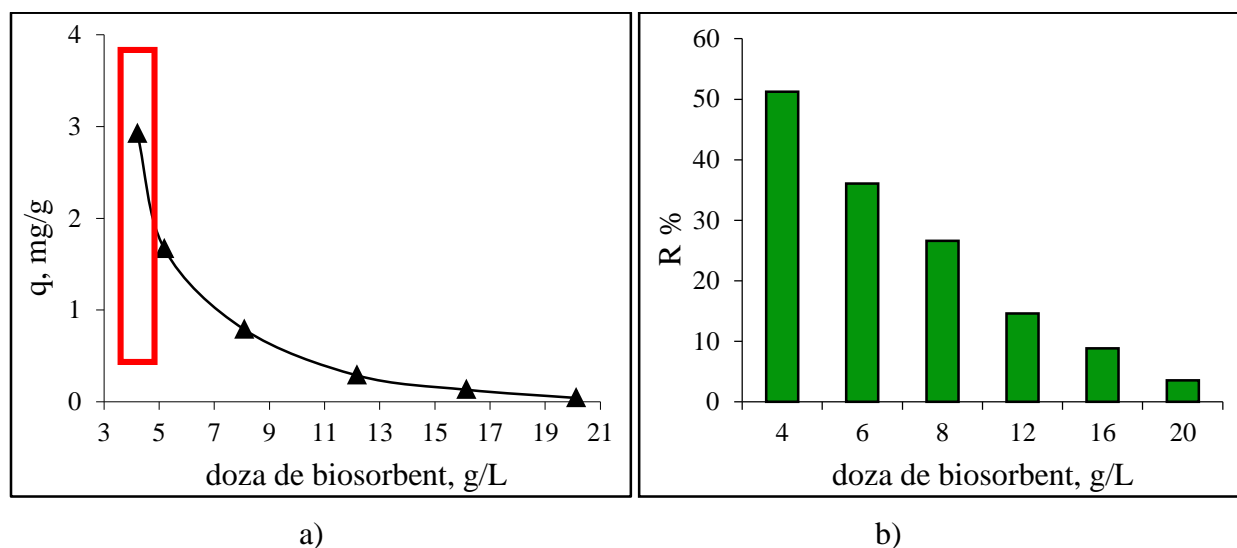


Figura 5.12. Influența dozei de biosorbent asupra reținerii ionilor de Co(II) pe biomasă de alge marine verzi (*Ulva lactuca sp*) variația lui q (a) și variația procentului de îndepărtare (b) (pH = 5,0; $c_0 = 23,97$ mg/L; timp de contact = 24 ore; temperatură $21 \pm 1^\circ\text{C}$).

Așa cum se poate observa din Figura 5.10, Figura 5.11 și Figura 5.12 o doză de biosorbent de 4,0 g/L a fost considerată optimă pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine, deoarece această valoare permite obținerea unei capacități de biosorbție maxime. Această valoare a dozei de biosorbent (de 4,0 g/L) oferă trei beneficii pentru procesul de biosorbție, și anume: o eficiență ridicată, valori ridicate ale procentelor de îndepărtare, avantaj economic prin costurile mici.

5.2.3. Influența concentrației inițiale

Din Figura 5.13a, indiferent de natura ionilor metalici, se observă cum capacitatea de biosorbție crește odată cu creșterea concentrației inițiale de ioni metalici, pe întregul interval de concentrație studiat.

În Figura 5.13b datele experimentale arată că odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor de Zn(II) în domeniu de concentrație studiat, variația procentelor de îndepărtare (R,%) este mult mai nesemnificativă.

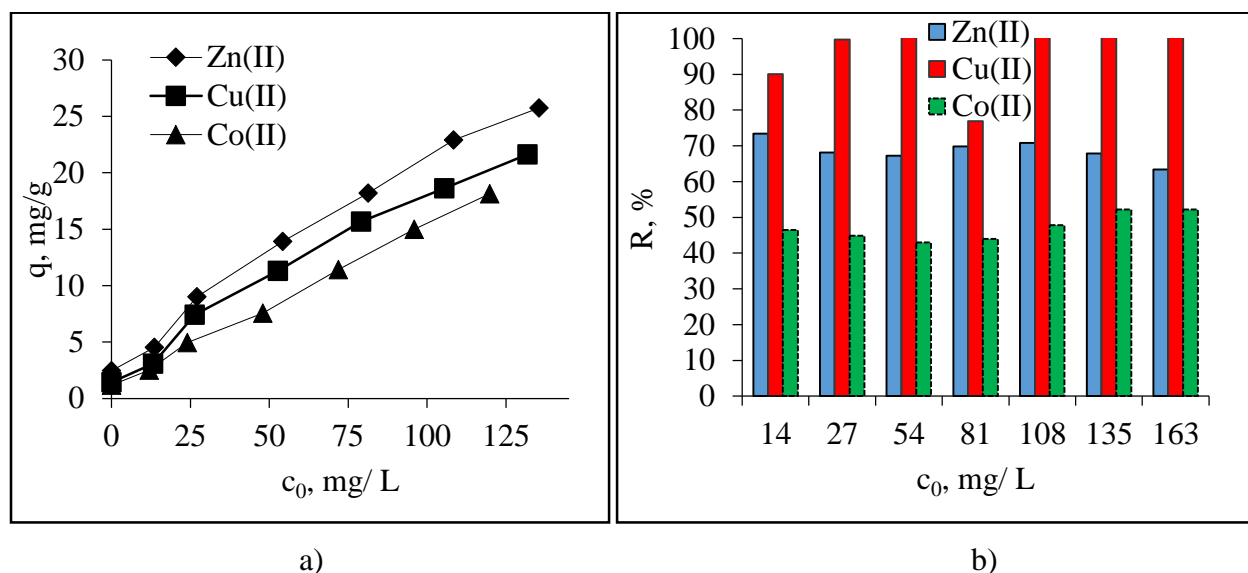


Figura 5.13. Variația capacității de biosorbție (q , mg/g) și variația procentelor de îndepărtare (b) în funcție de concentrația inițială a ionilor metalici (Zn(II), Cu(II) și Co(II)) pe biomasa de alge marine (pH = 5,0; doza de biosorbent 4/0 g/L; timp de contact = 24 ore; temperatură $21 \pm 1^\circ\text{C}$).

Totodată, analiza rezultatelor experimentale din Figura 5.13 demonstrează că eficiența procesului de biosorbție depinde de natura ionului metalic prezent în soluția apoasă, iar aceasta este descrisă astfel: Cu(II) (90,06 %) > Zn(II) (73,44 %) > Co(II) (46,51 %).

Mai mult se poate observa că indiferent de domeniul de concentrație inițial (Zn(II) (13,54 mg/L - 162,58 mg/L), Cu(II) (13,18 mg/L - 158,19 mg/L) și Co(II) (11,98 mg/L - 143,85 mg/L) după finalizarea procesului de biosorbție, concentrația ionilor studiați rămași în soluție este mult mai mare decât valoarea maxim admisă, conform cu valorile din legislația în vigoare (Tabelul 5.3).

În concluzie, datele experimentale obținute în cazul procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi, au dovedit că aceste biosorbent are o capacitate moderată de reținere a ionilor metalici și este necesar găsirea unei alternative care să permită creșterea capacității de biosorbție, și deci a performanțelor sale biosorptive.

Tabelul 5.3. Concentrația ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II), obținută în urma procesului de biosorbție pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*

Ioni metalici	Concentrația inițială (c_0 , mg/L)	Concentrația finală (c_f , mg/L)	Concentrația maximă admisă (mg/L)	
			NTPA 001/2005	NTPA 002/2005
Zn(II)	13,54- 162,58	1,38 – 1,74	0,5	1,0
Cu(II)	13,18-158,19	1,02 – 2,50	0,1	0,2
Co(II)	11,98-143,85	1,02 – 3,00	0,5	-

5.2.4. Influența timpului de contact

Figura 5.14. prezintă datele experimentale obținute la influența timpului de contact dintre probele de biomasă de alge și soluția apoasă care conține ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II), de concentrație dată, asupra eficienței îndepărtării acestora.

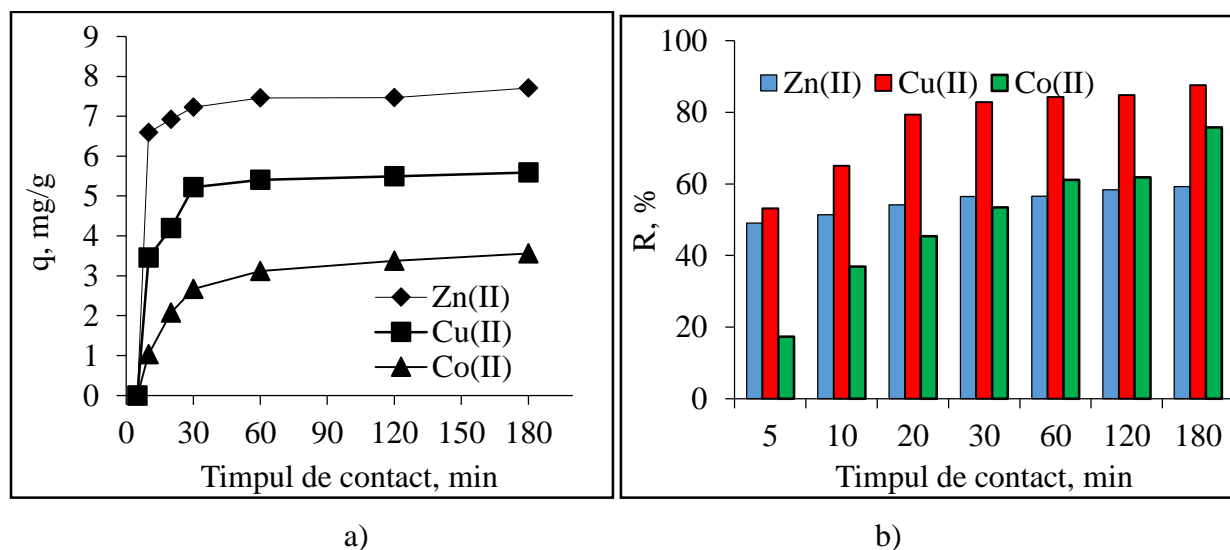


Figura 5.14. Variația capacității de biosorbție (a) (q , mg/g) și a procentului de îndepărtare (b) în cazul biosorbției ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge în funcție de timpul de contact ($\text{pH} = 5,0$; doza de biosorbent 4/0 g/L; temperatură $21 \pm 1^\circ\text{C}$).

Conform rezultatelor obținute ale procentului de îndepărtare, ordinea ionilor studiați în procesul de biosorbție este $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$, iar conform valorilor obținute ale capacității de biosorbție, ordinea ionilor este $\text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Co(II)}$. Prin urmare, o valoare optimă a timpului de contact care să fie suficientă în atingerea stării de echilibru pentru îndepărtarea ionilor metalici, este de 180 de minute, pentru toți ionii metalici studiați.

5.2.5. Influența temperaturii

Studiile experimentale au fost realizate la trei valori de temperatură, și anume: 10°C , 23°C și 50°C , iar după un timp de contact de 180 minute, probele au fost filtrate și analizate.

Conform datelor experimentale obținute pentru influența temperaturii (Figurile 5.15-5.17), valorile capacităților de biosorbție urmează ordinea $\text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Co(II)}$, indiferent de valoarea de temperatură și de concentrația inițială a ionilor metalici.

Cu toate acestea, creșterea temperaturii nu influențează semnificativ capacitatea de biosorbție a ionilor metalici pe biomasa de alge marine (*Ulva lactuca sp.*), și prin urmare, nu este indicată creșterea temperaturii pentru a mări eficiența proceselor de reținere. Aceasta deoarece costurile necesare pentru obținerea temperaturilor ridicate sunt destul de mari și nu sunt justificate de creșterea eficienței de biosorbție.

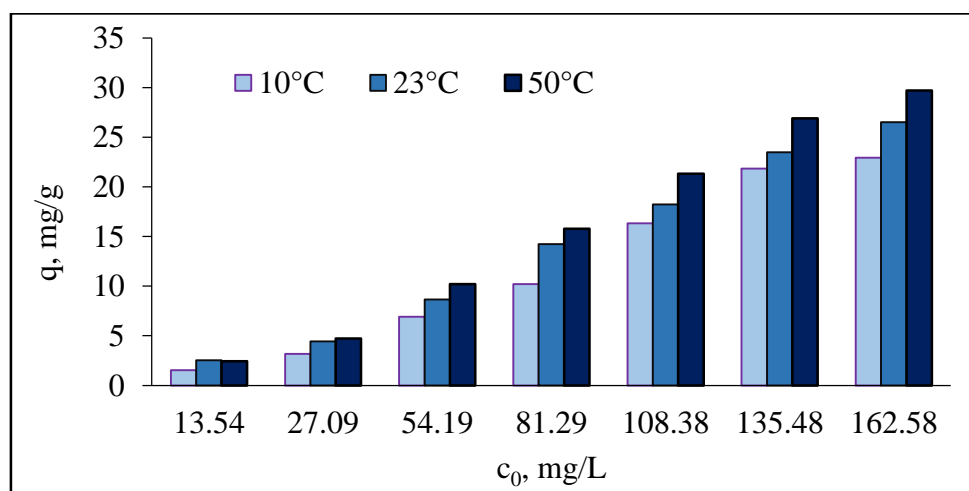


Figura 5.15. Variația capacității de biosorbție a ionilor de Zn(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* în funcție de temperatură (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 180 min).

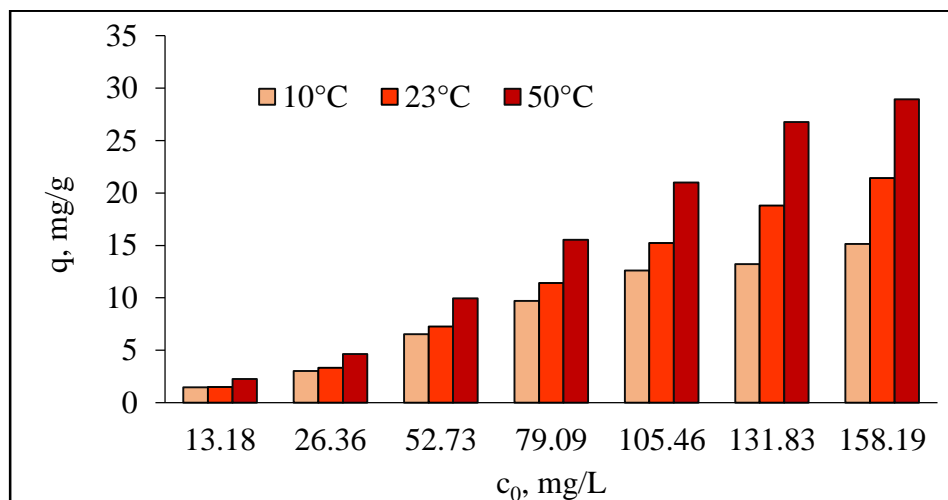


Figura 5.16. Variația capacității de biosorbție a ionilor de Cu(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* în funcție de temperatură (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 180 min).

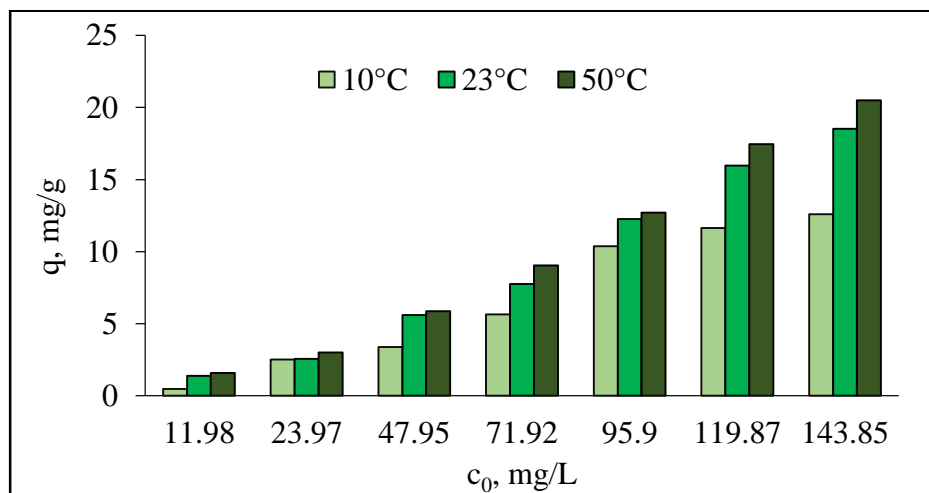


Figura 5.17. Variația capacității de biosorbție a ionilor de Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* în funcție de temperatură (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 180 min).

În concluzie, procesul de biosorbție poate fi realizat la temperatura camerei (23°C), acest lucru reprezintă un avantaj din punct de vedere economic.

5.3. Modelarea izotermelor de biosorbție

În Figura 5.19. este ilustrată reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru biosorbția ionilor metalici de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine *Ulva lactuca sp.*, iar valorile parametrilor caracteristici acestui model sunt prezentați în Tabelul 5.5.

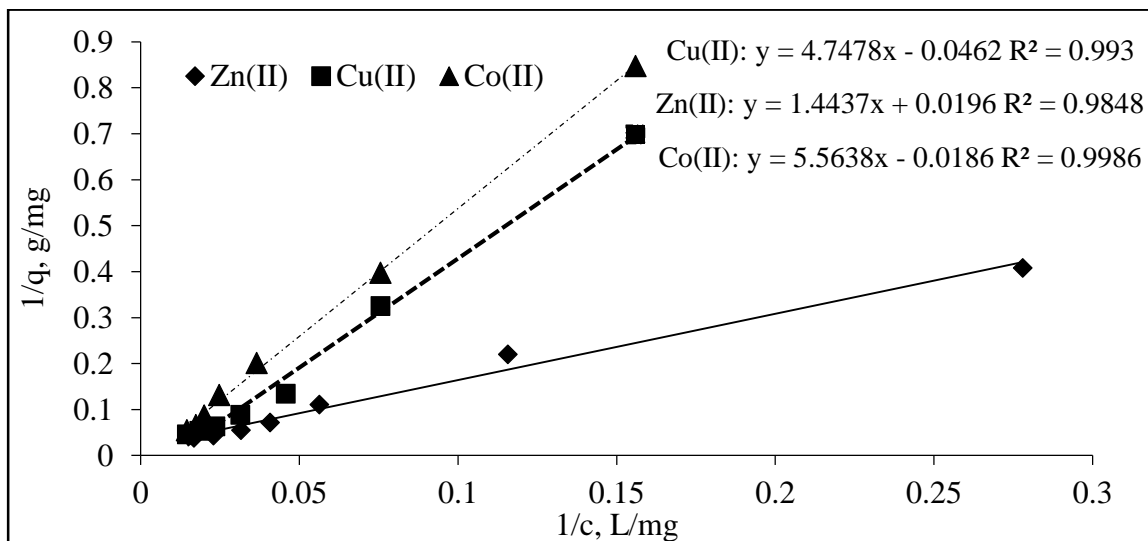


Figura 5.18. Reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine *Ulva lactuca sp.* (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 24 h, temperatură $21 \pm 1^\circ\text{C}$).

Valorile parametrilor modelului Langmuir (Tabelul 5.5) arată că acest model descrie foarte bine datele experimentale, ceea ce demonstrează că cel mai probabil, reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) are loc la suprafața particulelor de biosorbent, până la formarea unui monostrat. Cantitatea necesară de ioni metalici pentru formarea monostratului (q_{\max} , mg/g) depinde de natura ionului metalic, și crește în ordinea: Co(II) > Zn(II) > Cu(II), care este similară cu ordinea creșterii dimensiunilor geometrice ale ionilor studiați. Cu alte cuvinte, cu cât ionul metalic are un volum mai mic (raza ionică mai mică), cu atât numărul de ion (cantitatea acestora) necesară pentru formarea monostratului este mai mare.

În Figura 5.20 este ilustrată reprezentarea liniară a modelului Freundlich pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi (*Ulva lactuca sp.*), iar în Tabelul 5.6 sunt prezentați parametrii calculați pentru acest model.

Tabelul 5.5. Valorile parametrilor modelului Langmuir obținute pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine (*Ulva lactuca sp.*).

Parametri	Zn(II)	Cu(II)	Co(II)
$q_{max}, mg/g$	51,0204	21,6450	53,7634
$K_L, g/L$	0,0135	0,0097	0,0033
R^2	0,9848	0,9930	0,9986
SSE	0,0108	0,0041	0,0051

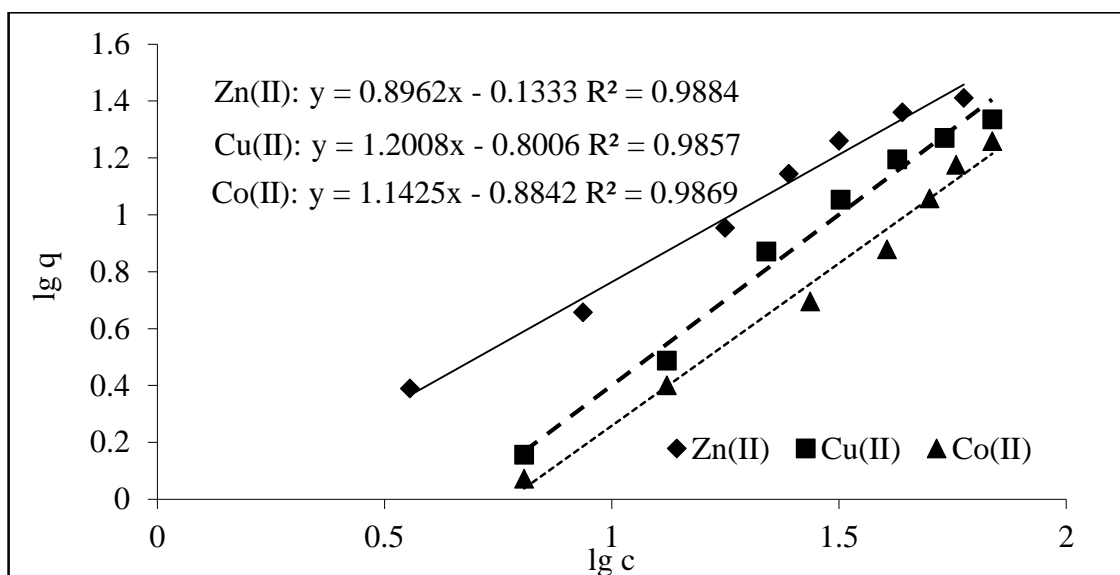


Figura 5.20. Reprezentarea liniară a modelului Freundlich pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi *Ulva lactuca sp.* (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 24 h, temperatură $21 \pm 1^\circ\text{C}$).

Valoarea factorului de heterogenitate (n) pentru ionii de Zn(II) deși este puțin mai mare decât 1 (Tabelul 5.6), sugerează că biomasa de algele marine verzi are o suprafață eterogenă, iar centrii activi sunt situați în planuri geometrice diferite. Prin urmare, în urma reținerii ionilor de Zn(II) pe suprafața biomasei de alge marine verzi, unii dintre centrii activi rămân neocupați, dar, datorită caracteristicilor sale geometrice, aceștia sunt inaccesibili (sunt acoperțiți) pentru interacții cu alți ioni metalici.

Tabelul 5.6. Parametrii modelului Freunlich obținuți în reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi (*Ulva lactuca sp.*).

Ioni metalici	n	$K_F, g/L$	R^2	SSE
Zn(II)	1,1158224	1,3592521	0,9884	0,0143
Cu(II)	0,8327781	6,3182965	0,9857	0,0201
Co(II)	0,8752735	7,6594926	0,9869	0,0407

Deși fiecare dintre cele două modele izoterme descrie în mod acceptabil datele experimentale, modelul Langmuir are o acuratețe mai bună, deoarece valorile obținute pentru coeficienții de regresie sunt mai mari decât în cazul modelului Freundlich.

În consecință, biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) are loc în principal pe suprafața externă a biomasei de alge marine verzi până când se obține o acoperire monostrat. Capacitățile maxime de biosorbție (q_{max} , mg/g) calculate din modelul izoterm Langmuir (Tabelul 5.5), sunt mai mari decât valorile obținute experimental, sugerând că algele marine verzi *Ulva lactuca sp.* pot fi utilizate pentru îndepărtarea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din soluție apoasă.

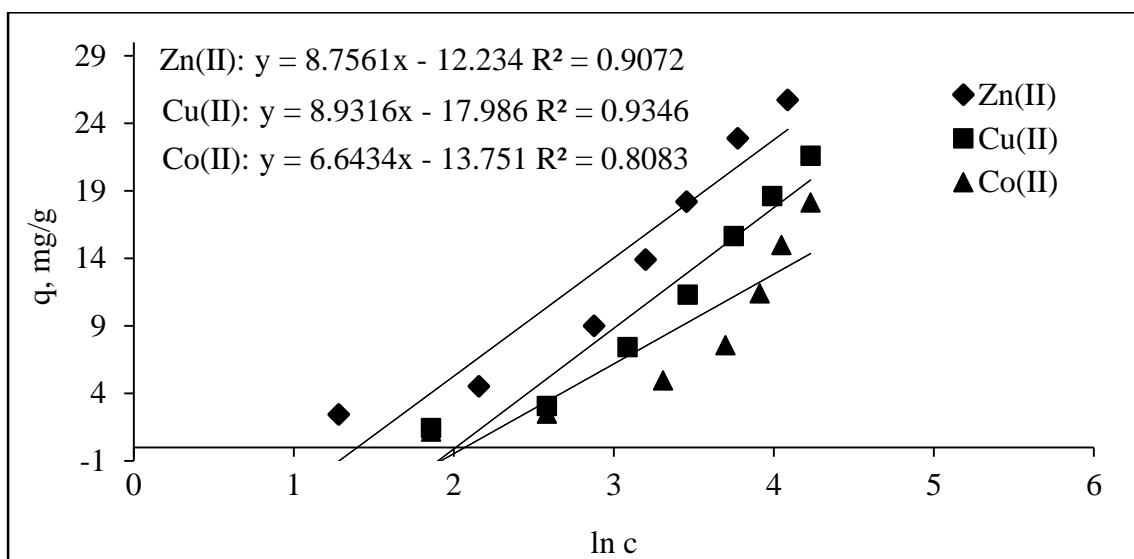


Figura 5.21. Reprezentarea liniară a modelului Temkin pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 24 h, temperatură $21 \pm 1^\circ C$).

În Figura 5.21 este ilustrată reprezentarea liniară a modelului Temkin pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi (*Ulva lactuca sp.*), iar în Tabelul 5.7 sunt prezentați parametrii caracteristici acestui model.

Conform modelului Temkin, în timpul procesului de biosorbție interacțiunile dintre ionii metalici și grupările funcționale ale biomasei de alge sunt predominant electrostatice, fiind cel mai probabil de tip schimb ionic (având în vedere că pH-ul inițial al soluțiilor apoase este 5,0). Această ipoteză este susținută de valorile energiei de biosorbție (B , kJ/mol), care nu sunt mai mari de 19 kJ/mol (Tabelul 5.7).

Tabelul 5.7. Parametrii caracteristici modelului Temkin obținuți în reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi (*Ulva lactuca sp.*)

Parametri	Zn(II)	Cu(II)	Co(II)
R^2	0,9072	0,9346	0,8083
SSE	0,0317	0,0328	0,0487
A_T , L/g	0,9986	0,9968	0,9985
B , kJ/mol	18,1032	16,4631	12,5961

Valorile mai mari ale capacităților maxime de biosorbție (q_{max} , obținut prin modelul Langmuir), decât cele obținute experimental (Tabelul 5.8), sugerează că biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* utilizată ca material biosorbent în acest studiu, are suficiente grupări funcționale pentru a reține ionii metalici de Zn(II), Cu(II) și Co(II) chiar și dacă concentrația acestora este mare, fără a ajunge la saturație (vezi Figura 5.17) (Ciobanu și colab.,2023).

Tabelul 5.8. Valorile experimentale (q_{exp}) și maxime (q_{max}) ale capacităților de biosorbție determinate pentru reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge .

Ioni metalici	q_{exp} , mg/g	q_{max} , mg/g	Δq , mg/g
Zn(II)	25,74	69,29	43,55
Cu(II)	21,61	43,47	21,86
Co(II)	18,15	26,15	8,00

Toate aceste observații arată că biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) are loc pe suprafața biosorbentului până la formarea unui monostrat complet, dar grupările funcționale de care se leagă sunt situate în planuri geometrice diferite, datorită heterogenității suprafeței biosorbenților (vezi Figura 5.1, 5.2, 5.3 și 5.4) (Ciobanu și colab., 2023).

Prin urmare, biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*, pe lângă faptul că este un material accesibil, ieftin și ușor de procurat, are potențial de a fi utilizat în reținerea ionilor metalici din efluenții industriali (Ciobanu și colab., 2023).

5.4. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție

În Figura 5.22 este ilustrat grafic modelul cinetic de ordin pseudo-unu pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi *Ulva lactuca sp.*, iar Figura 5.23 prezintă reprezentarea grafică modelului cinetic de ordin pseudo-doi pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi *Ulva lactuca sp.*

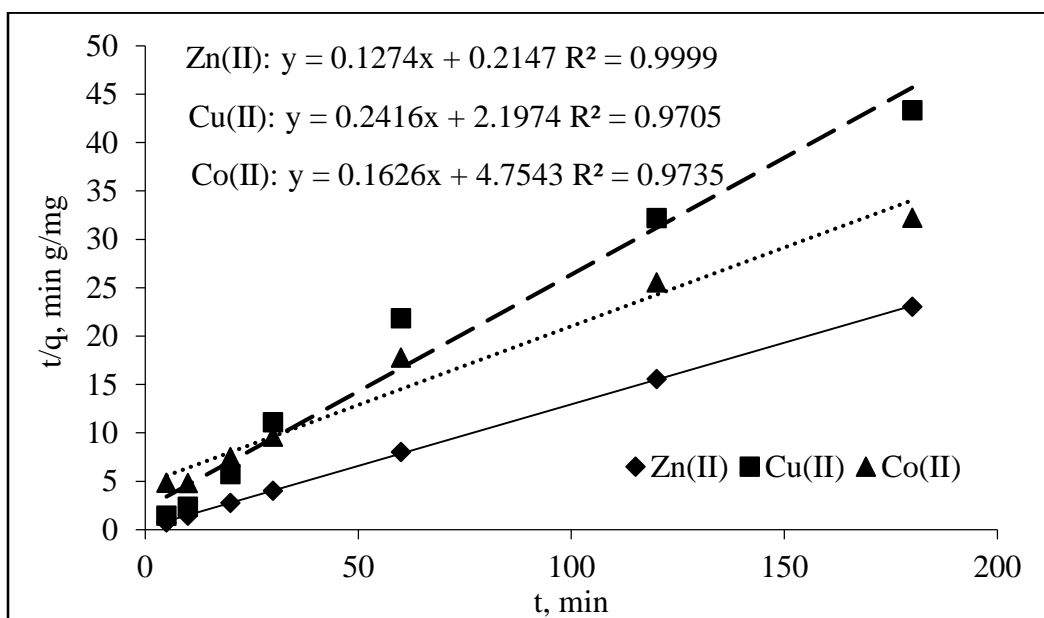


Figura 5.23. Reprezentarea grafică a modelului cinetic de ordin pseudo-doi pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi *Ulva lactuca sp.* (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, temperatură $21 \pm 1^\circ\text{C}$).

Tabelul 5.9. Valorile parametrilor cinetici pentru biosorbția ionilor de Zn (II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*

Ioni metalici	q_e^{exp} mg/g	Modelul cinetic ordin pseudo-unu			Modelul cinetic ordin pseudo-doi		
		R^2	q_e , mg/g	K_1 min ⁻¹	R^2	q_e , mg/g	K_2 g/mg min
Zn(II)	7,8079	0,9128	107,5269	0,0084	0,9999	7,8492	0,0755
Cu(II)	5,5913	0,8489	3,7979	0,0241	0,9705	4,1390	0,0265
Co(II)	3,7710	0,9451	3,7383	0,0088	0,9735	6,1500	0,0055

Coeficienții de regresie (R^2) cei mai mari au fost obținuți (Tabelul 5.9) în cazul modelului cinetic de ordin pseudo-doi, prin urmare parametrii cinetici confirmă buna concordanță dintre datele experimentale și cele calculate cu ajutorul acestui model. Acest lucru demonstrează că în procesul de biosorbție, etapa determinată de viteză este interacțiunea chimică dintre ionii Zn(II), Cu(II) și Co(II) și grupările funcționale de pe suprafața biomasei de alge marine verzi. Acest comportament este frecvent întâlnit în cazul reținerii ionilor metalici pe materiale ieftine și este descris în literatură folosind conceptele de simetrie moleculară (Russo și colab., 2023).

Valorile ridicate ale constantelor de viteză (K_2 g/mg min) din Tabelul 5.9. arată că procesul de biosorbție are o viteză limitată de disponibilitatea ionilor metalici și a grupărilor funcționale de pe suprafața biomasei de alge marine de a interacționa. Astfel, eficiența reținerii ionilor de Zn(II) se datorează tendinței scăzute pe care aceștia o au în formarea legăturilor covalente, prin urmare, conform datelor obținute ale modelului cinetic de ordin pseudo-doi, aceștia pot participa succesiv la cele două interacțiuni electrostatice (Ciobanu și colab., 2024). Pentru ionii de Co(II), dimensiunea redusă a acestora (raza ionică=126 ppm) față de ionii de Zn(II) și Cu(II) (137 ppm pentru Zn(II) și 135 ppm Cu(II)) și afinitatea ridicată pentru grupările funcționale cu atomul donor O, sunt responsabile de biosorbția mult mai lentă a acestor ioni (Dean, 1995; Ciobanu și colab., 2024). Ionii de Co(II) interacționează cu prima grupare funcțională întâlnită la suprafața materialului biosorbțiv (acest lucru se datorează dimensiunii lor mici), iar datorită indicelui de covalență ridicat, leagă molecule de apă în jurul lor dacă nu găsesc o a doua grupare funcțională

într-o poziție geometrică favorabilă (Ciobanu și colab., 2024). În consecință, biosorbția ionilor de Co(II), deși are o eficiență scăzută, ajunge rapid la echilibru.

În Figura 5.26 este ilustrată reprezentarea liniară a modelului de difuzie intra-particulă pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine.

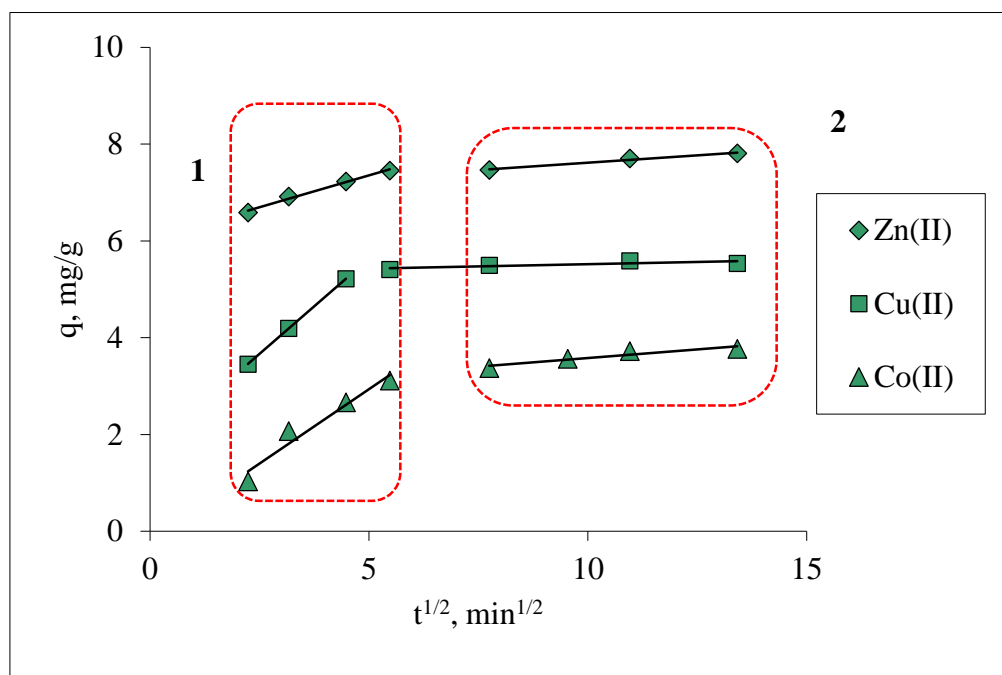


Figura 5.26. Reprezentarea grafică a celor două regiuni a modelului de difuzie intra-particulă pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca* sp.

Indiferent de natura ionilor metalici sau a biosorbentului, pot fi observate două regiuni distincte (Figura 5.26), și anume (Wang și Guo, 2022):

- regiunea 1, care corespunde difuziei ionilor metalici din masa de soluție la suprafața particulelor de biosorbent;

- regiunea 2, care este atribuită difuziei ionilor metalici de pe suprafața particulelor de biosorbent în interiorul acestora (în pori lor).

Parametrii cinetici obținuți pentru cele două regiuni (Tabelul 5.10) arată că ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) sunt ușor transportați la suprafața biosorbentului (k_{diff}^2 – mare, c_2 – mic), unde se acumulează (k_{diff}^1 – mic, c_1 – mare), până când găsesc grupările funcționale cu care să poată interacționa.

Tabelul 5.10. Parametri cinetici ai modelului de difuzie intra-particulă obținuți pentru reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*

Parametri		Zn(II)	Cu(II)	Co(II)
Regiunea I	R ²	0,9892	0,7613	0,9470
	SSE	0,0121	0,0341	0,0108
	c ₁ , mg/L	6,0407	5,8814	0,1358
	k _{diff} ¹ , mg/g min ^{1/2}	0,2625	0,0165	0,6142
Regiunea II	R ²	0,9771	0,9739	0,8907
	SSE	0,0344	0,0541	0,0725
	c ₂ , mg/L	7,0104	1,6318	2,8689
	k _{diff} ² , mg/g min ^{1/2}	0,2044	0,0607	0,0709

Pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*, biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din soluții apoase are loc în două etape, așa cum se poate vedea din analiza rezultatelor modelării cinetice. În prima etapă, procesul de biosorbție se desfășoară într-un ritm foarte rapid datorită interacțiunilor de schimb ionic de pe suprafața biomasei de alge marine verzi (Figura 5.27). În a doua etapă, biosorbția este mult mai lentă și difuzia intraparticulă devine mai importantă, iar reținerea ionilor metalici se realizează predominant pe grupările funcționale din porii biosorbentului (Figura 5.27) (Bulgariu și colab., 2011; Lucaci, 2022).

5.5. Studiul termodinamic al procesului de biosorbție

Așadar, pentru caracterizarea termodinamică a reținerii ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi (*Ulva lactuca sp.*), au fost calculati parametrii termodinamici. În Tabelul 5.13 sunt prezentate valorile parametrilor termodinamici obținute pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi (*Ulva lactuca sp.*).

Tabelul 5.13. Parametrii termodinamici (ΔG^0 , ΔH^0 și ΔS^0) obținuți pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi (*Ulva lactuca sp.*) (Ciobanu și colab., 2023).

Ioni metalici	Temperatura, K	K_L , L/g	ΔG^0 , kJ/mol	ΔH^0 , kJ/mol	ΔS^0 , J/mol K
Zn(II)	283,15	0,0096	-13,38	18,98	114,29
	298,15	0,0071	-12,26		104,78
	323,15	0,0034	-12,48		97,36
Cu(II)	283,15	0,0056	-12,21	23,39	125,71
	298,15	0,0047	-13,29		123,02
	323,15	0,0017	-17,13		125,40
Co(II)	283,15	0,0107	-10,68	8,83	68,91
	298,15	0,0085	-11,99		69,86
	323,15	0,0079	-12,81		66,96

Valorile negative ale variației energiei libere Gibbs (ΔG^0) au arătat că procesul de biosorbție are loc spontan, pentru toți ionii metalici studiați. Valorile acestui parametru sunt apropiate pentru toți ionii metalici (Zn(II), Cu(II) și Co(II)), ceea ce sugerează că mecanismul procesului de biosorbție este similar în toate cazurile.

Valorile pozitive ale variației entalpiei de biosorbție (ΔH^0) confirmă faptul că reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi (*Ulva lactuca sp.*) este un proces endoterm, care este favorizat de creșterea temperaturii. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele prezentate în Subcapitolul 5.2.5, unde s-a demonstrat că creșterea temperaturii determină o creștere destul de modestă a eficienței proceselor de biosorbție.

Valorile pozitive ale lui ΔS^0 arată că toți ionii metalici au afinitate pentru grupările funcționale de la suprafața biomasei de alge marine verzi, ceea ce face ca procesul de biosorbție să fie unul spontan.

În concluzie, aceste observații subliniază încă o dată faptul că reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa algelor marine verzi (*Ulva lactuca sp.*) este un proces cu un consum redus de energie și, totodată, poate fi considerat un proces ecologic.

5.6. Desorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) reținuți în procesul de biosorbție

Așa cum este ilustrat (Figura 5.34b), ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) sunt desorbiți cantitativ, chiar și după trei cicluri (peste 98%), iar după desorbție, aceștia sunt trecuți într-o soluție acidă, putând fi astfel reintroduși cu ușurință în procesele tehnologice (Ciobanu și colab., 2024).

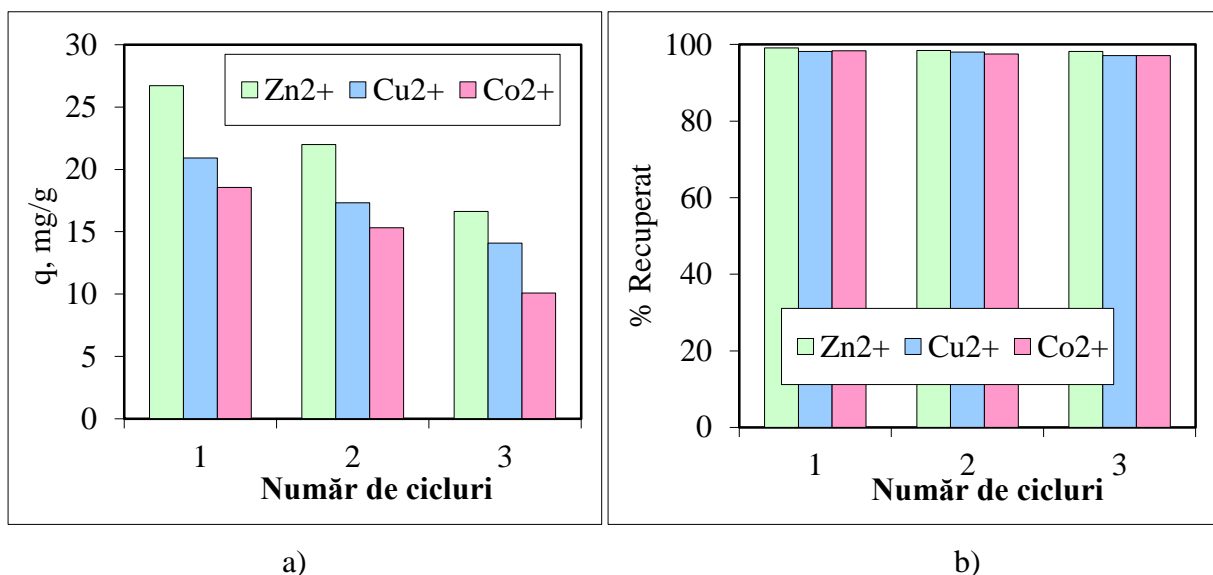


Figura 5.34. Biosorbția (a) și desorbția (b) ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* (Ciobanu și colab., 2024).

Pe de altă parte, capacitatea de biosorbție a biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* prezintă o scădere în ciclurile de biosorbție 2 și 3 (Figura 5.34a), comparativ cu ciclul 1, ceea ce înseamnă că prin tratarea biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* cu HNO₃ 0,1 N, unele grupări funcționale devin indisponibile pentru a participa la interacțiuni ulterioare cu ionii studiați din soluția apoasă (se pot forma legături intramoleculare sau biomasa de alge se degradează) (Ciobanu și colab., 2024).

În concluzie, biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* poate fi utilizată în procesul de îndepărtare a ionilor studiați din soluția apoasă, doar într-un singur ciclu de biosorbție (Ciobanu

și colab., 2024). Astfel, ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pot fi recuperați cantitativ, dar găsirea unei alternative de valorificare a biosorbentilor epuizați, reprezintă un neajuns major, din punct de vedere al protecției mediului.

CAPITOLUL 6

REȚINEREA IONILOR METALICI PE CĂRBUNE ACTIV (BIOCHAR)

Datele experimentale prezentate în Capitolul 5 au arătat că biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* are o capacitate de biosorbție moderată în procesul de îndepărtare a ionilor metalici de Zn(II), Cu(II) și Co(II), comparativ cu valorile capacităților de biosorbție obținute pe alte materiale biosorbitive din literatură (vezi Capitolul 3, Tabelul 3.3). Mai mult, acest biosorbent are o stabilitate limitată în timp. După câteva luni de la preparare, biomasa de alge marine se îngălbenește (își pierde conținutul de clorofilă), ceea ce face ca numărul de grupări funcționale să scadă semnificativ și în consecință va scădea și eficiența biomasei de alge în procesele de reținere a ionilor metalici.

Una dintre soluțiile care pot fi utilizate pentru a elimina aceste dezavantaje este transformarea (prin piroliză) a biomasei de alge marine verzi în cărbune activ (biochar).

Prin urmare, obiectivul principal al acestui capitol este obținerea unei imagini generale asupra performanțelor biosorbitive ale acestui tip de cărbune activ (obținut prin piroliza biomasei de alge (*Ulva lactuca sp.*)) în procesele de îndepărtare a ionilor metalici (Zn(II), Cu(II) și Co(II)) din medii apoase. Deoarece, prin piroliza algelor marine se obține material alcătuit predominant din carbon, dar care conține și alte elemente (cum sunt O, H, N, etc.), termenul de cărbune activ nu este cel mai adecvat pentru a denumi materialele obținute. În literatura de specialitate (limba engleză) aceste tipuri de materiale poartă denumirea generică de **biochar**, termen care, din păcate nu are corespondent în limba română. De aceea, în acest studiu, materialele obținute în urma pirolizei biomasei de alge au fost denumite „cărbune activ (biochar)”, tocmai pentru a surprinde cât mai adecvat caracteristicile lor structurale și morfologice.

Pentru realizarea studiilor experimentale din acest capitol, a fost utilizat ca material biosorbant activ (biochar) obținut din biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* la trei temperaturi de piroliză diferite și anume: 320°C, 450°C și 550°C.

6.1. Particularități structurale ale cărbunelui activ (biochar)

Înregistrarea profilelor TGA și DTA (Figura 6.1) s-a realizat pentru stabilirea celor mai adecvate temperaturi de piroliză a biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*

În consecință, pentru obținerea cărbunelui activ (biochar) din biomasa alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* cele mai adecvate temperaturi de piroliză sunt cuprinse între 320°C și 550°C, temperaturi care sunt situate după descompunerea compușilor organici aflați în structura algelor marine verzi *Ulva lactuca sp.*, și înainte de arderea compușilor rezultați (Ciobanu și colab., 2023). Acesta este principalul motiv pentru care, în acest studiu, temperaturile de piroliză au fost alese între a doua și a treia etapă de descompunere termică a biomasei de alge, respectiv 320°C, 450°C și 550°C (Ciobanu și colab., 2023). Acești cărbuni activi (biocharuri) au fost notați în funcție de temperatura de piroliză astfel: pentru temperatura de 320°C – BC 320, pentru temperatura de 450°C – BC 450, iar pentru temperatura de 550°C – BC 550.

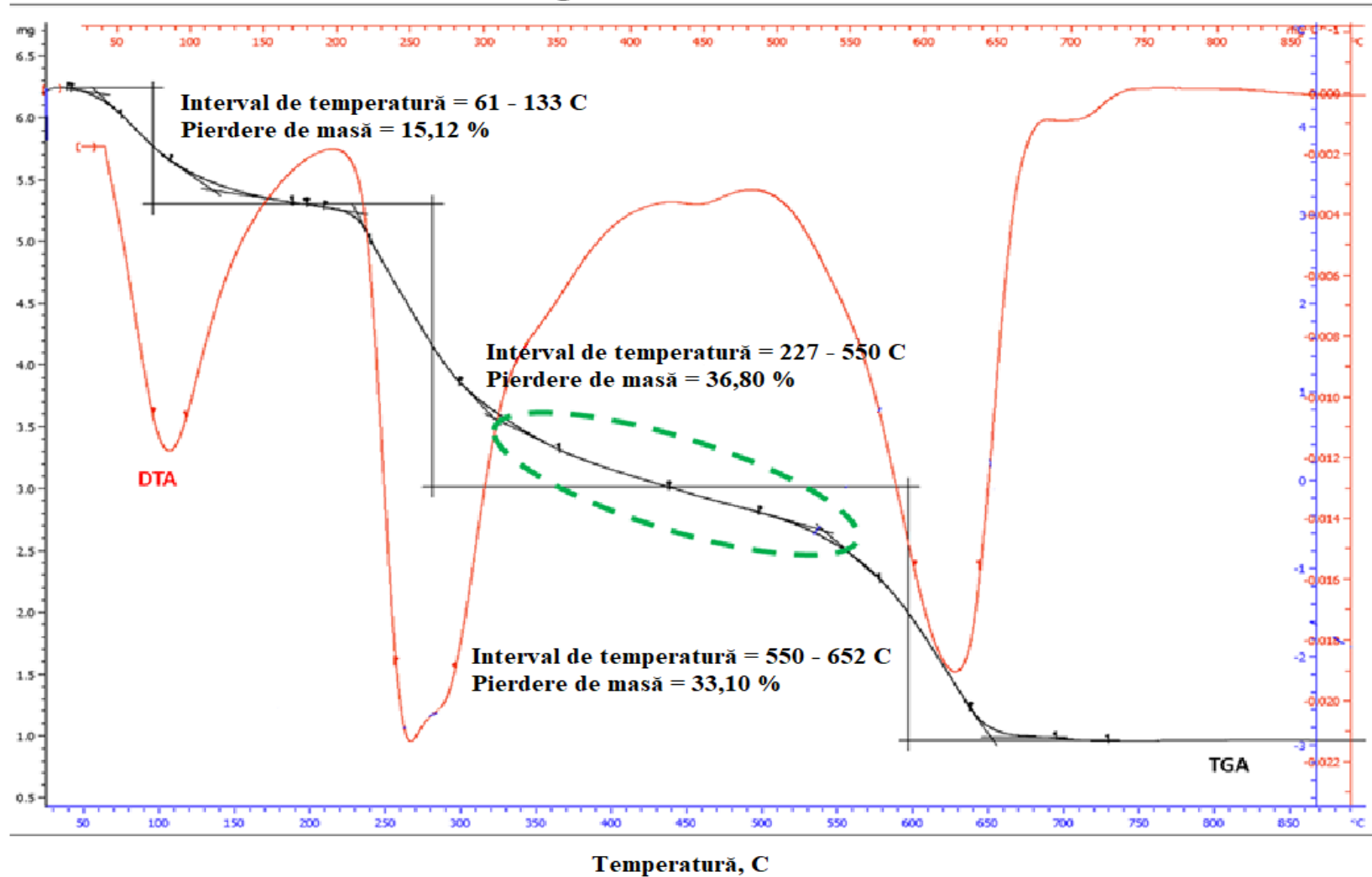
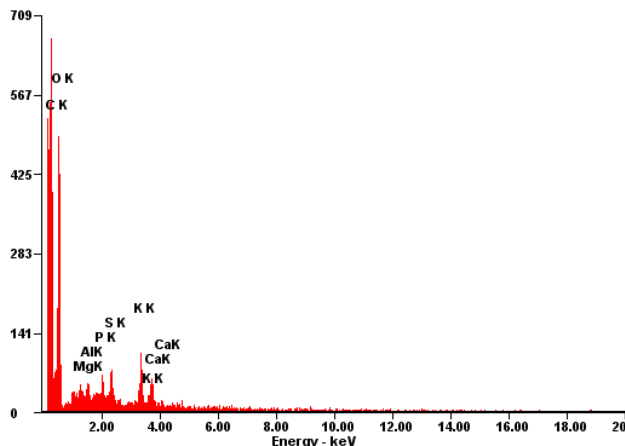


Figura 6.1. Curbele TGA și DTA obținute la degradarea termică a biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* (Ciobanu și colab., 2023).

Caracteristicile structurale ale cărbunelui activ (biochar) au fost examinate prin analiza EDAX, microscopie SEM (Scanning Electron Microscope) și spectrometrie FTIR (Fourier – transform infrared spectroscopy).

Din analiza EDAX pentru BC 320 (Figura 6.3), BC 450 (Figura 6.4) și BC 550 (Figura 6.5), datele obținute arată că odată cu creșterea temperaturii de piroliză, în domeniul de temperatură studiat (320 – 550°C), conținutul de elemente chimice din compoziția fiecărui cărbune activ (biochar) variază destul de puțin (2-5 %). Astfel, conținutul de carbon crește odată cu creșterea temperaturii de piroliză, ceea ce înseamnă că, cărbunele activ (biochar) păstrează acest element chimic în compoziția sa. Conținutul de oxigen, fosfor și aluminiu scade ceea ce înseamnă că, chiar dacă o parte din compușii organici din compoziția cărbunelui activ (biochar) se degradează termic, chiar și la o temperatura de piroliză cea mai mare, există suficiente grupări funcționale ca aceste materiale să fie utilizate ca biosorbenți. Prin urmare, piroliza biomasei de alge marive creează toate condițiile pentru a obține biosorbenți adecvați, mai ales din punct de vedere morfologic.

c:\edax32\genesis\genmaps.spc 02-Apr-2013 09:43:07
 LSecs : 44

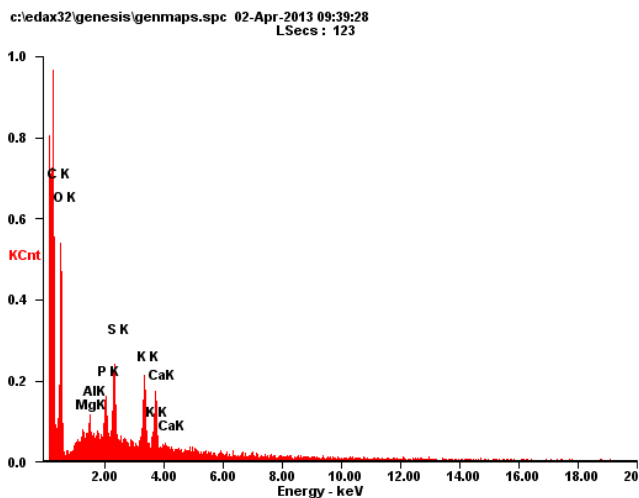


a)

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	36,44	45,78
<i>OK</i>	52,30	49,33
<i>MgK</i>	00,44	00,28
<i>AlK</i>	00,78	00,44
<i>PK</i>	01,48	00,72
<i>SK</i>	02,10	00,99
<i>KK</i>	03,87	01,49
<i>CaK</i>	02,59	00,98
<i>Matrix</i>	Corecție	ZAF

b)

Figura 6.2 Analiza EDAX (a) și datele obținute (b) pe BC 320.

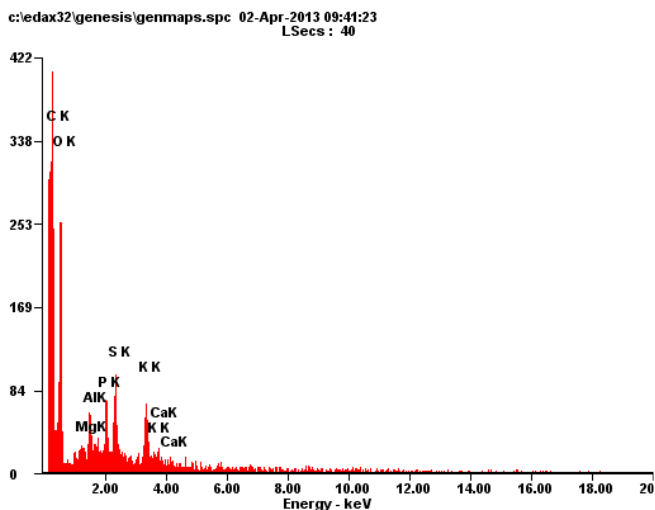


a)

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	39,08	50,44
<i>OK</i>	42,57	41,25
<i>MgK</i>	00,93	00,59
<i>AlK</i>	01,16	00,67
<i>PK</i>	02,35	01,18
<i>SK</i>	04,62	02,23
<i>KK</i>	05,33	02,11
<i>CaK</i>	03,96	01,53
<i>Matrix</i>	Corecție	ZAF

b)

Figura 6.4. Analiza EDAX (a) și datele obținute (b) pe BC 450.



a)

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	39,26	49,66
<i>OK</i>	41,57	43,27
<i>MgK</i>	00,95	00,59
<i>AlK</i>	02,22	01,25
<i>PK</i>	02,40	01,18
<i>SK</i>	03,80	01,80
<i>KK</i>	04,62	01,80
<i>CaK</i>	01,17	00,44
<i>Matrix</i>	Corecție	ZAF

b)

Figura 6.5. Analiza EDAX (a) și datele obținute (b) pe BC 550.

Morfologia suprafeței fiecărui tip de cărbunelui activ (biochar) a fost observată cu ajutorul imaginilor SEM, la diferite ordine de mărime, și a fost utilizată pentru a evalua modificările caracteristicilor morfologice ale cărbunelui activ (biochar) cauzate de variațiile temperaturii de piroliză. Datele obținute sunt prezentate în Figurile 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10 și 6.11.

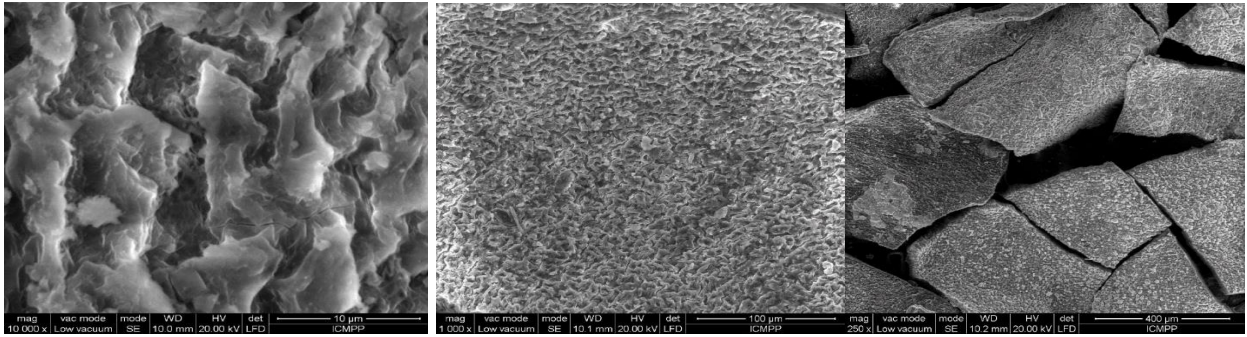


Figura 6.6. Imagini SEM ale cărbunelui activ (biochar) obținut la 320°C (BC 320) la diferite ordine de mărime.

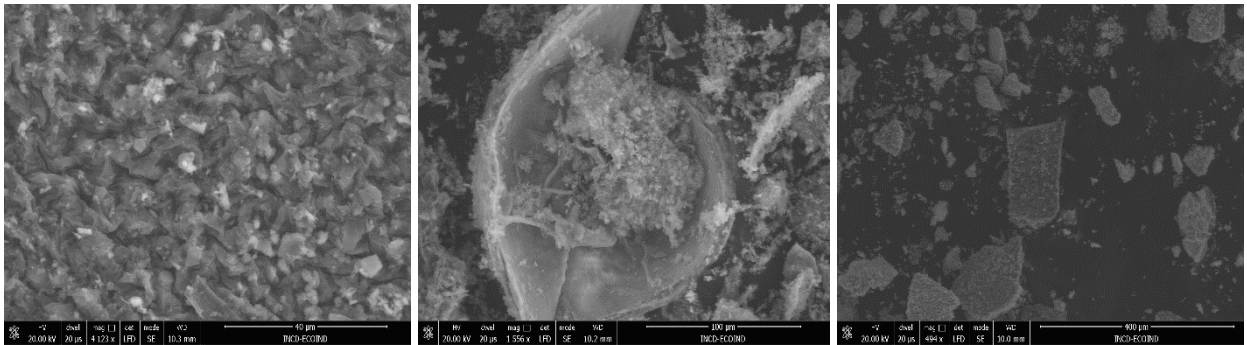


Figura 6.7. Imagini SEM ale cărbunelui activ (biochar) obținut la 450°C (BC 450) la diferite ordine de mărime.

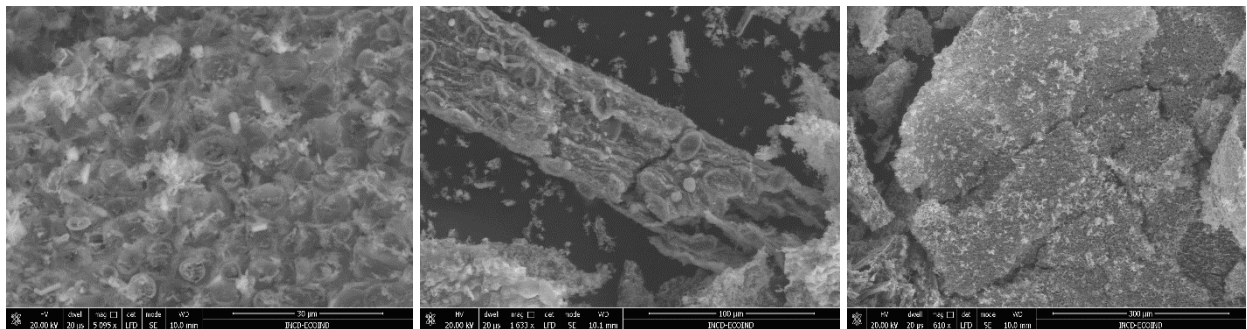


Figura 6.8. Imagini SEM ale cărbunelui activ (biochar) obținut la 550°C (BC 550) la diferite ordine de mărime.

Analizând Figurile 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10 și 6.11 se observă că structura cărbunelui activ (biochar) este una poroasă și fragmentată, în comparație cu biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca* sp. unde suprafața avea o structură aglomerată, dură și globulară.

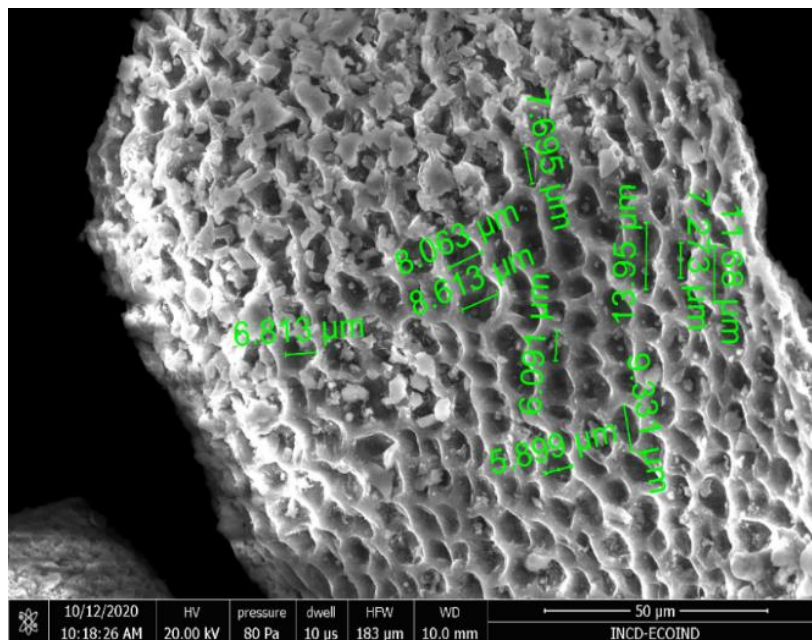


Figura 6.9. Imagine SEM a cărbunelui activ (biochar) obținut la 320°C (BC 320).

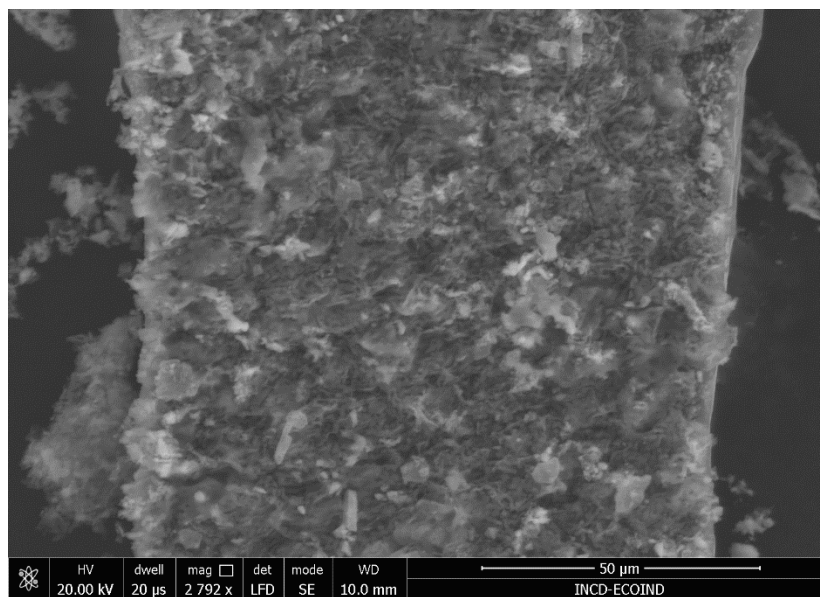


Figura 6.10 Imagine SEM a cărbunelui activ (biochar) obținut la 450°C (BC 450).

Suprafața fiecărui tip de cărbune activ (biochar) prezintă un aspect asemănător unui burete, în care diametrul porilor este mai mic pe măsură ce temperatura de piroliză este mai mare (Figurile 6.9-6.11). Astfel, dacă în cazul pirolizei la 550°C, diametrul spațiilor libere variază între 4,33 și

7,98 μm , în cazul pirolizei la 320°C, diametrul acestora poate ajunge până la 13,95 μm (Ciobanu și colab., 2023).

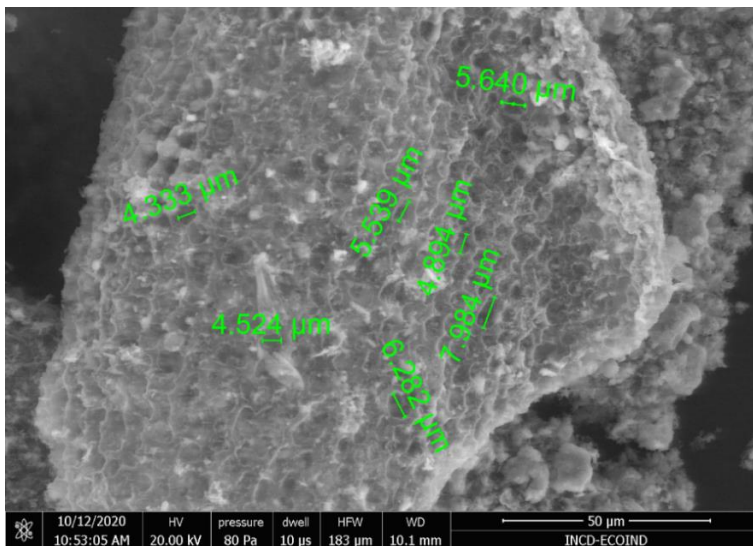


Figura 6.11. Imagine SEM a cărbunelui activ (biochar) obținut la 550°C (BC 550).

BC 320 (Figura 6.9) are o suprafață mai neregulată comparativ cu BC 550 (Figura 6.5), pe a cărei suprafață sunt prezente mai multe fisuri, respectiv mai mulți pori. Aceste caracteristici sugerează o creștere a suprafeței specifice ce poate fi favorabilă biosorbției ionilor metalici din medii apoase. Toate aceste particularități sunt deosebit de importante în examinarea eficienței procesului de biosorbție (Ciobanu și colab., 2023).

Spectrele FTIR au fost înregistrate pentru a determina natura grupărilor funcționale de pe suprafața cărbunelui activ (biochar) BC 320, BC 450 și BC 550 din biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* În comparație cu spectrul FTIR a biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* (Figura 5.4), spectrele FTIR (Figura 6.12) al BC 320, BC 450 și BC 550, sunt alcătuite dintr-un număr mai redus de benzilor de absorbție. Mai mult, numărul benzilor de absorbție (Figura 6.12) scade odată cu creșterea temperaturii de piroliză, ceea ce subliniază încă odată faptul că pe măsură ce temperatura de piroliză crește, gradul de descompunere al compușilor organici din compoziția biomasei de ale este mai accentuat. În plus, odată cu creșterea temperaturii de piroliză are loc deplasarea benzilor de biosorbție la numere de undă mai mici, ceea ce sugerează transformarea grupărilor funcționale superficiale (Ciobanu și colab., 2023).

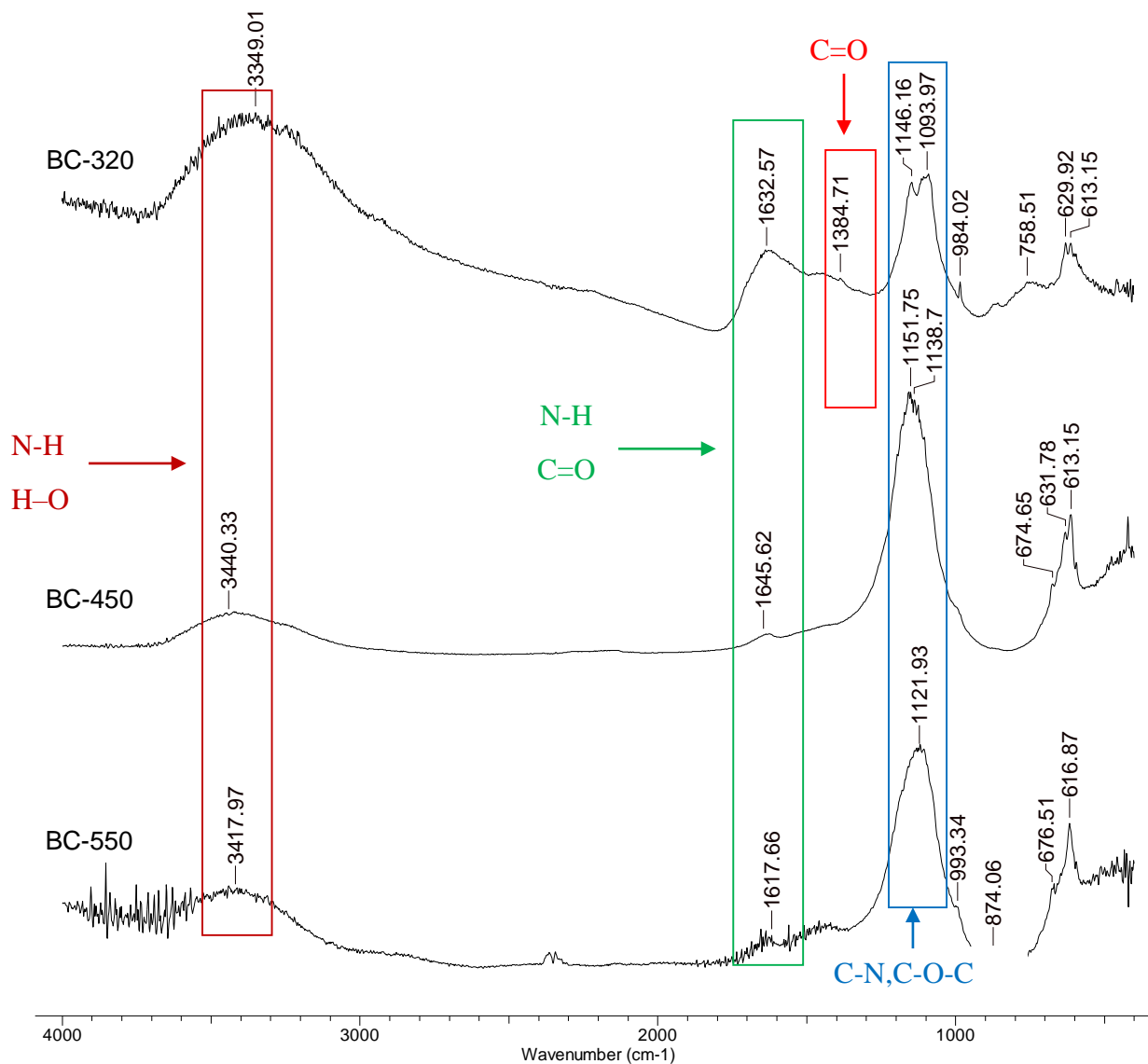


Figura 6.12. Spectrul FTIR al BC 320, BC 450 și BC 550.

6.2. Stabilirea condițiilor optime de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar)

6.2.1. Influența pH-ului initial

Variația capacității de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) la diferite valori ale pH-ului soluției inițiale este prezentată în Figura 6.13, Figura 6.14 și Figura 6.15.

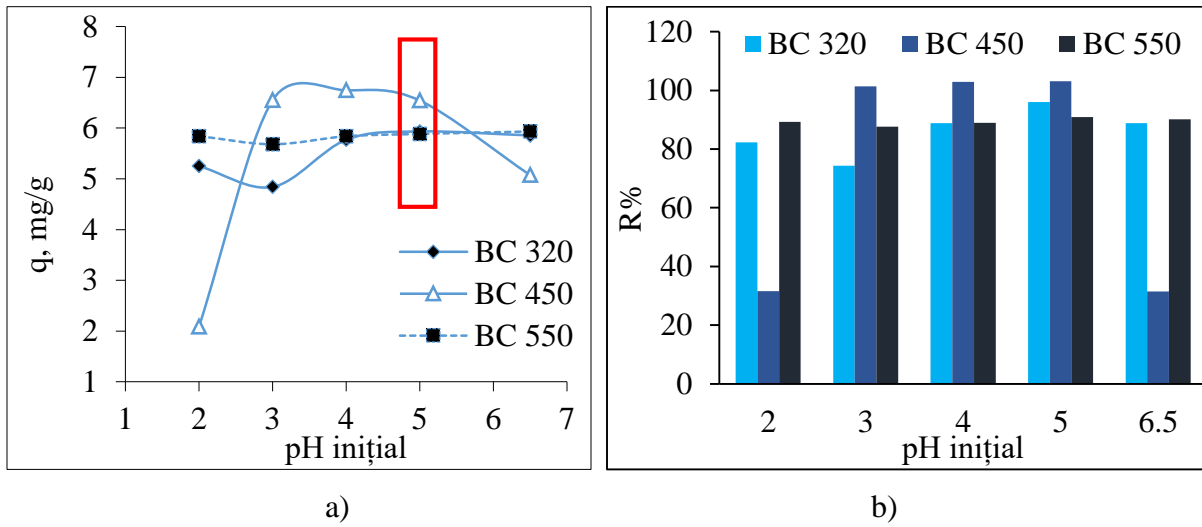


Figura 6.13. Influența pH-ului inițial al soluției asupra valorilor lui q (a) și procentului de îndepărtare (b) în cazul ionilor de Zn(II) (doza biosorbent = 4,0 g/L; $c_0 = 26,48$ mg/L; timp de contact = 24 ore; temperatură 20° C).

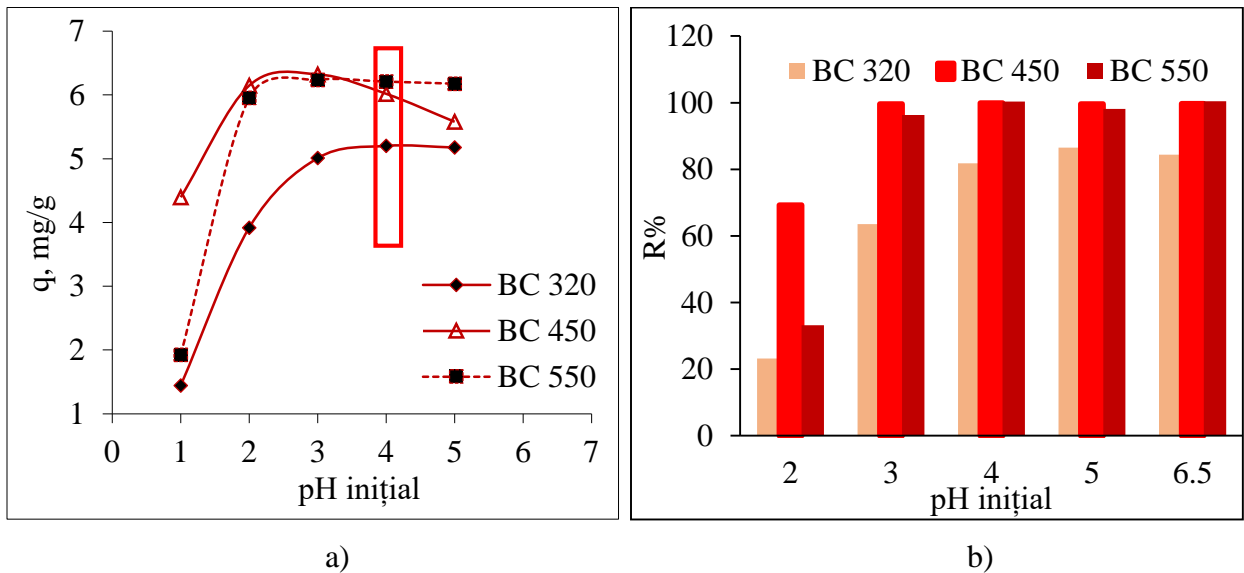


Figura 6.14. Influența pH-ului inițial al soluției asupra valorilor lui q (a) și procentului de îndepărtare (b) în cazul ionilor de Cu(II) (doza biosorbent = 4,0 g/L; $c_0 = 25,47$ mg/L; timp de contact = 24 ore; temperatură 20°C).

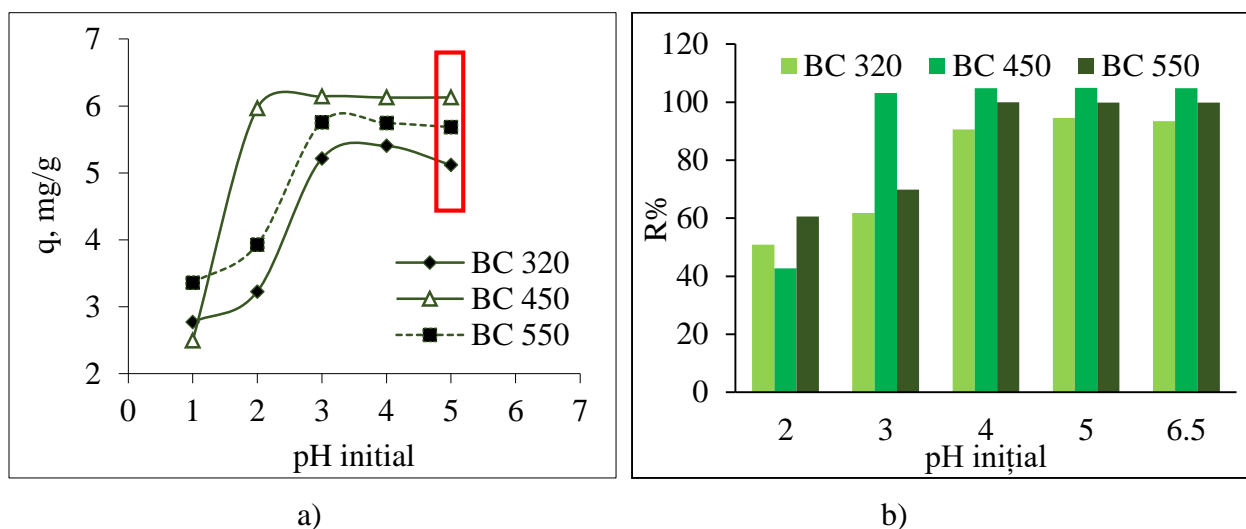


Figura 6.15. Influența pH-ului inițial al soluției asupra valorilor lui q (a) și procentului de îndepărtare (b) în cazul ionilor de Co(II) (doza biosorbent = 4,0 g/L; $c_0 = 23,57$ mg/L; timp de contact = 24 ore; temperatură 20°C).

Rezultatele determinărilor experimentale arată că pH-ul optim al soluției inițiale pentru reținerea ionilor de Zn(II) și Co(II) este 5,0, iar pentru ionii de Cu(II) pH-ul este 4,0, și corespunde capacității maxime de biosorbție, pe cele trei tipuri de cărbune activ (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550).

6.2.2. Influența dozei de biosorbent

Comparând cu rezultatele obținute pentru influența dozei de biosorbent pentru cazul cărbunelui activ (biochar) obținut la 320°C, 450°C și 550°C, creșterea dozei de biosorbent de la 4,0 la 40,0 g/L, determină o scădere a capacității de biosorbție (Figura 6.16a, Figura 6.17a și Figura 6.18a). Pe de altă parte, creșterea numărului de centri activi (grupări funcționale superficiale) capabili să interacționeze cu ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II), odată cu creșterea cantității de biosorbent determină o creștere a procentului de îndepărtare ($R, \%$) (Figura 6.17b și Figura 6.18b).

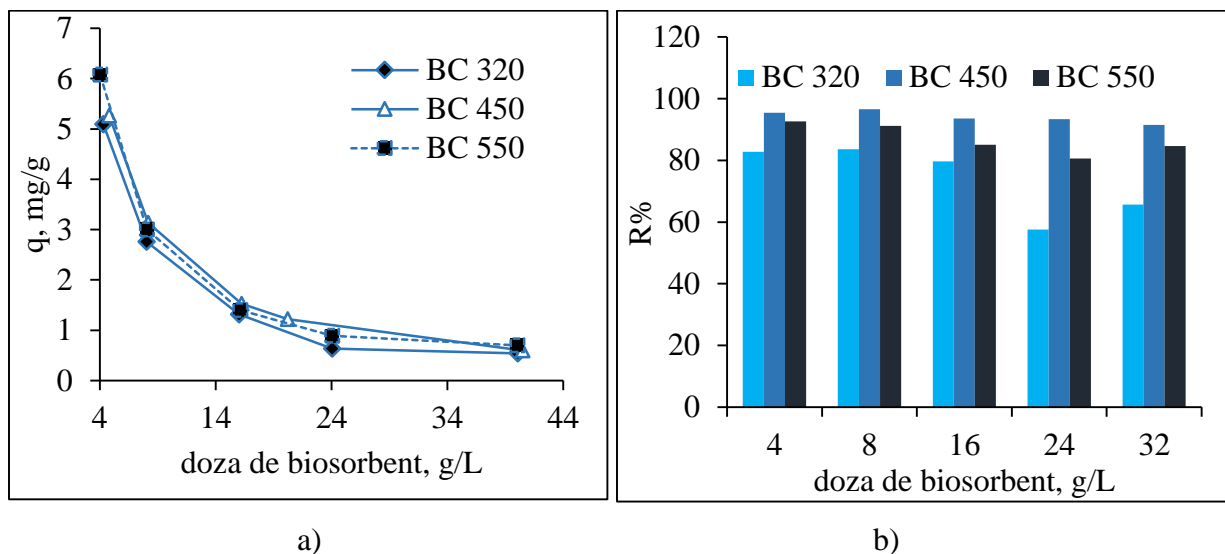


Figura 6.16. Influența dozei de biosorbent asupra variației lui q (a) și a procentului de îndepărtare (b) în cazul biosorbției ionilor de Zn(II) pe cărbunele activ (biochar) obținut la cele trei temperaturi de piroliză (pH = 5,0; $c_0 = 26,48$ mg/L; timp de contact = 24 ore; temperatură 20°C).

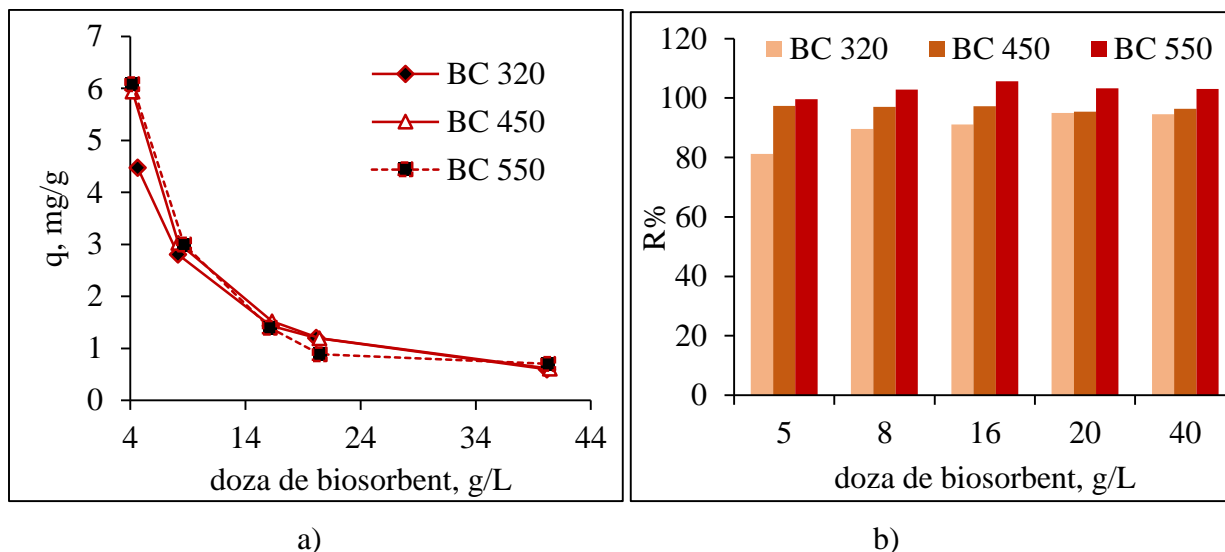


Figura 6.17. Influența dozei de biosorbent asupra variației lui q (a) și a procentului de îndepărtare (b) în cazul biosorbției ionilor de Cu(II) pe cărbunele activ (biochar) obținut la cele trei temperaturi de piroliză (pH = 4,0; $c_0 = 25,47$ mg/L; timp de contact = 24 ore; temperatură 20°C).

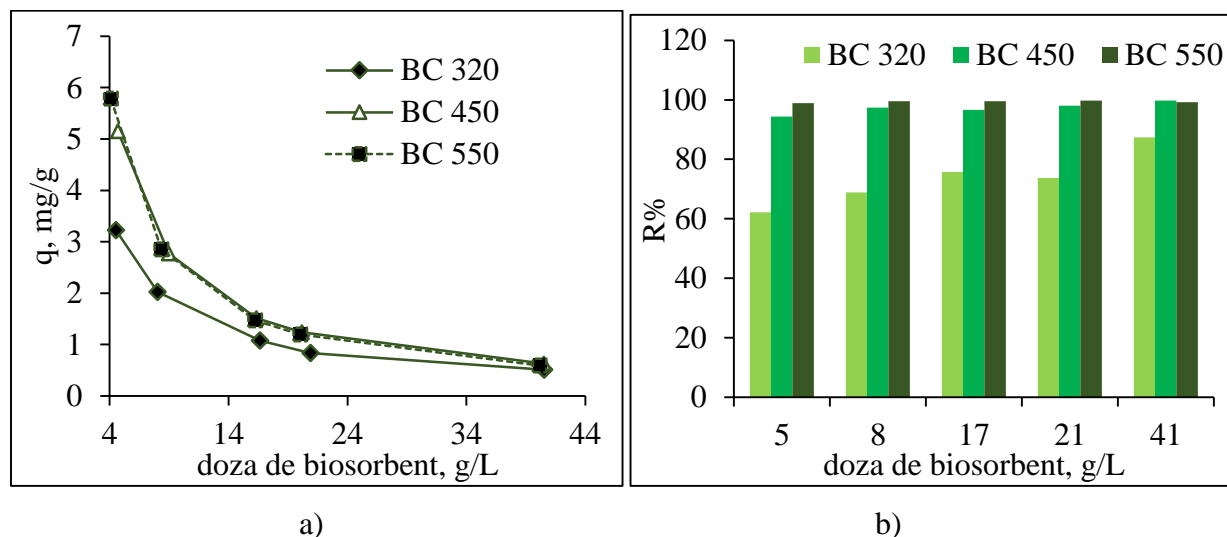


Figura 6.18. Influența dozei de biosorbent asupra variației lui q (a) și a procentului de îndepărtare (b) în cazul biosorbției ionilor de Co(II) pe cărbunele activ (biochar) obținut la cele trei temperaturi de piroliză ($\text{pH} = 5,0$; $c_0 = 23,57 \text{ mg/L}$; timp de contact = 24 ore; temperatură 20°C).

Așadar, la o valoare optimă a dozei de biosorbent de $4,0 \text{ g/L}$ ($0,1 \text{ g/25 mL}$ soluție apoasă), eficiența cărbunelui activ (biochar) în procesele de îndepărtare a ionilor metalici urmează ordinea: $\text{BC 550} > \text{BC 450} > \text{BC 320}$, și arată că dintre toți cărbunii activi (biocharuri) obținuți prin piroliza biomasei de alge marine verzi, BC 550 are eficiența cea mai mare în procesele de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din medii apoase.

Prin urmare, valoarea optimă a dozei de biosorbent pentru studiile ulterioare a fost stabilită la $0,1 \text{ g/25 mL}$ ($4,0 \text{ g/L}$).

6.2.3. Influența concentrației inițiale a ionilor metalici

Capacitatea de biosorbție a cărbunelui activ (biochar) obținut la 320°C , 450°C și 550°C (BC 320, BC 450 și BC 550) a fost studiat în funcție de concentrația inițială a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) într-un domeniu de concentrație între $13,24 \text{ mg/L}$ - $158,90 \text{ mg/L}$ pentru ionii de Zn(II), $12,74 \text{ mg/L}$ și $152,83 \text{ mg/L}$ pentru ionii de Cu(II), și respectiv între $11,78 \text{ mg/L}$ - $141,44 \text{ mg/L}$ pentru ionii de Co(II), la valorile optime ale pH-ului și a dozei de biosorbent, stabilite anterior ca fiind optime. Efectul concentrației inițiale asupra procesului de biosorbție a celor trei

ioni metalici studiați pe cărbunele activ (biochar) obținut la 320°C, 450°C și 550°C sunt prezentate în Figura 6.19, Figura 6.20 și Figura 6.21.

Din Figura 6.19 se poate observa că creșterea concentrației inițiale a ionilor de Zn(II) (în intervalul de concentrație menționat) determină o creștere a capacității de biosorbție (q , mg/g) concomitent cu o scădere a procentului de îndepărtare (R , %) (Figura 6.22).

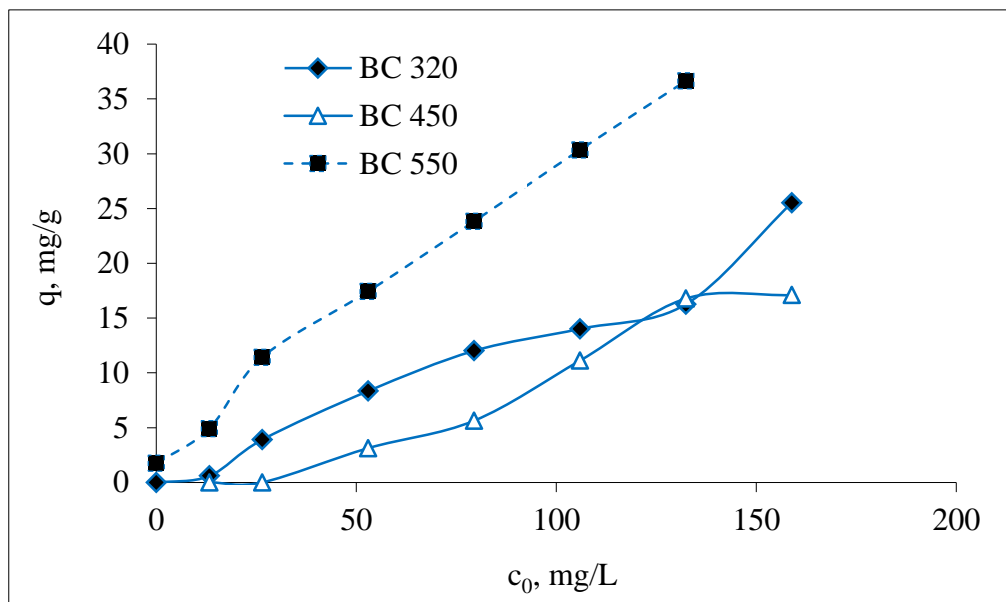


Figura 6.19. Variația capacității de biosorbție (q , mg/g) a ionilor de Zn(II) în funcție de concentrația inițială, pentru BC 320, BC 450 și BC 550 (pH = 5,0; doza de biosorbent 4,0 g/L; timp de contact = 24 ore; temperatură 20°C).

În Figura 6.20 este ilustrată variația capacității de biosorbție în cazul ionilor de Cu(II), în funcție de concentrația inițială, iar în Figura 6.23, sunt prezentate valorile procentelor de îndepărtare (R , %), în același interval de concentrație. Analiza acestor rezultate arată că odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor de Cu(II), crește și capacitatea de biosorbție pentru toți cei trei cărbuni activi (BC 320, BC 450 și BC 550), dar există o scădere a procentului de îndepărtare în cazul BC 320 și BC 450. În cazul BC 550, procentul de îndepărtare are o creștere nesemnificativă.

În cazul ionilor de Co(II), odată cu creșterea concentrației inițiale, crește și valoarea capacității de biosorbție (q , mg/g) pe toți cei trei cărbuni activi (BC 320, BC 450 și BC 550) (Figura 6.21), dar are loc scăderea procentului de îndepărtare (R , %) (Figura 6.24).

Variația valorilor capacității de biosorbție (q , mg/g) și ale procentului de îndepărtare (R , %) este o consecință directă a creșterii raportului dintre numărul ionii metalici din soluția apoasă (care este cu atât mai mare cu cât concentrația inițială este mai mare) și numărul limitat de centri activi de la suprafața cărbunelui activ (biochar) (datorat menținerii constante a dozei de biosorbent) (Ciobanu și colab., 2022). Conform rezultatelor obținute, se poate observa ca valorile lui q (mg/g) urmează ordinea $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)}$, indiferent de cărbunele activ (biochar) utilizat ca biosorbent.

Comparând rezultatele experimentale obținute pentru reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* (vezi Capitolul 5, Tabelul 5.3) și cele obținute în cazul utilizării BC 320, BC 450 și BC 550 ca biosorbent, se poate constata că eficiența procesului de biosorbție este semnificativ îmbunătățită atunci când se utilizează cărbunii activi (biocharurile) în procesele de îndepărtare a ionilor metalici (Tabelul 6.4).

Rezultatele prezentate în Tabelul 6.4 arată că, pentru valoarea cea mai mică a concentrației inițiale a ionilor metalici, concentrația acestora după finalizarea biosorbției pe cei trei cărbuni activi (biochar-uri) este mai mică decât valoarea maxim admisă de legislația în vigoare (NTPA (002/2005)). Mai mult, din Tabelul 6.4, se poate observa că:

- Cel mai eficient cărbune activ (biochar) este BC 550 pentru ionii de Zn(II) și Cu(II), și BC 450 pentru ionii de Co(II);
- Concentrația finală cea mai mică în aceste condiții este de 0,17 mg/L în cazul ionilor de Zn(II), 0,04 mg/L în cazul ionilor de Cu(II) și respectiv, 0,10 mg/L în cazul ionilor de Co(II).

Prin urmare, utilizarea acestor cărbuni activi (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550) asigură îndepărtarea eficientă a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din soluțiile apoase, în condițiile experimentale optime și prezintă perspective din punct de vedere practic pentru utilizarea lor la scară largă.

Tabelul 6.4. Concentrația ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) analizată în procesul de biosorbție pe
 cărbunele activ (biochar).

Ioni metalici	Cărbune activ (Biochar)	c ₀ , mg/L	c _f , mg/L	Concentrația maximă admisă (mg/L)	
				NTPA 001/2005	NTPA 002/2005
Zn(II)	BC 320	13,24	0,21	0,5	1,0
	BC 450		0,20		
	BC 550		0,17		
Cu(II)	BC 320	12,73	0,19	0,1	0,2
	BC 450		0,04		
	BC 550		0,03		
Co(II)	BC 320	11,78	0,34	0,5	-
	BC 450		0,10		
	BC 550		0,22		

6.2.4. Influența timpului de contact

Figura 6.25. prezintă datele experimentale obținute la studiul influenței timpului de contact dintre cărbunele activ (biochar) și soluția apoasă care conține ionii de Zn(II), de concentrație dată, asupra eficienței îndepărtării acestora, în timp ce în Figura 6.26 și Figura 6.27, sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în acest caz, pentru ionii de Cu(II) și respectiv Co(II).

Valorile obținute pentru procentul de îndepărtare în cazul celor trei ioni metalici studiați pe cele trei tipuri de cărbune activ (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 55) sunt prezentate în Figurile 6.25b, 6.26b și 6.27b.

Rezultatele experimentale (Figurile 6.25-6.27) arată că, atât capacitatea de biosorbție (q , mg/g) cât și procentul de îndepărtare (R%) crește odată cu creșterea timpului de contact, indiferent de natura ionului metalic sau a cărbunelui activ (biochar) utilizat în procesul de biosorbție.

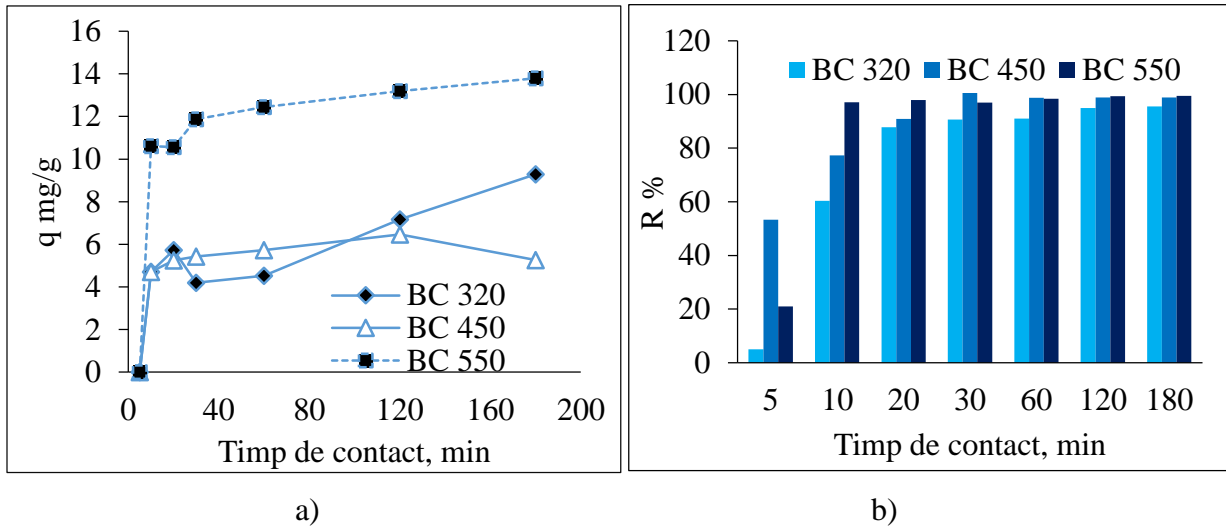


Figura 6.25. Variația capacității de biosorbție (a) și procentul de îndepărtare (b) a ionilor de Zn(II) pe cărbunele activ (biochar) în funcție de timpul de contact (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, temperatura de 21±1°C)

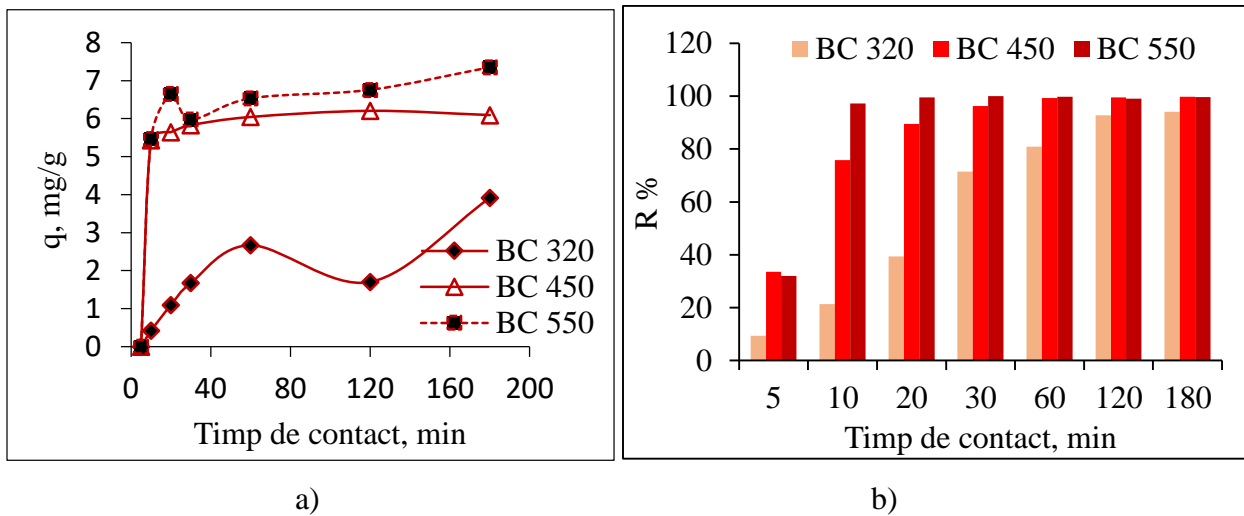


Figura 6.26. Variația capacității de biosorbție (a) și procentul de îndepărtare (b) a ionilor de Cu(II) pe cărbunele activ (biochar) în funcție de timpul de contact (pH = 4,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, temperatura de 21±1°C).

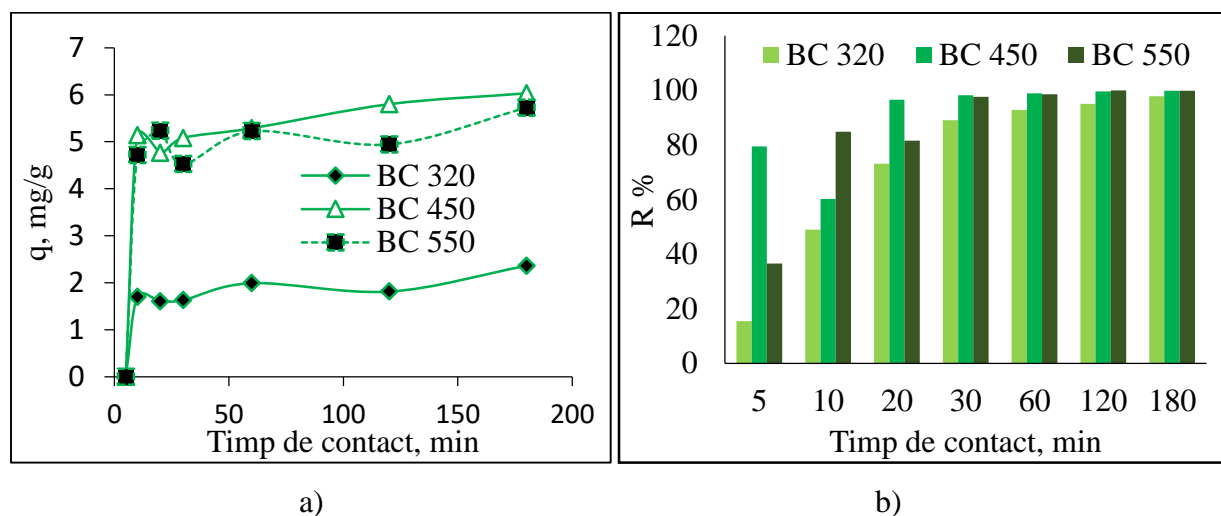


Figura 6.27. Variația capacității de biosorbție (a) și procentul de îndepărtare (b) a ionilor de Co(II) pe cărbunele activ (biochar) în funcție de timpul de contact (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, temperatura de $21 \pm 1^\circ\text{C}$).

Mai mult, această creștere are loc în două etape:

- (i) Prima etapă este caracterizată de o reținere rapidă a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II), și este datorată numărului mare de centri activi liberi de la suprafața cărbunelui activ (biochar) (Ciobanu și colab., 2022). Această etapă este cuprinsă în intervalul 0 – 60 minute.
- (ii) În cea de a doua etapă, capacitatea de biosorbție (respectiv procentul de îndepărtare) cresc mai lent, și este datorată difuziei ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) în porii cărbunelui activ (biochar). Această etapă începe la valori ale timpului de contact mai mari de 60 minute.

Valorile procentelor de îndepărtare pentru cei trei ioni metalici studiați, după 180 de minute, urmează ordinea:

- Ionii de Zn(II): BC 550 (99,52%) > BC 450 (98,93%) > BC 320 (95,50%);
- Ionii de Cu(II): BC 550 (99,77%) > BC 450 (99,68%) > BC 320 (94,07%);
- Ionii de Co(II): BC 550 (99,91%) > BC 450 (99,88%) > BC 320 (97,83%).

Prin urmare, conform valorilor procentelor de îndepărtare obținute experimental, după 180 de minute cel mai eficient biosorbent în reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din medii apoase este BC 550, urmat de BC 450 și BC 320.

Pe baza acestor observații, se poate spune că cei trei cărbuni activi (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550) au o eficiență ridicată în reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II), cele mai mari procente de procente de îndepărtare fiind obținute pentru ionii de Cu(II), urmat de ionii de Co(II) și Zn(II). Mai mult, tot pe baza datelor experimentale s-a putut stabili că un timp de contact de 180 de minute este suficient pentru atingerea stării de echilibru, indiferent de natura ionului metalic sau ca cărbunelui activ (biochar) studiat.

6.2.5. Influența temperaturii

Influența temperaturii asupra procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar) obținut la 320°C și 550°C (BC 320 și BC 550) și a fost examinată la trei valori de temperatură 5°C, 22°C, 50°C. Ținând cont de faptul că temperatura influențează foarte puțin procesul de biosorbție în cazul biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca* sp. (vezi Capitolul 5) și pentru a reduce numărul de experimente de laborator, influența temperaturii a fost studiată experimental pentru toți cei trei ioni metalici, doar pe BC 320 și BC 550.

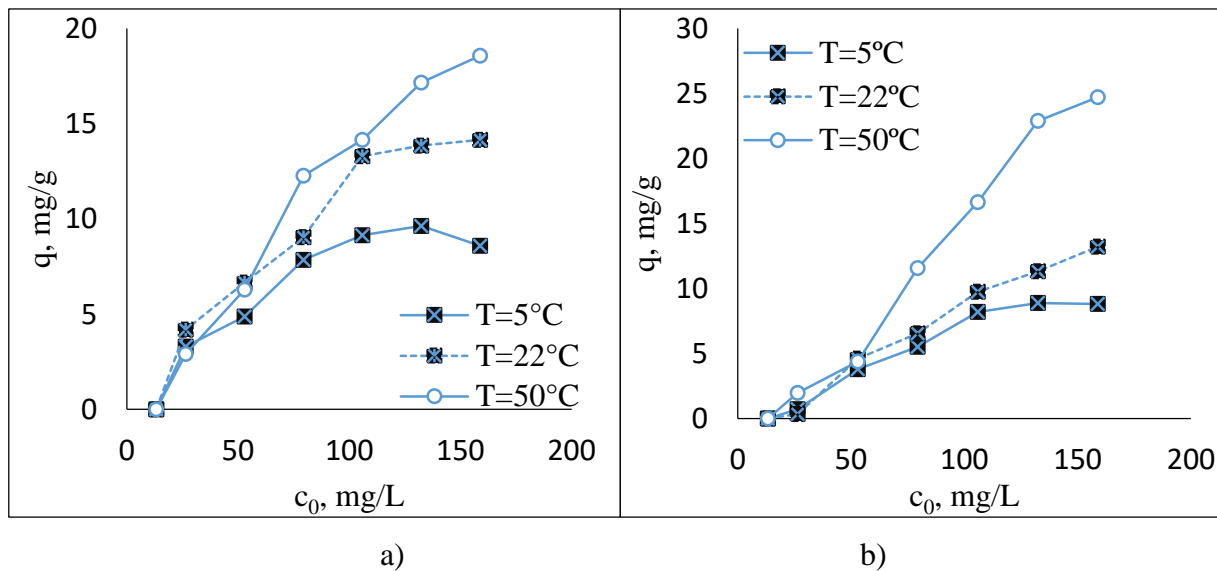


Figura 6.28. Influența temperaturii asupra reținerii ionilor de Zn(II) pe cărbunele activ (biochar) BC 320 (a) și BC 550 (b) (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 3 h).

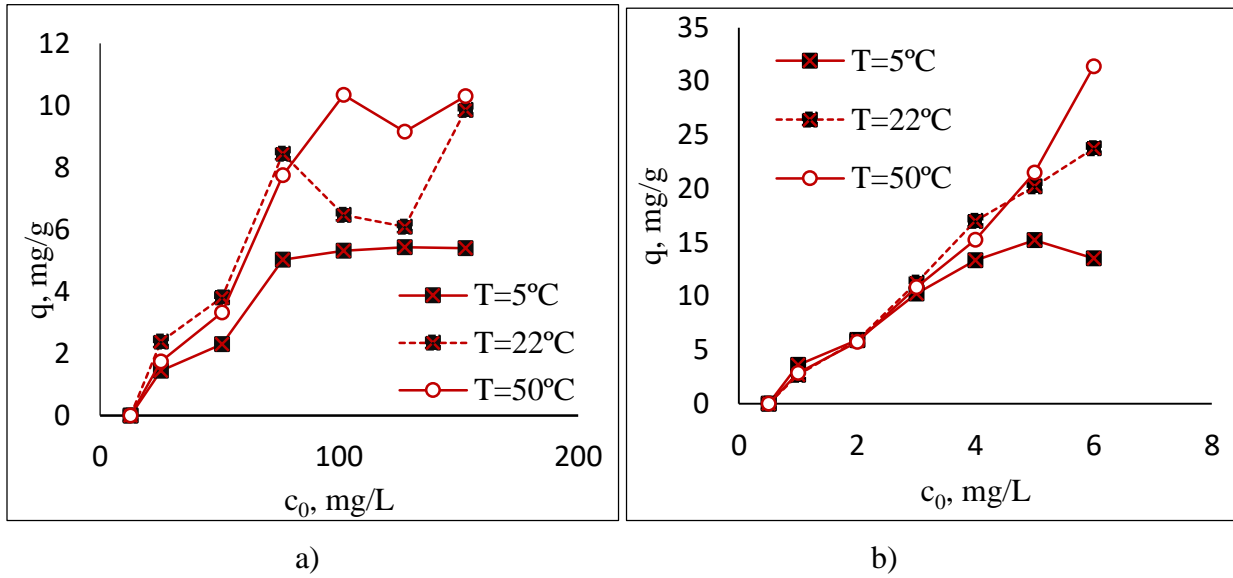


Figura 6.29. Influența temperaturii asupra reținerii ionilor de Cu(II) pe cărbunele activ (biochar) BC 320 (a) și BC 550 (b) (pH = 4,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 3 h).

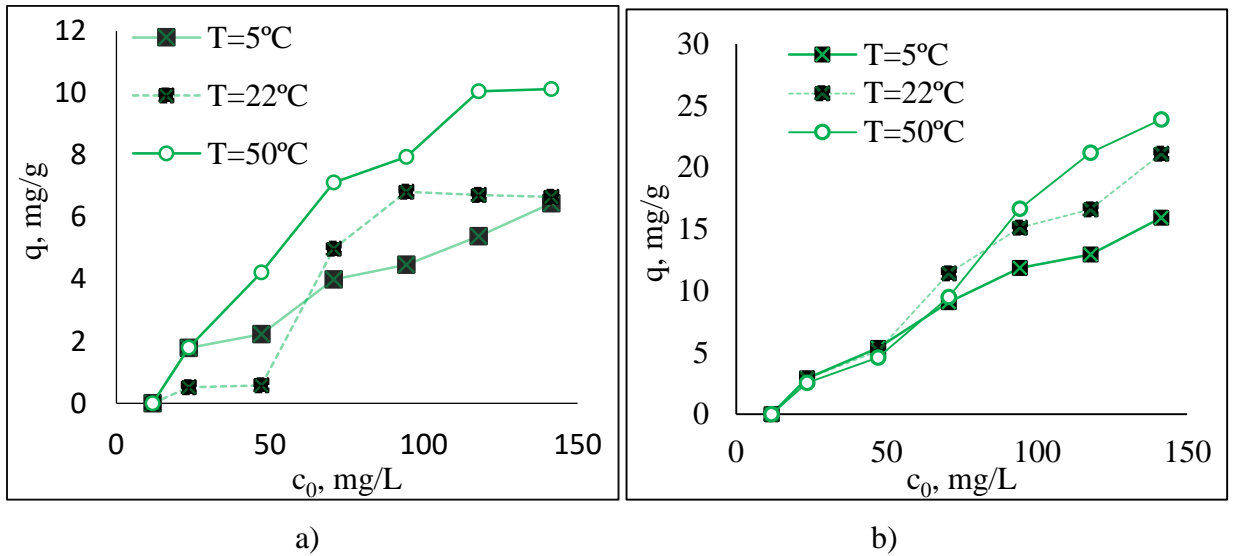


Figura 6.30. Influența temperaturii asupra reținerii ionilor de Co(II) pe cărbunele activ (biochar) BC 320 (a) și BC 550 (b) (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 3 h).

Conform rezultatelor din Figura 6.28a, temperatura nu influențează semnificativ procesul de biosorbție asupra reținerii ionilor de Zn(II) pe cărbunele activ (biochar) BC 320 (a) și BC 550

(b) (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 3 h). Același lucru se poate spune și în cazul ionilor de Cu(II) (Figura 29a) și al ionilor de Co(II) (Figura 30a).

Toate aceste observații arată că variația capacității de biosorbție este nesemnificativă în intervalul de temperatură studiat (5 – 50°C), indiferent de ionul metalic prezent în soluția apoasă. Prin urmare, reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 320 și BC 550, poate fi realizată la temperatura camerei, acest lucru fiind mai avantajos din punct de vedere economic.

6.3. Modelarea izotermelor de biosorbție

În Figurile 6.31, 6.32, 6.33 se regăsesc reprezentările liniare ale modelului Langmuir pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din medii apoase pe cărbunele activ (biochar) obținut la cele trei temperaturi de piroliză (BC 320, BC 450 și BC 550).

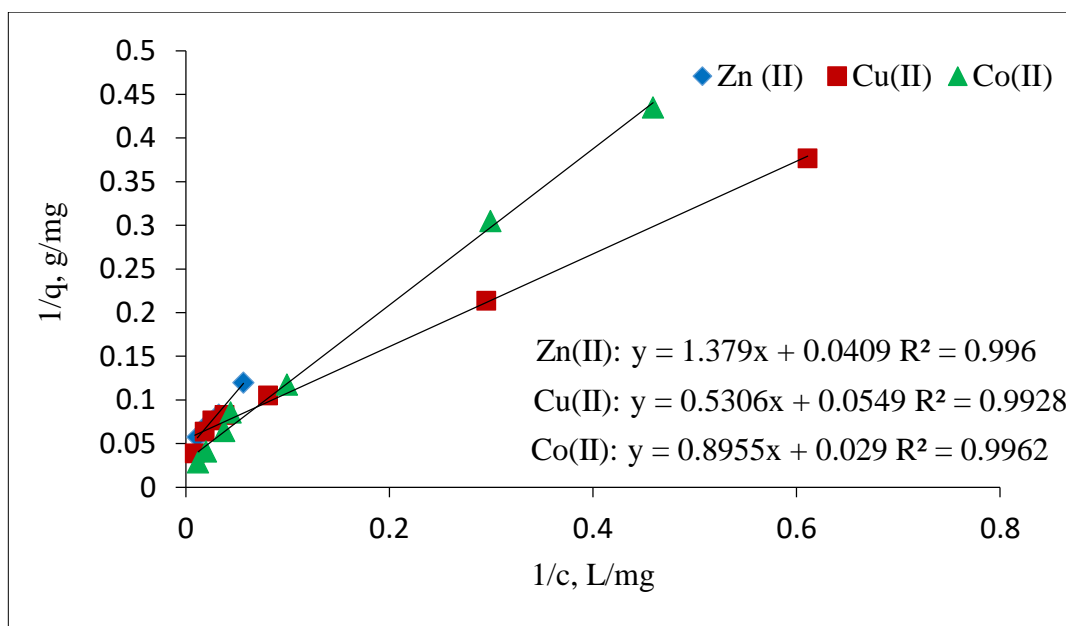


Figura 6.31. Reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 320 (pH = 5,0 respectiv 4,0 pentru Cu(II); doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact 24 h).

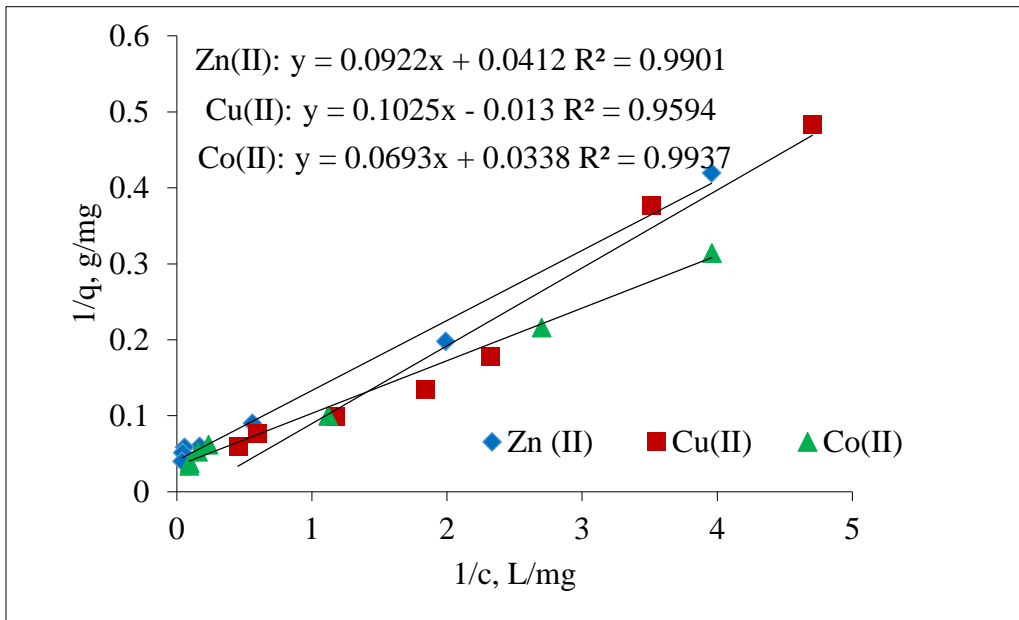


Figura 6.32. Reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 450 (pH = 5,0 respectiv 4,0 pentru Cu(II); doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact 24 h).

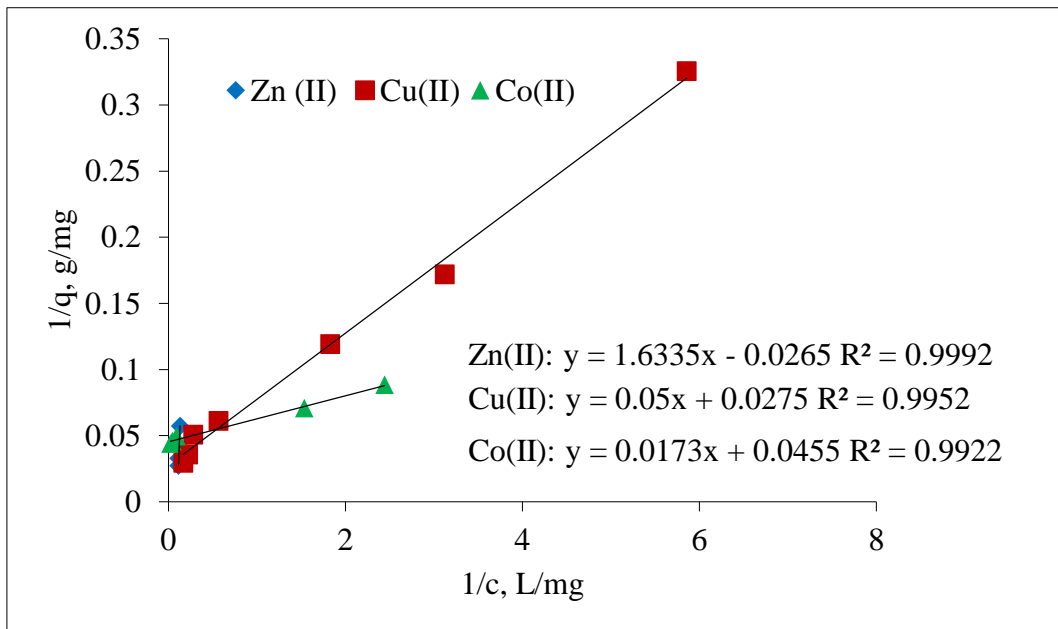


Figura 6.33. Reprezentarea liniară a modelului Langmuir pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 550 (pH = 5,0 respectiv 4,0 pentru Cu(II); doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact 24 h).

Tabelul 6.6. Valorile parametrilor caracteristici modelului Langmuir obținute pentru biosorbția ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 320, BC 450 și BC 550.

Ioni metalici	Parametri	BC 320	BC 450	BC 550
Zn(II)	R^2	0,9960	0,9901	0,9992
	$q_{max}, mg/g$	24,4498	29,2718	37,7358
	$K_L, L/g$	0,0296	0,4468	0,5162
Cu(II)	R^2	0,9928	0,9597	0,9952
	$q_{max}, mg/g$	18,2149	26,9230	36,3636
	$K_L, L/g$	0,1034	0,1275	0,5500
Co(II)	R^2	0,9962	0,9937	0,9922
	$q_{max}, mg/g$	23,8713	29,5858	21,9780
	$K_L, L/g$	0,0329	0,4877	2,6300

Datele experimentale obținute sunt descrise cel mai bine modelul Langmuir, indiferent de natura ionului metalic sau tipul de cărbune activ (biochar) (BC 320, BC 450, BC 550).

Conform Tabelului 6.7, valorile maxime (q_{max} , mg/g) ale capacităților de biosorbție determinate pentru reținerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) sunt mai mari pe cărbunele activ (biochar) față de cele obținute pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*, și arată că BC 550 este mai adecvat pentru reținerea ionilor de Zn(II) și Cu(II), în timp ce pentru ionii de Co(II) BC 450 are eficiența cea mai mare.

Izotermele experimentale obținute în cazul biosorbției ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar) obținut la cele trei temperaturi (BC 320, BC 450 și BC 550) sunt descrise cel mai bine de modelului Langmuir, iar această concordanță este susținută de valorile coeficientului de regresie (R^2), obținut din analiza statistică. Prin urmare, conform ipotezelor modelului Langmuir, biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) se desfășoară prin interacțiuni chimice între ionii metalici și grupările funcționale superficiale ale cărbunelui activ (biochar), până când suprafața acestuia este acoperită de un monostrat (Ciobanu și colab., 2023; Rangabhashiyam și colab., 2014).

În Figurile 6.34, 6.35, 6.36 se regăsesc reprezentările liniare ale modelului Freundlich pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar) obținut la cele trei temperaturi de piroliză (BC 320, BC 450 și BC 550).

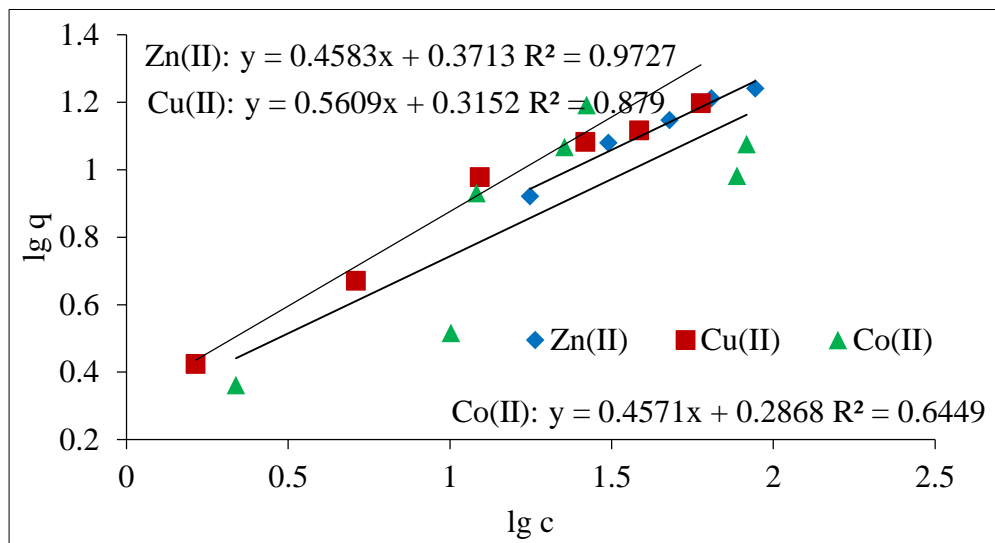


Figura 6.34. Reprezentarea liniară a modelului Freundlich pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 320 (pH = 5,0 respectiv 4,0 pentru Cu(II); doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact 24 h).

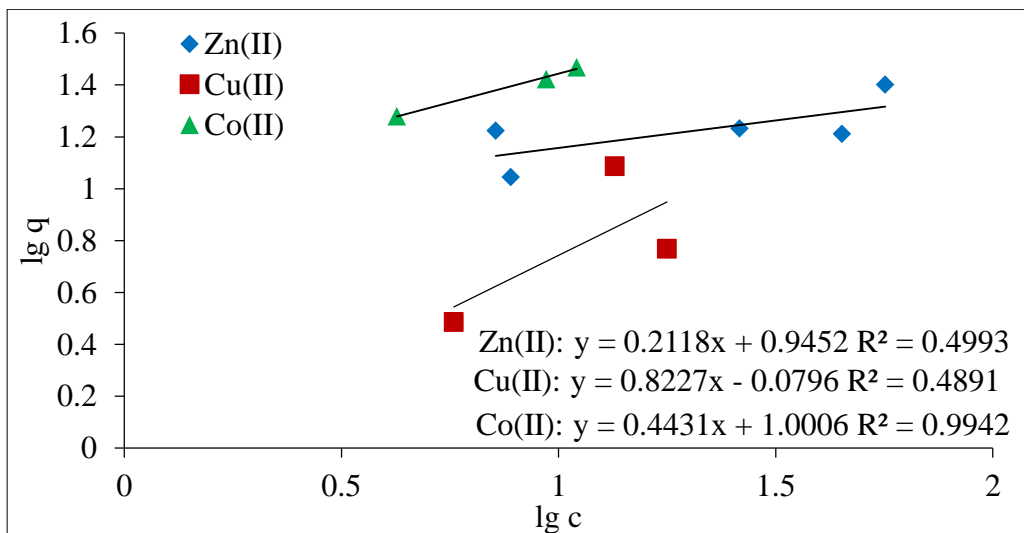


Figura 6.35. Reprezentarea liniară a modelului Freundlich pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 450 (pH = 5,0 respectiv 4,0 pentru Cu(II); doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact 24 h).

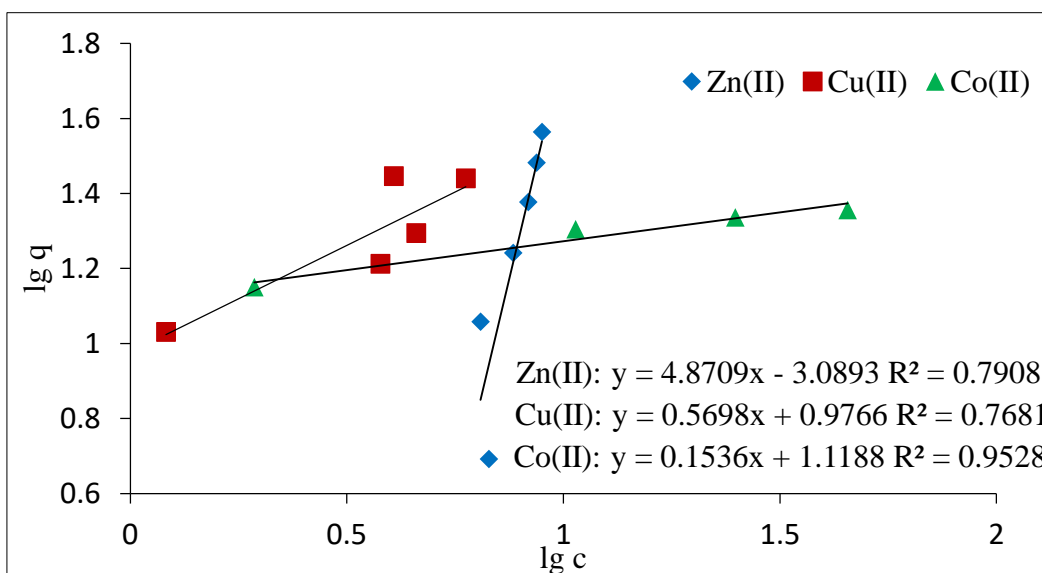


Figura 6.36. Reprezentarea liniară a modelului Freundlich pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 550 (pH = 5,0 respectiv 4,0 pentru Cu(II); doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact 24 h).

Tabelul 6.9. Valorile parametrilor caracteristici ai modelului Freundlich obținute pentru ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) în procesul de biosorbție pe cărbunele activ (biochar).

Ioni metalici	Parametri	BC 320	BC 450	BC 550
Zn(II)	R^2	0,9729	0,4993	0,7908
	n	2,1819	4,7214	0,2053
	$K_F, L/g$	2,3512	8,8145	12,2828
Cu(II)	R^2	0,879	0,4891	0,7681
	n	1,7828	1,2155	1,7550
	$K_F, L/g$	2,0663	1,2011	9,4754
Co(II)	R^2	0,6449	0,9942	0,9528
	n	2,1877	2,2568	6,5104
	$K_F, L/g$	1,9355	10,0138	13,1461

Tabelul 6.9 prezintă valorile parametrilor caracteristici ai modelului Freundlich obținute pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar) (BC 320, BC 450

și BC 550). Se poate observa că valorile factorului de heterogenitate (n) sunt apropiate de unitate, indiferent de natura cărbunelui activ (biochar), ceea ce sugerează că în toate cazurile, procesul de biosorbție sunt unul favorabil.

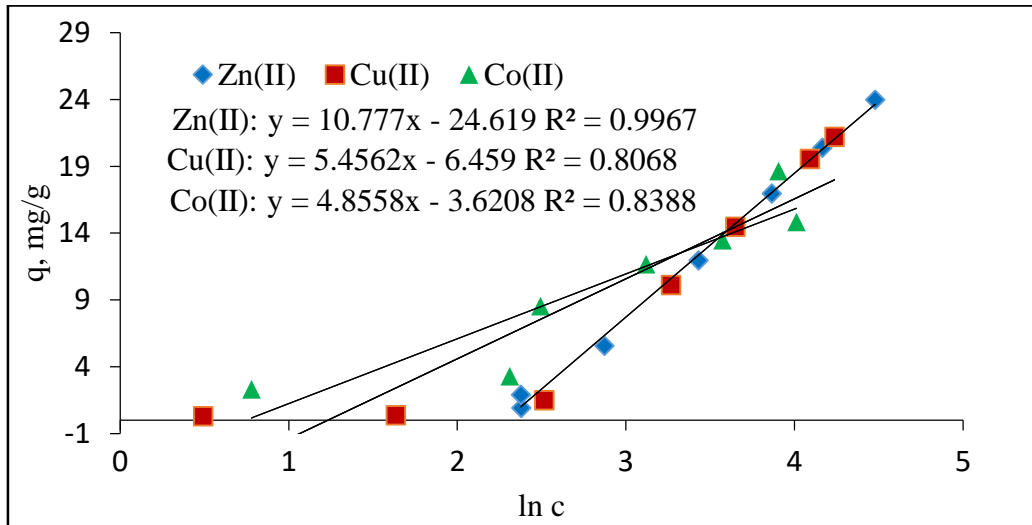


Figura 6.37. Reprezentarea liniară a modelului Temkin pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 320 (pH = 5,0 respectiv 4,0 pentru Cu(II); doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact 24 h).

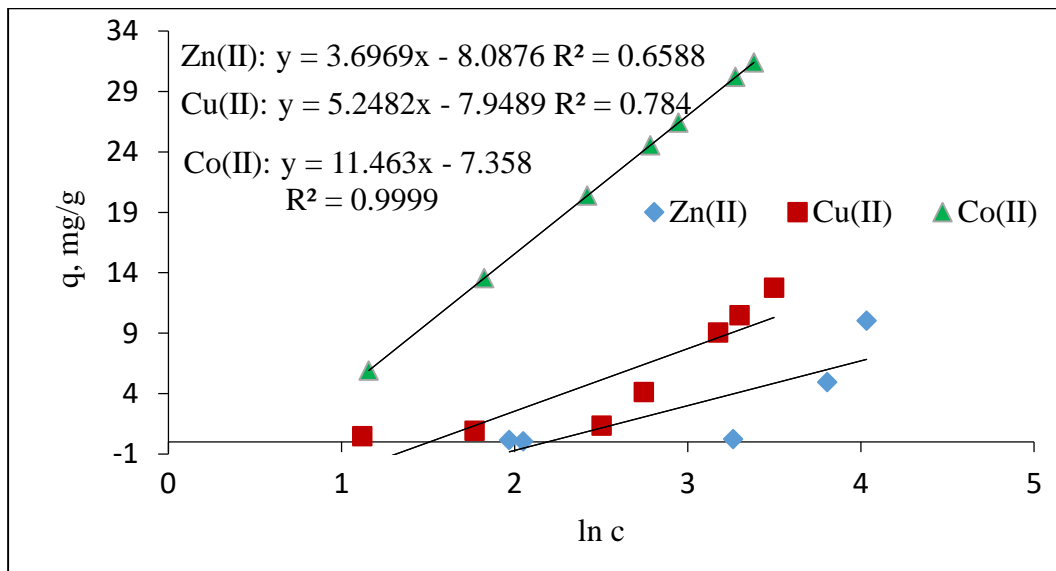


Figura 6.38. Reprezentarea liniară a modelului Temkin pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 450 (pH = 5,0 respectiv 4,0 pentru Cu(II); doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact 24 h).

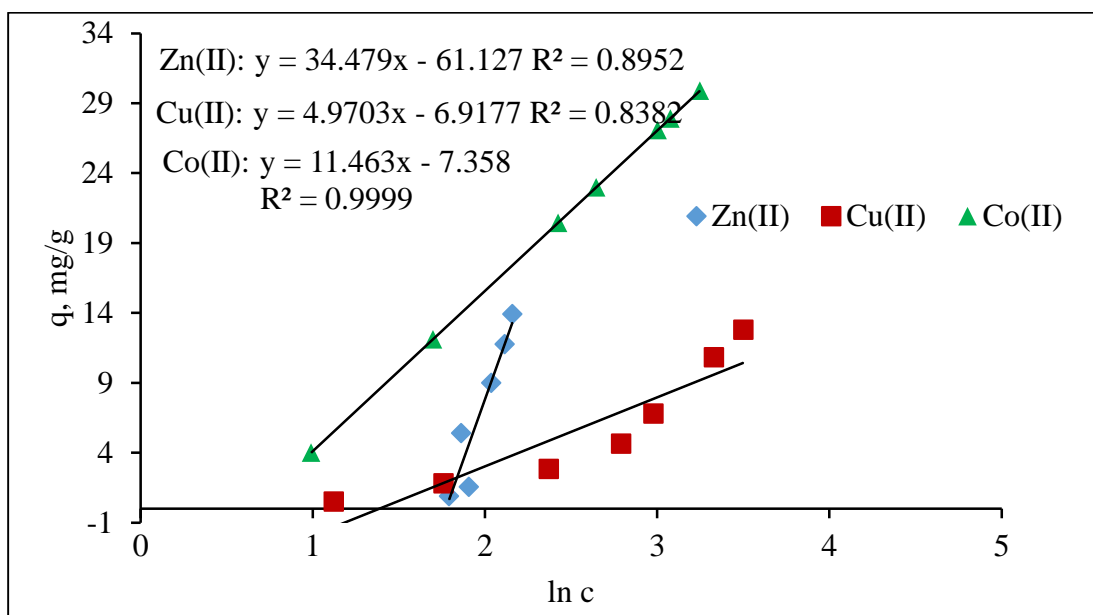


Figura 6.39. Reprezentarea liniară a modelului Temkin pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 550 (pH = 5,0 respectiv 4,0 pentru Cu(II); doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact 24 h).

Tabelul 6.10. Valorile parametrilor caracteristici modelului Temkin obținute pentru ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) în procesul de biosorbție pe cărbunele activ (biochar).

Ioni metalici	Parametri	BC 320	BC 450	BC 550
Zn(II)	R^2	0,9967	0,6588	0,8952
	$A_T, L/g$	0,9980	0,9987	0,9207
	$B, kJ/mol$	19,7356	8,5106	0,0361
Cu(II)	R^2	0,8068	0,7840	0,8382
	$A_T, L/g$	0,9953	0,9976	0,9787
	$B, kJ/mol$	1,1139	0,4513	1,2456
Co(II)	R^2	0,8388	0,9999	0,9999
	$A_T, L/g$	0,9990	0,9875	0,6143
	$B, kJ/mol$	0,4228	0,1342	0,2096

Transformarea biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* în cărbune activ (biochar) permite obținerea unui biosorbent cu performanțe superioare în reținerea ionilor metalici și

evidențiază potențialul biosorbentului în tratarea efluenților industriali. Valorile lui B (kJ/mol) (Tabelul 6.10.) sunt mai mici de 20 kJ/mol pentru toți ionii metalici studiați, prin urmare, natura interacțiunilor dintre grupările funcționale și ionii metalici sunt predominant electrostatice.

6.4. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție

Alegerea celui mai adecvat model cinetic în descrierea datelor experimentale s-a realizat pe baza valorilor coeficienților de regresie (R^2) obținuți statistic. Valorile parametrilor cinetici obținuți din pantele și intercepatele dependențelor liniare se regăsesc în Tabelul 6.11.

Analizând Tabelul 6.11, se poate observa că valorile cele mai mari ale coeficienților de regresie (R^2) sunt obținute pentru modelul cinetic de ordin pseudo-doi, indiferent de natura cărbunelui activ utilizat sau a ionului metalic. Constantele de viteză (Tabelul 6.11), caracteristice modelului cinetic de ordin pseudo-doi, depind atât de morfologia suprafeței biosorbenților cât și de parametrii geometrici ai ionilor metalici, și în cazul biosorbenților analizați, urmează următoarele ordine: în cazul ionilor de Zn(II): BC 450 > BC 550 > BC 320; în cazul ionilor de Cu(II): BC 450 > BC 550 > BC 320; în cazul ionilor de Cu(II): BC 550 > BC 450 > BC 320.

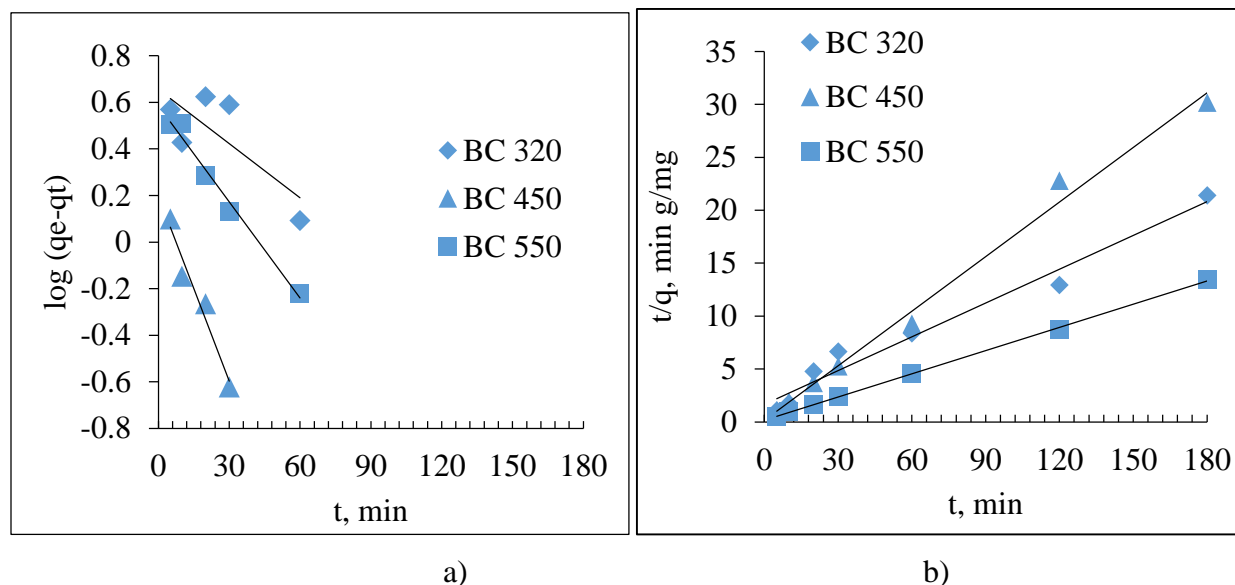


Figura 6.40. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-unu (a) și a modelului cinetic de ordin pseudo-doi pentru biosorbția ionilor de Zn(II) pe cărbune activ (biochar) (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 24 h).

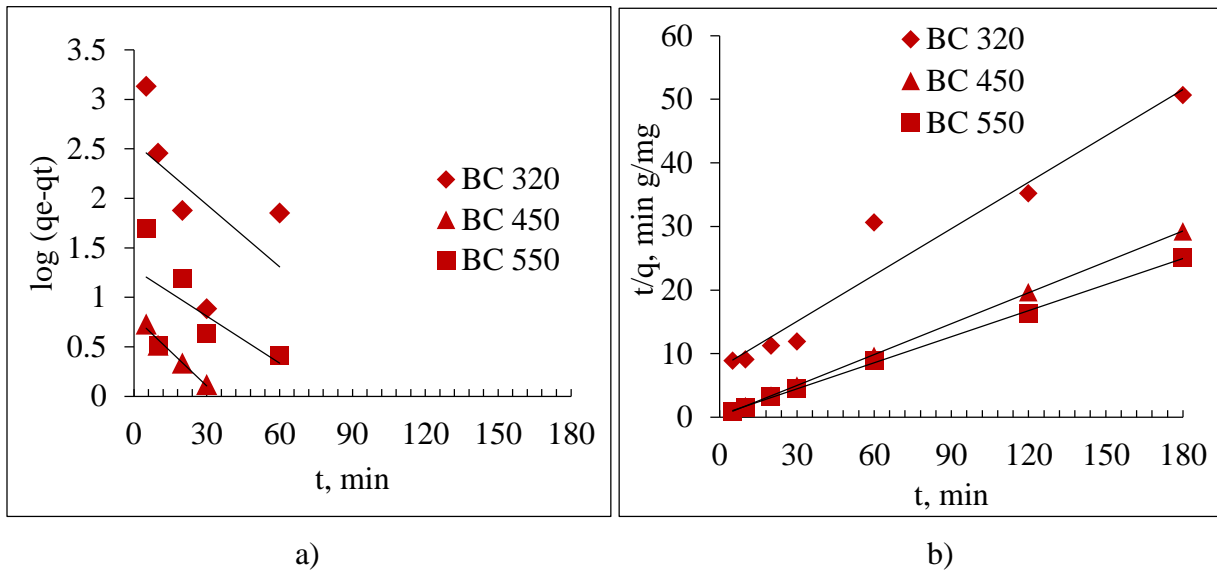


Figura 6.41. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-unu (a) și a modelului cinetic de ordin pseudo-doi pentru biosorbția ionilor de Cu(II) pe cărbune activ (biochar) (pH = 4,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 24 h).

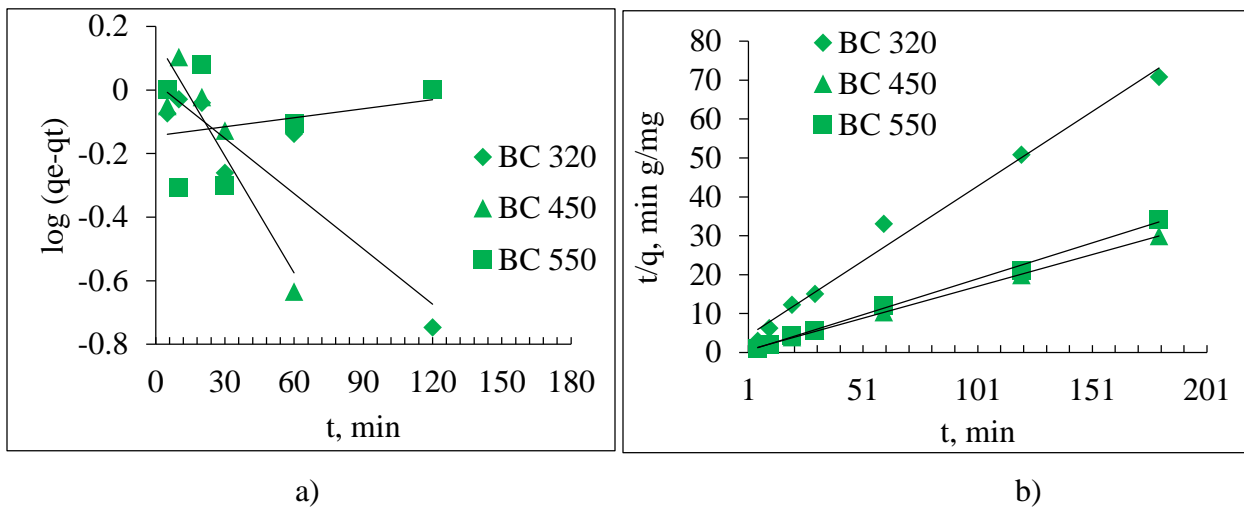


Figura 6.42. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de ordin pseudo-unu (a) și a modelului cinetic de ordin pseudo-doi pentru biosorbția ionilor de Co(II) pe cărbune activ (biochar) (pH = 5,0, doza de biosorbent de 4,0 g/L, timp de contact de 24 h).

În cazul modelului cinetic de ordin pseudo-unu, capacitățile de biosorbție prezintă valori mult diferite față de cele obținute experimental.

Tabelul 6.11. Valorile parametrilor cinetici pentru biosorbția ionilor de Zn (II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar) la cele trei temperaturi.

Modelul cinetic de ordin pseudo-unu					
		$q_e^{exp}, \text{mg/g}$	$q_e, \text{mg/g}$	K_1, min^{-1}	R^2
Zn(II)	BC320	8,4124	1,5276	0,0077	0,5950
	BC450	5,9670	5,0994	0,0264	0,9530
	BC550	13,3890	1,7079	0,0138	0,9814
Cu(II)	BC320	3,5525	2,6267	0,0042	0,2011
	BC450	6,1596	26,9541	0,0304	0,9638
	BC550	7,1660	11,5473	0,0080	0,4596
Co(II)	BC320	2,5412	46,7289	0,0058	0,8406
	BC450	6,0088	6,6889	0,0123	0,8758
	BC550	5,2467	6,9348	0,0009	0,6230
Modelul cinetic de ordin pseudo-doi					
		$q_e^{exp}, \text{mg/g}$	$q_e, \text{mg/g}$	$K_2, \text{g/mg/min}$	R^2
Zn(II)	BC320	8,4124	9,4073	0,0067	0,9700
	BC450	5,9670	5,8139	0,2051	0,9918
	BC550	13,3890	13,6986	0,0315	0,9994
Cu(II)	BC320	3,5525	4,4247	0,0055	0,8569
	BC450	6,1596	6,1766	0,2100	0,9999
	BC550	7,1660	7,3206	0,0494	0,9991
Co(II)	BC320	2,5412	2,6034	0,0369	0,9861
	BC450	6,0088	6,1236	0,0538	0,9996
	BC550	5,2467	5,4054	0,1258	0,9959

În cazul modelului de difuzie intra-particulă, reprezentările liniare (Figurile 6.43, 6.44 și 6.45) nu trec origine, indiferent de natura cărbunelui activ (biochar) sau a ionului metalic studiat. În fiecare caz se observă existența a două regiuni. În prima regiune are loc difuzia ionilor metalici (Zn(II), Cu(II) și Co(II)) din masa de soluție la suprafața cărbunelui activ (biochar), iar cea de-a doua regiune este caracteristică difuziei ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) de la suprafața cărbunelui

activ (biochar) în interiorul porilor biosorbenților (Ciobanu și colab., 2024). Acest fapt sugerează că etapele elementare de difuzie au o anumită contribuție în cadrul procesului de biosorbție, dar nu sunt etape determinante de viteză (Ciobanu și colab., 2023).

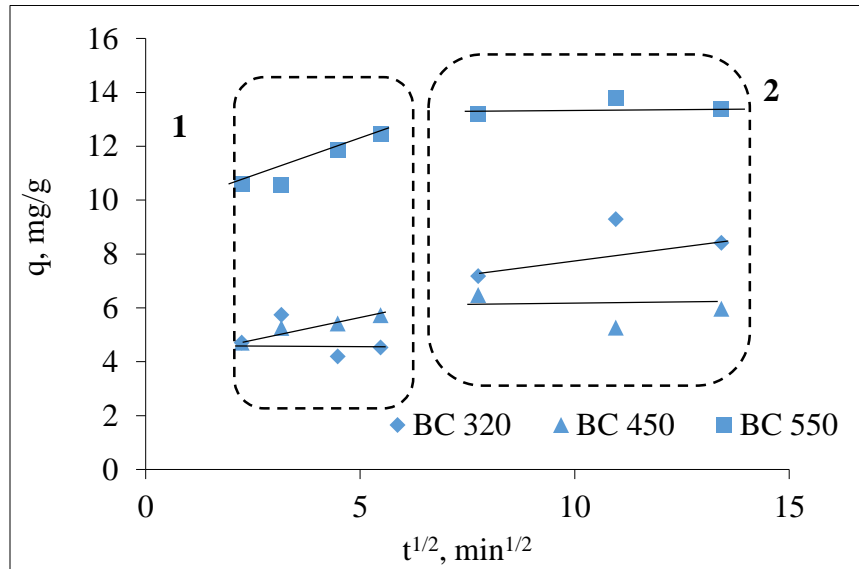


Figura 6.43. Reprezentarea grafică a celor două regiuni a modelului de difuzie intra-particulă pentru biosorbția ionilor de Zn(II) pe cărbunele activ (biochar).

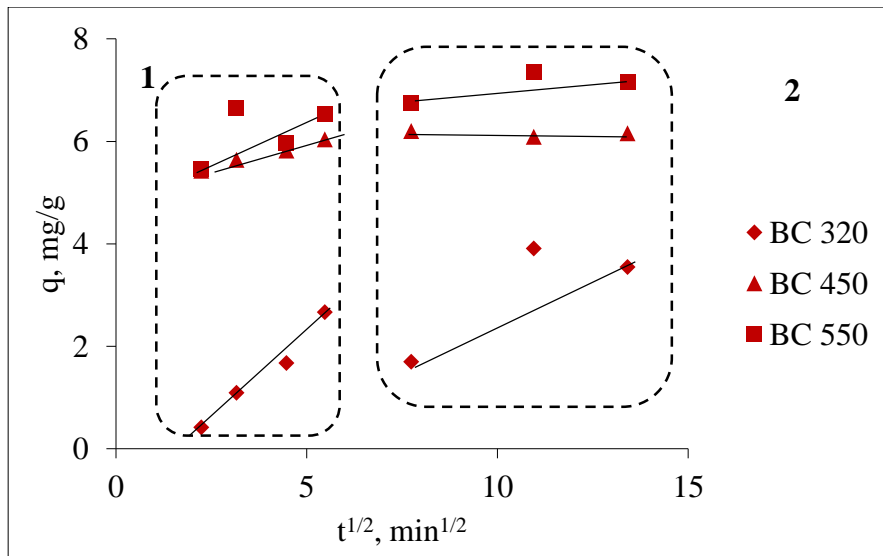


Figura 6.44 Reprezentarea grafică a celor două regiuni a modelului de difuzie intra-particulă pentru biosorbția ionilor de Cu(II) pe cărbunele activ (biochar).

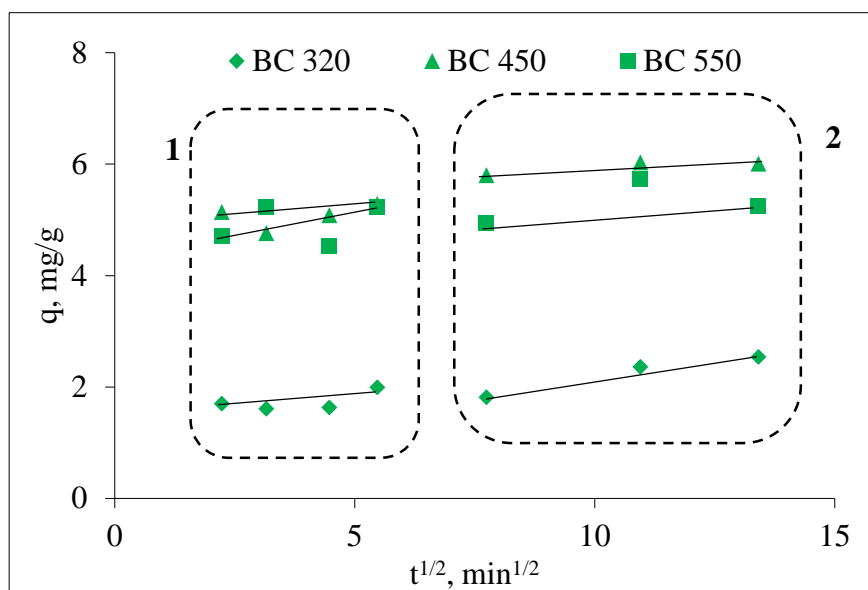


Figura 6.45. Reprezentarea grafică a celor două regiuni a modelului de difuzie intra-particulă pentru biosorbția ionilor de Co(II) pe cărbunele activ (biochar).

Valorile parametrilor cinetici obținuți din datele experimentale pentru modelul de difuzie intra-particulă (Tabelul 6.12) confirmă importanța pe care morfologia suprafeței cărbunelui activ (biochar) obținut la cele trei temperaturi (BC 320, BC 450 și BC 550) o are în realizarea procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din medii apoase.

Tabelul 6.12. Parametri cinetici obținuți pentru modelul de difuzie intra-particulă în cazul biosorbției ionilor de Zn (II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar).

Zn(II)				
Cărbune activ (biochar)		BC 320	BC 450	BC 550
Regiunea I	R ²	0,9875	0,9227	0,9181
	c ₁ , mg/L	4,6184	4,1760	8,9623
	k _{diff} ¹ , mg/g min ^{1/2}	0,0382	0,2874	0,6286
Regiunea II	R ²	0,8770	0,9984	0,8984
	c ₂ , mg/L	5,5508	2,4194	12,2770
	k _{diff} ² , mg/g min ^{1/2}	0,2249	0,2630	0,1260
Cu(II)				

<i>În continuare</i>				
Cărbune activ (biochar)		BC 320	BC 450	BC 550
Regiunea I	R^2	0,9766	0,9905	0,9481
	c_1 , mg/L	1,0629	5,0369	4,6830
	k_{diff}^1 , mg/g min ^{1/2}	0,6589	0,1818	0,3191
Regiunea II	R^2	0,8699	0,9958	0,9508
	c_2 , mg/L	0,7161	5,8284	6,0769
	k_{diff}^2 , mg/g min ^{1/2}	0,3361	0,0245	0,0915
Co(II)				
Cărbune activ (biochar)		BC 320	BC 450	BC 550
Regiunea I	R^2	0,8792	0,7669	0,9281
	c_1 , mg/L	1,1111	2,2719	1,6816
	k_{diff}^1 , mg/g min ^{1/2}	0,1482	0,5983	0,7738
Regiunea II	R^2	0,9852	0,8365	0,9106
	c_2 , mg/L	1,2552	5,4865	5,6014
	k_{diff}^2 , mg/g min ^{1/2}	0,0975	0,0438	5,4865

6.5. Studiul termodinamic al procesului de biosorbție

Pentru caracterizarea termodinamică a biosorbției ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pentru BC 320 și BC 550 au fost calculați parametrii termodinamici (ΔG^0 , ΔH^0 și ΔS^0) conform ecuațiilor matematice prezentate în Capitolul 4. Valorile obținute ale parametrilor termodinamici pentru ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar) sunt prezentate în Tabelul 6.15, iar în Figura 6.52 sunt ilustrate dependențele liniare $\ln K_L$ vs. $1/T$ (necesare în calculul ΔH^0 și ΔS^0).

Biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) în intervalul de temperatură studiat, este un proces spontan, datorită valorilor negative ale energiei libere Gibbs (ΔG^0) (Tabelul 6.15). Totodată, valorile lui ΔG^0 cresc în ordinea: pentru BC 550: Zn(II) < Co(II) < Cu(II), în timp ce pentru BC 320 ordinea este: Cu(II) < Co(II) < Zn(II). Prin urmare cărbunele activ (biochar) obținut la 550°C are cea mai mare afinitate pentru ionii de Zn(II), în timp ce BC 320 are cea mai mare afinitate pentru ionii de Cu(II).

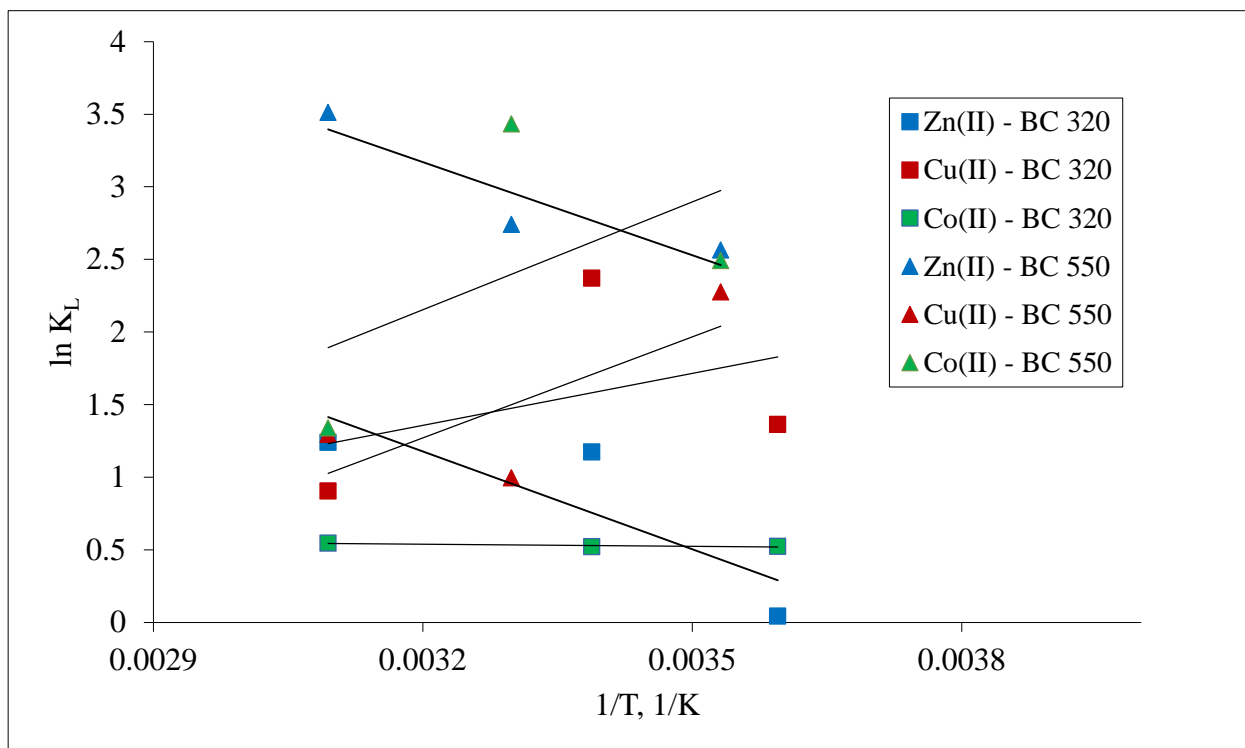


Figura 6.52. $\ln K_L$ vs. $1/T$ pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar) (BC 320, BC 550).

Incluziv valorile pozitive ale ΔH^0 demonstrează că procesul de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) este de natură endotermă. Variația acestui parametru (ΔH^0) are ordinea: Co(II) BC 320 < Zn(II) BC 550 < Cu(II) BC 320 < Zn(II) BC 550 < Cu(II) BC 550 < Co(II) BC 550, și arată scăderea energiei necesare pentru desfășurarea proceselor de biosorbție în cazul BC 550, și arată scăderea energiei necesare pentru desfășurarea proceselor de biosorbție în cazul BC 550, pentru toți ionii metalici studiați (Zn(II), Cu(II) și Co(II)). Valorile mici și pozitive ale ΔS^0 susțin existența interacțiunilor electrostatice ce au loc în procesul de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbune activ (biochar) și sunt caracteristice proceselor de schimb ionic, unde legarea unui ion metalic are loc concomitent cu eliberarea unui alt ion mobil în soluție (Ciobanu și colab., 2023)

Toate rezultatele experimentale prezentate în acest capitol demonstrează că transformarea biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* în cărbune activ (biochar) reprezintă o soluție viabilă pentru obținerea de biosorbenți care au eficiență ridicată pentru procesul de biosorbție a ionilor metalici

Tabelul 6.15. Valorile parametrilor termodinamici obținuți pentru biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbune activ.

Ioni metalici	Cărbune activ (biochar)	K_L , L/g	Temp., °K	R, J/mol K	ΔG^0 , kJ/mol	ΔH^0 , kJ/mol	ΔS^0 , J/mol K
Zn(II)	BC 320	0,9580	278,15	8,314	-0,0992	18,67	19,5921
		0,3090	295,15		-2,8819		69,7471
		3,4554	323,15		-3,3313		6,3672
	BC 550	0,0770	283,15		-6,0359	17,78	152,5218
		0,0645	303,15		-6,9086		168,5486
		0,0298	323,15		-9,4389		279,9016
Cu(II)	BC 320	0,2555	278,15	8,314	-3,1555	9,89	51,0588
		1,0702	295,15		-5,8167		1,4676
		0,4045	323,15		-2,4317		30,4616
	BC 550	9,7370	283,15		-5,3578	19,30	2,5324
		2,7056	303,15		-2,5086		4,5826
		3,6483	323,15		-3,4773		3,6640
Co(II)	BC 320	0,5928	278,15	8,314	-1,2092	2,00	2,7315
		0,5934	295,15		-1,2807		2,8491
		0,5789	323,15		-1,4686		3,2451
	BC 550	12,0772	283,15		-5,8648	20,59	2,1905
		30,9597	303,15		-8,6517		0,9445
		3,8197	323,15		-3,6006		6,3331

6.6. Desorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) reținuți în procesul de biosorbție

Din Figurile 6.53b, 6.54b și 6.55b se poate observa că în toate cele trei cicluri, ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) sunt desorbiți cantitativ, iar după desorbție, cărbunele activ (biochar) poate fi utilizat cu succes într-un nou ciclu de biosorbție, fără a afecta în mod semnificativ eficiența acestuia.

Pe de altă parte, capacitatea de biosorbție a cărbunelui activ (biochar) (Figura 6.53a, Figura 6.54a, Figura 6.55a) tinde într-o ușoară scădere de la ciclul 1 până la ciclul 3, urmând ordinea: BC 550 > BC 450 > BC 320. Această scădere are o valoare ne semnificativă, și este datorată de structura poroasă a cărbunelui activ (biochar), dar care are suficiente grupări funcționale.

Prin urmare, cărbunelui activ (biochar) este eficient în biosorbția și desorbția ionilor metalici din soluții apoase. Aceste observații demonstrează potențialul de utilizare repetată a cărbunelui activ (biochar) ca material biosorbent, aspect care aduce beneficii semnificative în procesul de tratare a efluenților industriali, atât din punct de vedere tehnic, cât și economic.

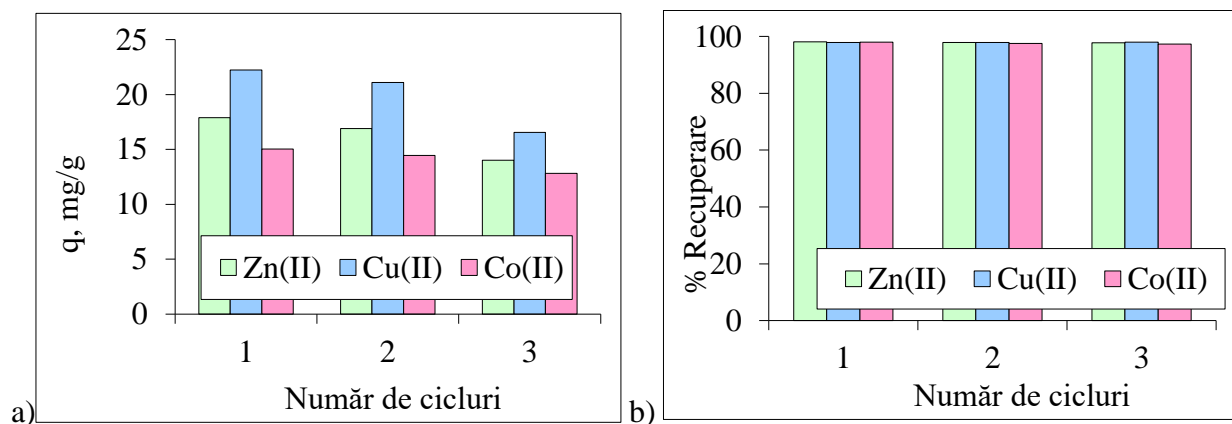


Figura 6.53. Biosorbția (a) și desorbția (b) ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 320.

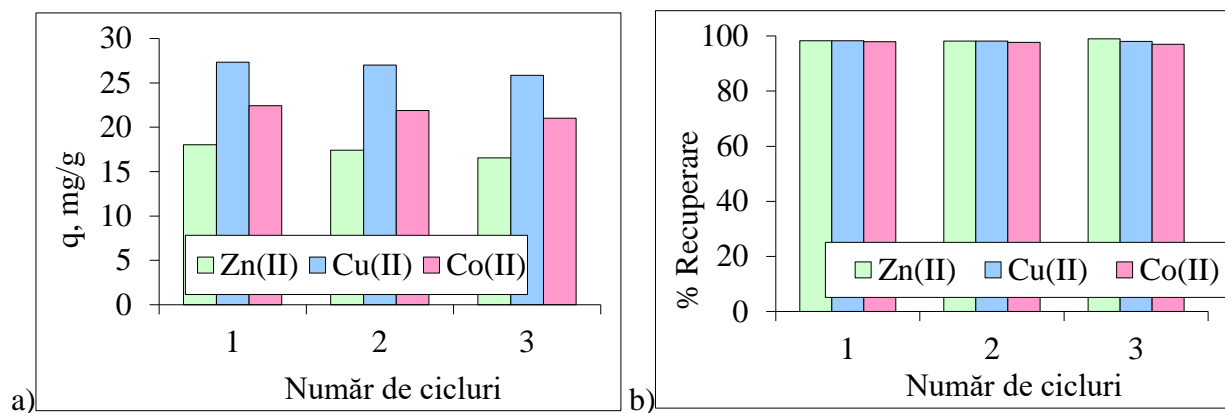


Figura 6.54. Biosorbția (a) și desorbția (b) ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 450.

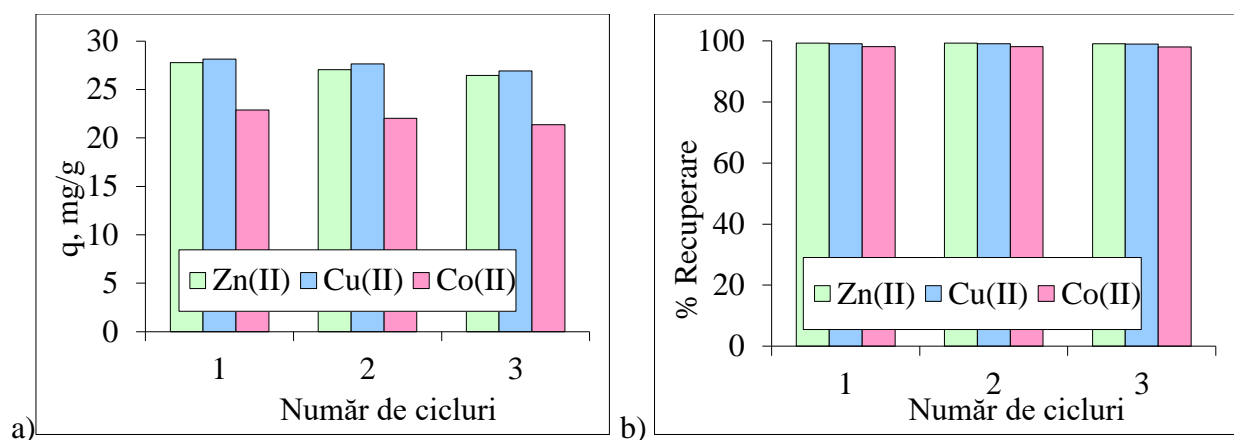


Figura 6.55. Biosorbția (a) și desorbția (b) ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe BC 550.

CAPITOLUL 7

EVALUAREA ȘI TESTAREA CĂRBUNELUI ACTIV (BIOCHAR) ÎN PROCESELE DE REȚINERE A IONILOR METALICI

7.1. Aplicabilitatea practică a proceselor de biosorbție și testarea acestora pe probe reale

➤ *Biomasa de alge marine verzi Ulva lactuca sp.*

Capacitatea de biosorbție nu este semnificativă în funcție de prezența ionilor Ca(II), Mg(II), Na(I) și K(I) (ioni predominanți în probele de apă), iar singurele diferențe majore sunt în cazul ionilor de Co(II) când prezența ionilor de Ca(II), Mg(II), Na(I) și K(I) determină o scădere a acestui parametru (Figura 7.1 c).

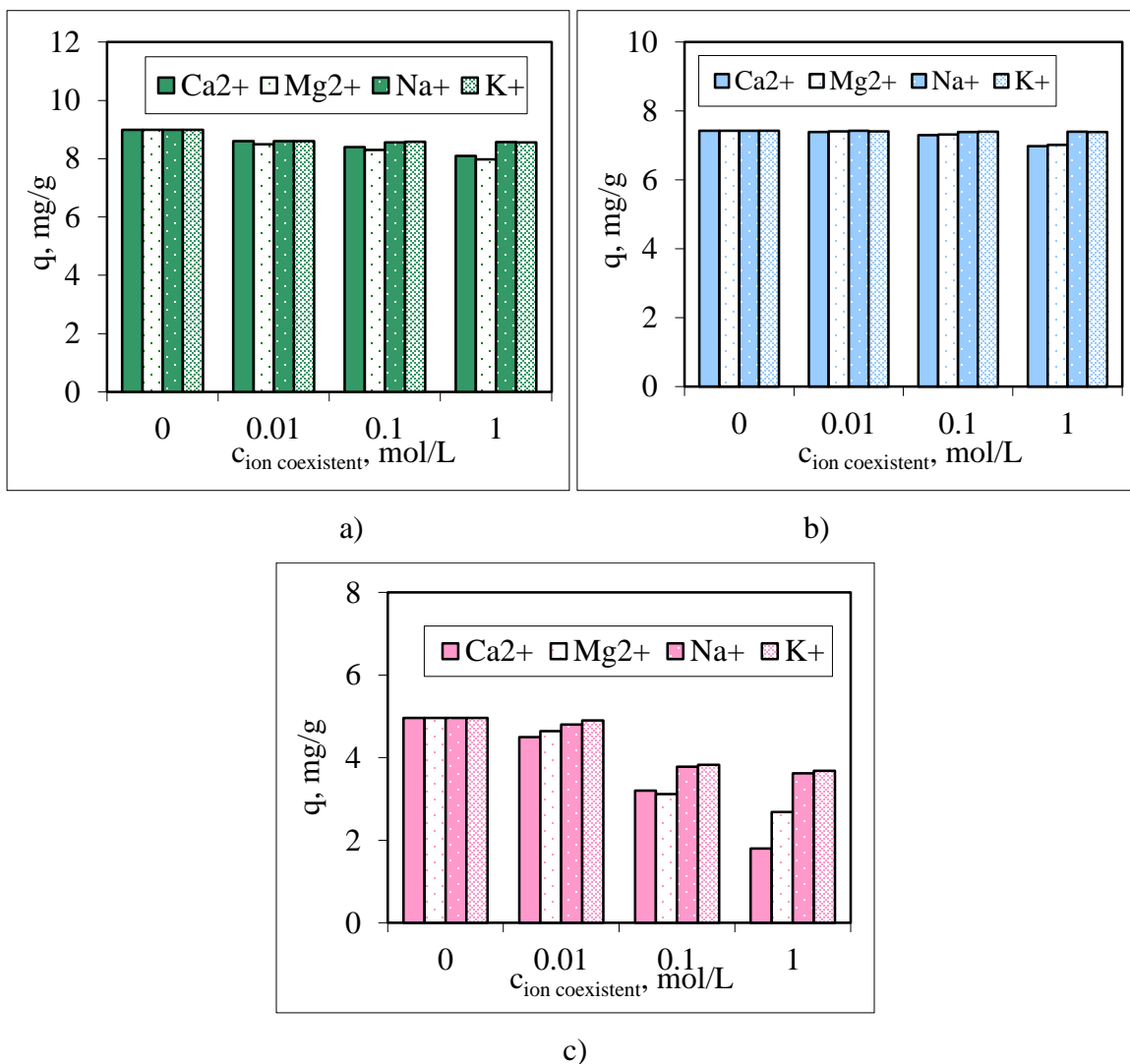


Figura 7.1. Efectul ionilor coexistenți pentru biosorbția ionilor de Zn(II) (a), Cu(II) (b) și Co(II) (c) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* (Ciobanu și colab., 2024).

Testare pe probe reale

Din rezultatele ilustrate în Figura 7.2 putem observa că ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) sunt îndepărtați într-un procent semnificativ (83% - 95%) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*, dar concentrația acestor ioni, după procesul de biosorbție are valori mult mai mari față de limitele maxime admise de NTPA 001/2005 (în cazul ionilor de Zn(II) – de 2 ori, Cu(II) – de 9 ori iar în cazul ionilor de Co(II) – de 5 ori) (Ciobanu și colab., 2024). Concentrațiile obținute ale parametrilor de calitate pentru duritate și clorură nu variază semnificativ. Valorile ridicate ale

parametrilor CCO și TSS, chiar dacă nu depășesc valorile impuse de NTPA 001/2005, arată că în timpul procesului de biosorbție, biomasa de alge marine pune în libertate compuși organici, care generează o poluare secundară a efluentului tratat, și prin urmare, utilizarea acestui biosorbent nu este recomandată pentru aplicații la scară largă. Acesta este unul dintre motivele pentru care, procesul de biosorbție pe biomasa de alge marine *Ulva lactuca sp.* nu poate fi considerat eficient pentru tratarea probelor reale de efluenți industriali.

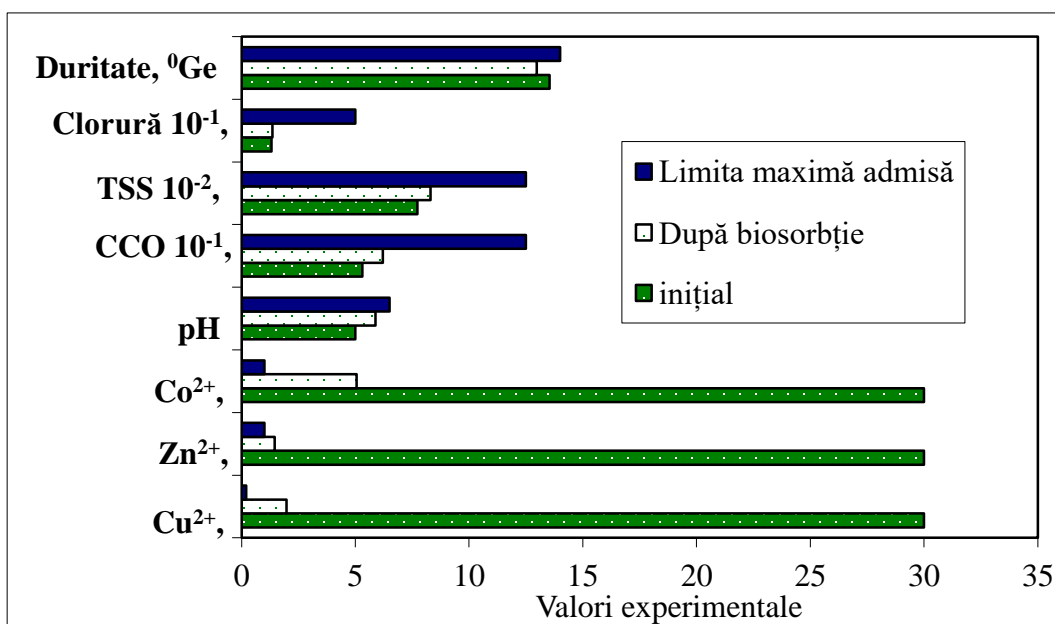


Figura 7.2. Valorile parametrilor de calitate ai probelor de apă înainte și după procesul de biosorbție al ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* (Ciobanu și colab., 2024).

➤ *Cărbune activ (biochar)*

Prin urmare, capacitatea de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II), în prezența ionilor de Ca(II), Mg(II), Na(I) și K(I) (cei mai abundenți în probele de apă), a înregistrat diferențe ne semnificative, drept urmare, cărbunele activ (biochar) poate fi utilizat cu succes în reținerea ionilor metalici din probe de apă reale.

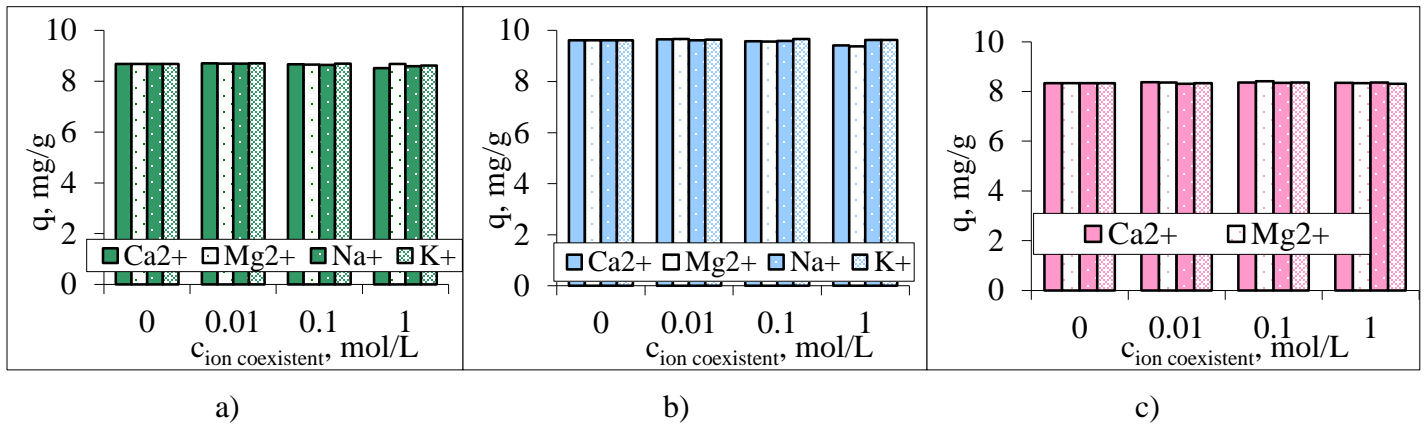


Figura 7.3. Efectul ionilor coexistenți pentru biosorbția ionilor de Zn(II) (a), Cu(II) (b) și Co(II) (c) pe BC 320.

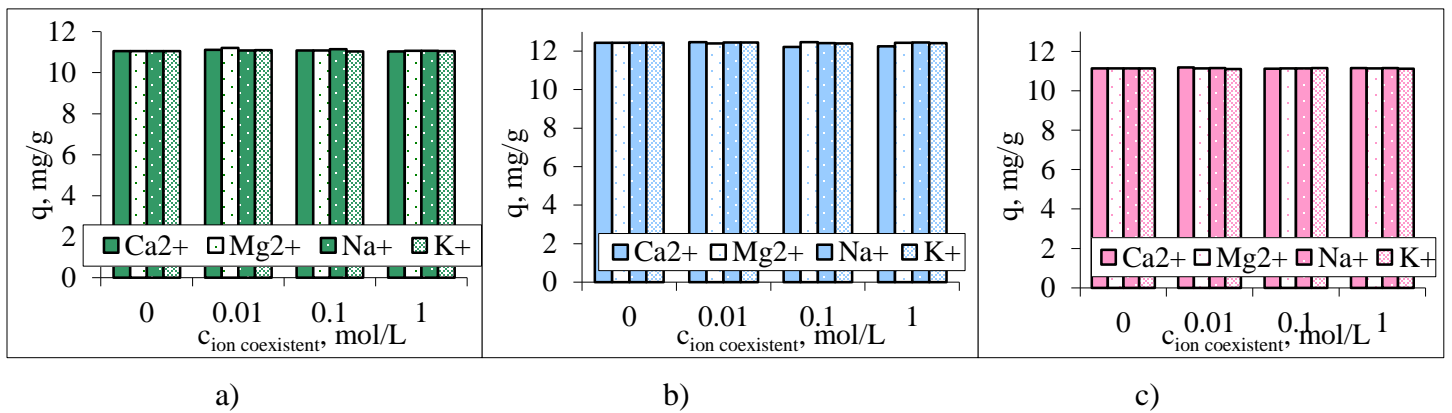


Figura 7.4. Efectul ionilor coexistenți pentru biosorbția ionilor de Zn(II) (a), Cu(II) (b) și Co(II) (c) pe BC 450.

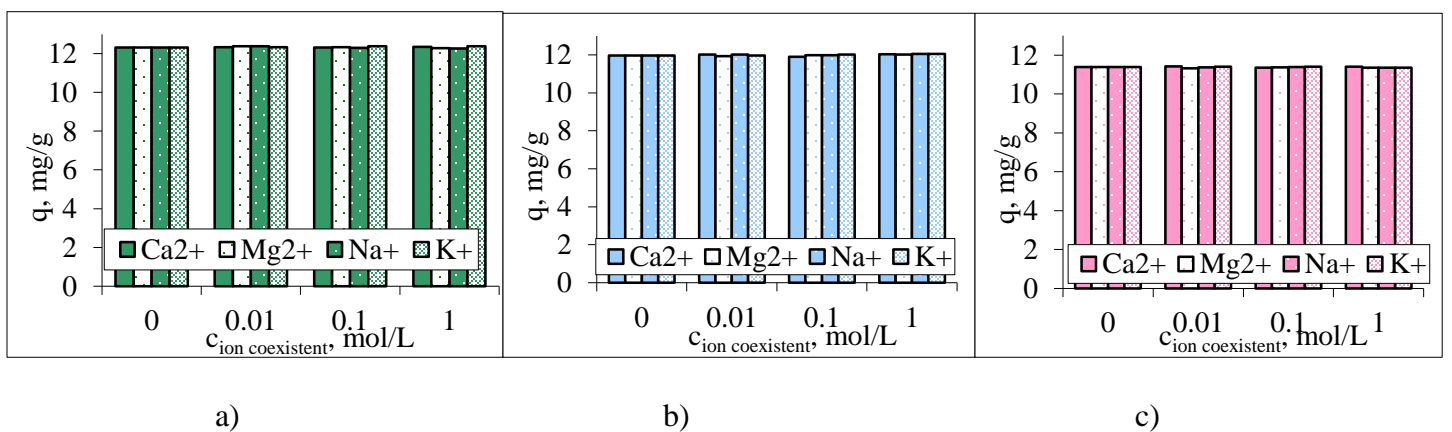


Figura 7.5. Efectul ionilor coexistenți pentru biosorbția ionilor de Zn(II) (a), Cu(II) (b) și Co(II) (c) pe BC 550.

Testare pe probe reale

Conform acestor rezultate experimentale, se poate spune că cărbunele activ (biochar) BC 550 poate fi considerat un biosorbent eficient în tratarea efluenților ce conțin ioni de Zn(II) și Co(II), cu mențiunea că în cazul efluenților ce conțin ioni de Cu(II) este necesară utilizarea a două sau mai multe etape de biosorbție pentru ca concentrația acestor ioni să scadă sub limita maximă admisă conform legislației NTPA (001/2005). Totodată, valorile obținute pentru parametrii CCO și TSS sunt mai mici decât cele măsurate înainte de procesul de biosorbție. Această observație ne permite să spunem că în timpul procesului de biosorbție, cărbunele activ (biochar) BC 550 nu pune în libertate compuși organici (nu generează poluare secundară), ceea ce reprezintă un avantaj major în comparație cu utilizarea biomasei de alge ca biosorbent.

Ținând cont de aceste observații, cărbunele activ (biochar) BC 550 poate fi considerat un material biosorbent eficient pentru tratarea probelor reale de apă uzată, putând fi utilizat cu succes în procesul de biosorbție a ionilor metalici, obținând valori sub limita impusă de legislația în vigoare (NTPA 001/2005).

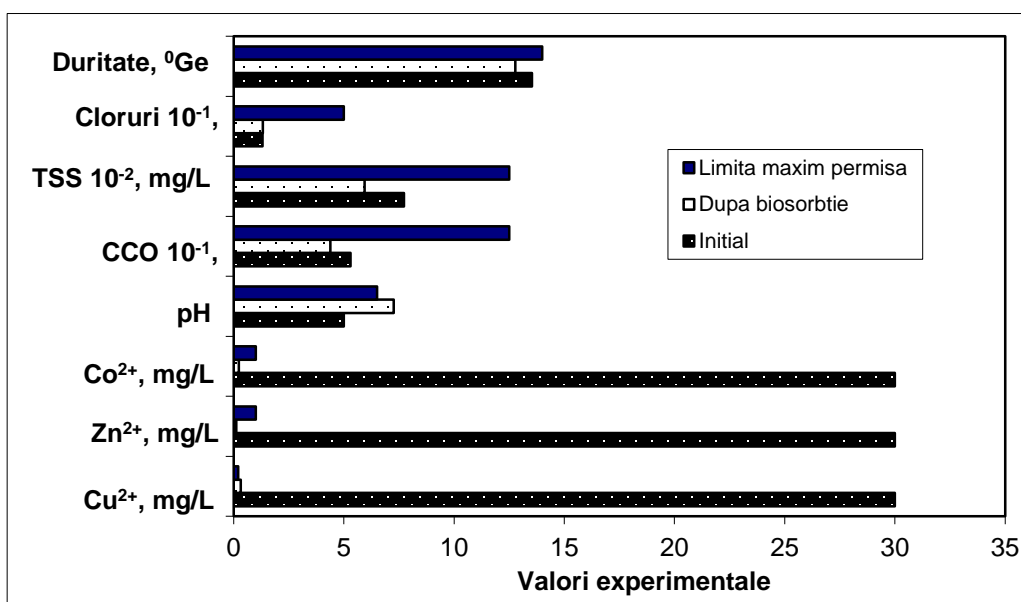


Figura 7.6. Valorile parametrilor de calitate ai probelor de apă înainte și după procesul de biosorbție al ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe cărbunele activ (biochar) BC 550.

7.2. Evaluarea performanțelor biosorbitive ale biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* și a cărbunelui activ (biochar)

Conform rezultatelor experimentale obținute, performanța procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) este diferită pentru fiecare material biosorbțiv în parte. Diferența eficienței procesului de biosorbție pe cele două categorii de materiale biosorbitive, sunt datorate naturii ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) și a caracteristicilor structurale ale fiecărui material biosorbțiv utilizat. În Tabelul 7.1 sunt prezentate valorile capacității de biosorbție și procentele de îndepărtare obținute pentru ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* și pentru cărbune activ (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550).

Tabelul 7.1. Valorile capacității de biosorbție și procentele de îndepărtare obținute pentru ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* și pentru cărbune activ (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550).

Biosorbent		Zn(II)		Cu(II)		Co(II)	
		q, mg/g	R%	q, mg/g	R%	q, mg/g	R%
Biomasa de alge <i>Ulva lactuca sp.</i>		25,74	63,37	21,61	98,99	18,15	52,23
Cărbune activ (biochar)	BC 320	25,52	65,37	25,85	77,37	18,62	64,90
	BC 450	29,85	76,29	33,70	95,42	29,44	99,24
	BC 550	36,63	94,38	34,05	99,02	25,75	77,11

Utilizarea cărbunelui activ (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550) în procesele de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II), prezentate în Capitolul 6, arată că aceste materiale au o eficiență superioară în reținerea acestor ionii metalici din medii apoase, prin urmare:

- capacitatea de biosorbție a cărbunelui activ (biochar) la cele trei temperaturi de piroliză (320°C, 450°C și 550°C) pentru ionii de Zn(II), Cu(II) și Co(II) este mai mare decât cea a biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*, ceea ce înseamnă că transformarea biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* în cărbune activ

(biochar) duce la obținerea unor biosorbenți mai eficienți în reținerea ionilor metalici (Tabelul 7.1);

- procesul de biosorbție are loc predominant printr-un mecanism de schimb ionic ceea ce permite recuperarea cantitativă a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) reținuți pe cărbunele activ (biochar), indiferent de temperatura de piroliză;
- după biosorbție, concentrația ionilor Zn(II), Cu(II) și Co(II) rămasă în soluție este mai mică decât limita maximă permisă conform legislației (NTPA 001/2005 și NTPA 002/2005) la concentrație de sub 30-40 mg/L.

Prin examinarea particularităților proceselor de biosorbție pentru fiecare dintre materialele studiate, este posibilă elaborarea unei strategii de obținere a unui biosorbent eficient (plecând de la biomasa de alge marine verzi (*Ulva lactuca sp.*)), care să poată fi utilizat cu succes în procesele de tratare a efluenților industriali.

Această strategie este alcătuită din două etape consecutive (Figura 7.11), și anume:

1. În primă etapă, obținerea cărbunelui activ (biochar) prin pirolizarea biomasei de alge marine (recomandată este temperatura de piroliză de 550°C);
2. În cea de a doua fază, utilizarea cărbunelui activ (biochar) (BC 550) în procesele de biosorbție a ionilor metalici, în condițiile optime stabilite experimental.

În aceste condiții, în urma procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II), concentrațiile finale ale acestora nu depășesc valorile maxime ale NTPA 001/2005 și NTPA 002/2005 și, prin urmare, efluentul tratat respectă cerințele impuse de legislația în vigoare (Figura 7.7 și Tabelul 7.2). Astfel, cărbunele activ (biochar) BC 550 obținut din biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* poate fi utilizat ca material biosorbativ, în aplicațiile practice la scară largă.

OBȚINEREA CĂRBUNELUI ACTIV DIN DEȘEURI DE ALGE MARINE CU
APLICAȚII ÎN PROCESELE DE REMEDIERE A MEDIULUI

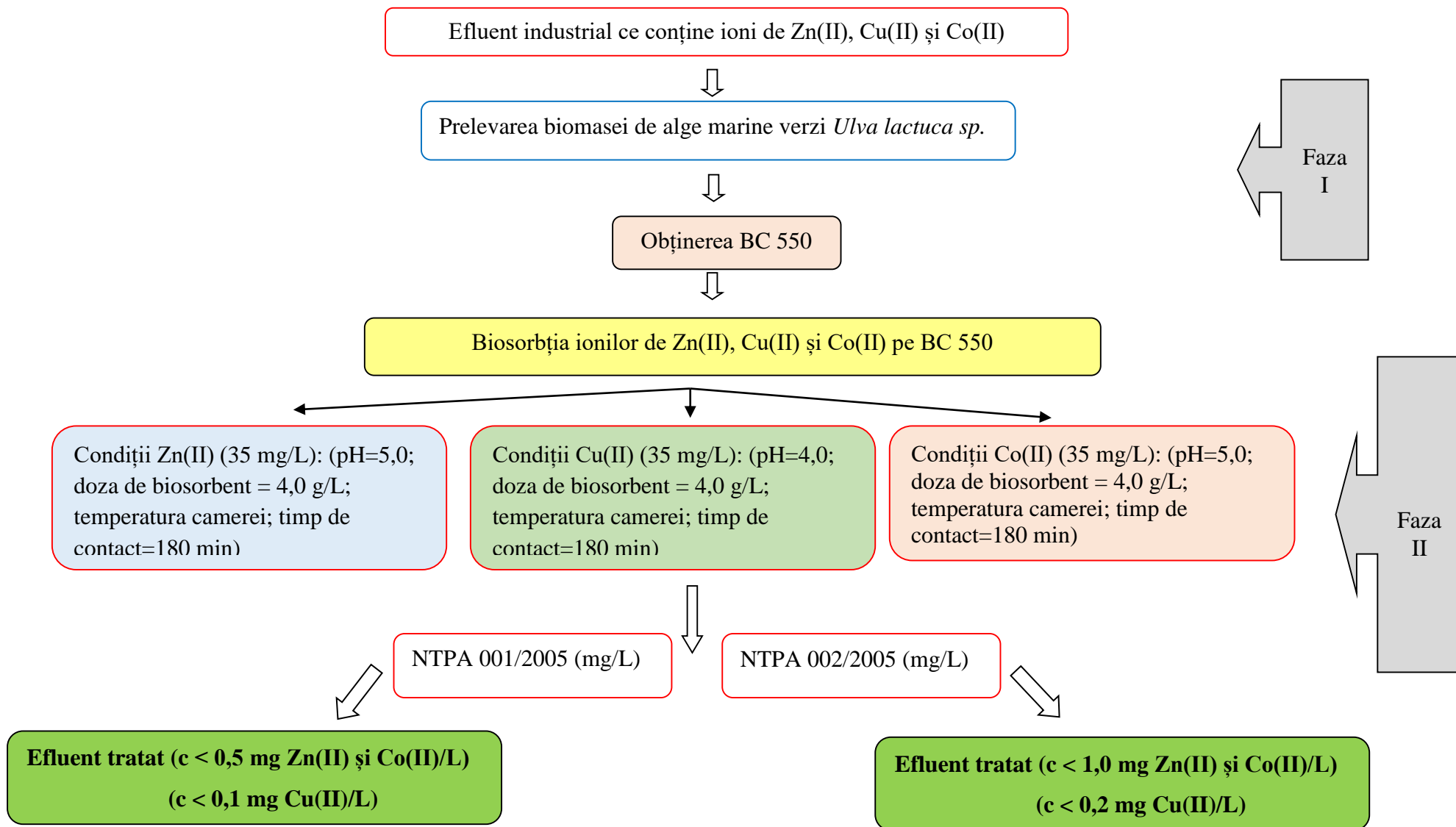


Figura 7.11. Metodologia de tratare a unui efluent industrial prin utilizarea BC 550 ca material biosorbtiv.

7.3. Evaluarea economică a proceselor de biosorbție

Costurile necesare în utilizarea procesului de biosorbție pentru tratarea efluenților industriali este principalul factor de care depinde aplicabilitatea practică a procedurii propuse. Prin urmare, a fost examinat aspectul economic la biosorbția ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din soluții apoase utilizând cărbunele activ (biochar) BC 550 ca material biosorbantiv, luându-se în considerare următoarele aspecte:

- a. Prețul obținerii materialelor necesare pentru prepararea biosorbentului (BC 550);
- b. Volumul de efluent industrial care poate fi tratat;
- c. Avantajele utilizării acestui tratament pentru efluenții industriali.

În Tabelul 7.5. este prezentată cantitatea de cărbune activ (biochar) (BC 550) obținută în urma pirolizei biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*, care a fost folosită pentru a trata o soluție apoasă cu un conținut de ioni de Zn(II), Cu(II) și Co(II) de 35 mg/L astfel încât concentrația ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) să fie mai mică decât limita impusă de NTPA 001/2005 și NTPA 002/2005.

Tabelul 7.5. Cantitatea de BC 550 și costul efluentului tratat/L

Ioni metalici	Masă alge, g	Masă cărbune activ (biochar), g	Volum de apă uzată tratat/L	Cost efluent tratat (L), lei
Zn(II)	6,685	0,955	1,050	0,003
Cu(II)	7,196	1,028	0,973	0,003
Co(II)	9,513	1,359	0,735	0.002

Metodologia de tratare a efluenților industriali poate fi aplicată cu succes, având rezultate pozitive în procesul de reținere a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II). Această metodologie nu necesită un cost ridicat de operare și este o metodă ce nu dăunează mediului și care nu generează poluare secundară.

Totodată, cărbunele activ (biochar) poate fi utilizat ca material biosorbantiv în mai multe cicluri de biosorbție, având un procent de recuperare semnificativ (peste 97%). Conform rezultatelor prezentate în acest capitol, cel mai eficient cărbune activ (biochar) este BC 550, care din punct de vedere economic, necesită un cost de obținere de doar 1,07 lei/g.

Prin urmare, biomasa de alge marine verzi poate fi utilizată cu succes în obținerea de cărbune activ (biochar), pentru utilizarea acestuia ca biosorbent, având rezultate eficiente în procesul de biosorbție a ionilor metalici

CAPITOLUL 8

CONCLUZII

Evidențierea aplicabilității practice a unei metode prin care se poate reduce poluarea cu metale grele din mediul înconjurător, mai ales în cazul mediilor apoase, este cea mai mare provocare cu care societatea actuală se confruntă. Biosorbția este o alternativă viabilă pentru îndepărtarea ionilor metalici din soluții apoase, datorită avantajelor sale (cost redus de operare, utilizarea unei mari varietăți de materiale biosorbitive, condiții experimentale variate de utilizare, adaptabilitate la scară largă, etc.).

Algele marine se găsesc pe litoralul românesc al Mării Negre în cantități semnificative, motiv pentru care, pentru turiști, produc un discomfort semnificativ, dar care, s-a dovedit științific, că sunt favorabile mediului înconjurător. Biomasa de alge marine este printre cele mai eficiente materiale naturale ce pot fi utilizate pentru îndepărtarea ionilor metalici prin procesul de biosorbție. Numeroasele lor avantaje, cum sunt: disponibilitate în cantități mari, ușor de preparat, stabilitatea pe termen lung de timp după preparare, etc., sunt principalele motive pentru care această biomasă a fost îndelung testată în literatura de specialitate în procesele de remediere a mediului. Algele marine verzi *Ulva lactuca sp.* sunt printre cele mai abundente specii de alge în zona litorală a țării noastre, și sunt cele mai accesibile.

Prin urmare, algele marine verzi *Ulva lactuca sp.* au fost selectate ca material biosorbitiv și utilizate în procesele de biosorbție studiate în cadrul acestei teze de doctorat. Utilizarea algelor marine verzi *Ulva lactuca sp.* în procesul de biosorbție s-a realizat, atât în forma brută (biomasă de alge marine verzi), cât și sub formă de cărbune activ (biochar) obținut la diferite temperaturi de piroliză din biomasa de alge marine verzi. Temperaturile de piroliză cele mai adecvate, în acest caz, sunt 320°C, 450°C și 550°C.

Alegerea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) s-a realizat ținând cont de importanța lor economică și industrială, dar și de proprietăților lor de oligoelemente în creșterea, dezvoltarea și

sănătatea plantelor, a animalelor și a oamenilor. Cu toate acestea, chiar și pentru astfel de ioni metalici, prezența lor în concentrații ridicate în mediul înconjurător duce la apariția unor efecte negative severe asupra calității ecosistemelor, pentru care trebuie găsite soluții tehnice pentru a fi minimalizate.

Performanța procesului de biosorbție a ionilor metalici de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din soluțiile apoase pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* și pe cărbunele activ (biochar) obținut din biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* a fost evaluată prin realizarea studiilor experimentale în sisteme discontinue, în care s-a urmărit evaluarea performanței biosorbitive ale materialelor biosorbitive. Cele mai importante aspecte, care au fost evidențiate de studiile experimentale, sunt:

- ✓ Analiza SEM a biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*, a evidențiat o suprafață eterogenă, aglomerată, dură și globulară. O astfel de morfologie a suprafeței se datorează în principal operațiilor fizice de preparare a biosorbentului, dar reprezintă și un avantaj din punct de vedere al procesului de biosorbție, deoarece favorizează creșterea numărului de grupări funcționale superficiale care pot interacționa cu ionii metalici în soluție apoasă. Analiza SEM a cărbunelui activ (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550) demonstrează existența unei structuri poroase și fragmentate, în comparație cu biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* Structura poroasă neregulată astfel formată conține centri de legare (grupări funcționale) care sunt utile în utilizarea cărbunelui activ ca material biosorbtiv.
- ✓ Analiza spectrelor FTIR a biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* indică faptul că pe suprafața sa se găsesc numeroase grupări funcționale (cu donor de atomi de O și N), care pot interacționa cu speciile chimice cationice și anionice în soluții apoase, în timpul procesului de biosorbție. Spectrele FTIR ale probelor de cărbune activ (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550) înregistrează o scădere al numărul benzilor de absorbție (odată cu creșterea temperaturii de piroliză), în comparație cu spectrul FTIR al biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*, dar evidențiază existența a suficiente grupări funcționale care pot lega ionii metalici din soluții apoase în timpul procesului de biosorbție.
- ✓ Stabilirea condițiilor optime în care materialele biosorbitive utilizate au eficiență maximă în procesul de biosorbție s-au determinat examinând influența a cinci parametri experimentali (pH-ului inițial; doza de biosorbent; concentrația inițială; timpul de contact;

temperatura), asupra eficienței procesului de biosorbție. Studiile experimentale au evidențiat următoarele aspecte:

- Pentru biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* eficiența procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) arată valori semnificative ale cantității de ioni metalici reținuți pe unitatea de masă de material biosorbent la o valoare a pH = 5. În cazul cărbunelui activ (biochar) eficiența procesului de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) are o valoare maximă la pH = 5 pentru ionii de Zn(II) și Co(II) și pH = 4 pentru ionii de Cu(II).
- Rezultatelor experimentale au stabilit că doza de biosorbent optimă pentru îndepărtarea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din soluții apoase este de 4,0 g/L (0,1 g) pentru toate tipurile de materiale biosorbitive utilizate în acest studiu. Prin urmare, pentru biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* cantitatea maximă reținută pentru fiecare ion metalic este: Zn(II) – 5,30 mg/g (R=82,30%), Cu(II) – 5,56 mg/g (R=74,90%), Co(II) – 2,92 mg/g (R=51,25%) iar pentru cărbunele activ (biochar) cantitatea maximă reținută este: Zn(II) – BC 320: 5,09 mg/g (R=82,81%), BC 450: 5,26 mg/g (R=95,42%), BC 550: 6,08 mg/g (R=92,69%); Cu(II) – BC 320: 4,47 mg/g (R=81,20%), BC 450: 5,94 mg/g (R=97,32%), BC 550: 6,12 mg/g (R=99,60%); Co(II) – BC 320: 3,22 mg/g (R=62,18%), BC 450: 5,14 mg/g (R=94,35%), BC 550: 5,78 mg/g (R=98,85%).
- Influența concentrației inițiale a ionilor metalici a arătat că: în cazul biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.*: cantitatea de ioni de Zn(II) reținută pe biomasa de alge marine crește odată cu creșterea concentrației inițiale din soluțiile spoase, dar are loc scăderea procentului de reținere (R,%) de la 75,44% la 63,37% în timp ce în cazul ionilor de Cu(II) și Co(II) are loc o creștere a procentului de reținere de la 90,06% la 98,99% pentru ionii de Cu(II) și de la 46,51% la 52,23% pentru ionii de Co(II). În cazul cărbunelui activ (biochar) creșterea concentrației inițiale a ionilor metalici determină o scădere a procentului de îndepărtare (R, %), prin urmare:
 - (i) în cazul ionilor de Zn(II):
 - pentru BC 320: procentul de îndepărtare scade de la 65,84% la 65,37%,
 - pentru BC 450: procentul de îndepărtare scade de la 95,15% la 76,29%,

- pentru BC 550: procentul de îndepărtare crește de la 54,69% la 94,38%;
 - (ii) în cazul ionilor de Cu(II):
 - pentru BC 320: procentul de îndepărtare scade de la 87,14% la 77,37%,
 - pentru BC 450: procentul de îndepărtare scade de la 98,21% la 95,00%,
 - pentru BC 550: procentul de îndepărtare are o ușoară creștere de la 98,65% la 99,02%;
 - (iii) în cazul ionilor de Co(II):
 - pentru BC 320: R% scade de la 81,51% la 64,90%,
 - pentru BC 450: procentul de îndepărtare scade de la 99,99% la 99,24%,
 - pentru BC 550: procentul de îndepărtare scade de la 99,99% la 77,11%.
- O valoare optimă a timpului de contact care este suficientă în atingerea stării de echilibru pentru îndepărtarea ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) atât pentru biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* cât și pentru cărbunele activ (biochar) obținut la cele trei temperaturi de piroliză (BC 320, BC 450 și BC 550), este de 180 de minute.
 - Creșterea temperaturii nu influențiază semnificativ capacitatea de biosorbție a celor două materiale biosorbitive. Conform rezultatelor experimentale, procesul de biosorbție poate fi realizat la temperatura camerei, iar acest lucru este mai avantajos din punct de vedere economic.
 - Evaluarea cantitativă a proceselor de biosorbție s-a realizat prin modelarea datelor experimentale folosind modelele Langmuir, Freundlich și Temkin. Rezultatele obținute au arătat că modelul Langmuir este cel mai potrivit în descrierea procesului de biosorbție pentru toate materiale biosorbitive. Natura ionului metalic influențează capacitatea maximă de biosorbție (q_{\max} , mg/g) calculată din ecuația modelului Langmuir. Prin urmare, pentru biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* q_{\max} (mg/g) are următoarea ordine: 69,29 mg/g (Zn(II)) > 43,47 mg/g (Cu(II)) > 26,15 mg/g (Co(II)); pentru cărbunele activ (biochar) capacitatea maximă de biosorbție (mg/g) are următoarea ordine:
 - (i) în cazul BC320 – 38,61 mg/g (Cu(II)) > 24,45 mg/g (Zn(II)) > 11,68 mg/g (Co(II));
 - (ii) în cazul BC450 – 64,10 mg/g (Cu(II)) > 20,79 mg/g (Co(II)) > 18,18 mg/g (Zn(II));
 - (iii) în cazul BC550 – 32,15 mg/g (Cu(II)) > 21,79 mg/g (Co(II)) > 6,42 mg/g (Zn(II)).

În comparație cu biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* cărbunele activ (biochar) obținut la 550°C este cel mai eficient în procesul de biosorbție.

- Evaluarea cineticii procesului de biosorbție s-a realizat cu ajutorul modelului cinetic de ordin pseudo-unu, a modelului cinetic de ordin pseudo-doi și a modelului difuziei intra-particulă. Datele cinetice obținute experimental sunt cel mai bine descrise de modelul cinetic de ordin pseudo-doi în comparație cu modelul cinetic de ordin pseudo-unu, deoarece rezultatele capacităților de biosorbție calculate (q_e , mg/g) sunt mai apropiate de cele obținute experimental (q_e^{exp} , mg/g) pentru toate tipurile de materiale biosorbitive.
- Studiul termodinamic a evidențiat faptul că procesul de biosorbție al ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe toate tipurile de materiale biosorbitive, este unul spontan și endoterm. Aceste observații sunt evidențiate de parametrii termodinamici (ΔG^0 , ΔH^0 și ΔS^0), calculați pe baza datelor experimentale.
- Biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* poate fi utilizată în procesul de îndepărtare a ionilor studiați din soluția apoasă, doar într-un singur ciclu de biosorbție/desorbție, în schimb cărbunele activ (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550), este eficient în trei cicluri de biosorbție/desorbție, unde BC 320 are un procent de recuperare de peste 97,32%, BC 450 are un procent de recuperare de peste 97,01%, iar BC 550 are un procent de recuperare de peste 98,09%.
- ✓ Valorile capacității de biosorbție q (mg/g) obținute în procesul de îndepărtare a ionilor metalici de Zn(II), Cu(II) și Co(II) pe biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* sunt moderate, iar transformarea (prin piroliză) a biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* în cărbune activ (biochar) conduce la creșterea capacității de biosorbție.
- ✓ Transformarea în cărbune activ (biochar) a biomasei de alge marine verzi *Ulva lactuca sp.* reprezintă o soluție în obținerea de biosorbenți care au eficiență ridicată pentru procesele de biosorbție a ionilor metalici;
- ✓ Alegerea temperaturii de piroliză necesită atenție sporită astfel încât, cărbunele activ (biochar) obținut să păstreze o structură poroasă care să facilitează interacțiunile dintre grupările funcționale de la suprafață și ionii metalici. Prin urmare, deși este mai costisitor (comparativ până la piroliza de 320°C), piroliza biomasei de alge marine la

550°C permite obținerea unui biosorbent cu caracteristici mai bune (cinetice, de echilibru, termodinamice), care poate fi utilizat în procesele de biosorbție a ionilor de Zn(II), Cu(II) și Co(II) din medii apoase.

Testarea pe probe reale de apă uzată, a arătat că biomasa de alge marine verzi *Ulva lactuca* sp., indiferent de concentrația ionilor metalici, nu poate fi utilizată ca material biosorbentiv, în tratarea eficientă a efluenților industriali. Totodată, cărbunele activ (biochar) (BC 320, BC 450 și BC 550), obține rezultate eficiente în tratarea probelor reale de apă uzată, putând fi utilizat cu succes în procesul de biosorbție a ionilor metalici, obținând valori sub limita impusă de legislația în vigoare (NTPA 002/2005).

Toate rezultatele experimentale obținute au arătat că obținerea cărbunelui activ (biochar) la temperatura de piroliză de 550°C, ne permite să obținem un material biosorbentiv eficient, prin urmare, pentru a implementa un astfel de proces la scară largă, sunt necesare, în continuare, calcule tehnologice și economice mult mai detaliate.

LUCRĂRI PUBLICATE ȘI PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE

Lucrări publicate

Lucrări în reviste cotate BDI

1. Bădescu, I.-S., Ciobanu, A.-A., Bulgariu, D., & Bulgariu, L. (2021). *Equilibrium and kinetic study of Zn(II) ions biosorption on algae biomass and derived biochar*. TechHub Journal, 1(2), 6–14
2. A.A. Ciobanu, L. Munteanu, G. Vasile, L. Bulgariu (2023). *Evaluation of the biosorption performante of marine green algae biomass (Ulva lactuca sp.) in the removal of inorganic pollutants*, Buletinul Institutului Politehnic, Iași, România

Lucrări în reviste cotate ISI

1. A.A. Ciobanu, G. Vasile, L. Bulgariu (2023) - *Biosorption of Cu(II) ions on algae biomass and derived biochar*, Environmental Engineering and Management Journal May 2023, Vol. 22, No. 5 899-907, <http://doi.org/10.30638/eemj.2023.072>

2. A.A. Ciobanu, D. Bulgariu, I. A. Ionescu, D. M. Puiu, G. G. Vasile, and L. Bulgariu (2023) - *Evaluation of Thermodynamic Parameters for Cu(II) Ions Biosorption on Algae Biomass and Derived Biochars*, Symmetry 15, no. 8: 1500. <https://doi.org/10.3390/sym15081500>

3. A.A. Ciobanu, A. R. Lucaci, L. Bulgariu (2024) - *Biosorption of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions on Romanian red and green marine algae biomass: Comparative study and environmental implications*, Heliyon – în curs de publicare

Lucrări publicate în cadrul unor conferințe internaționale

1. **A.A. Ciobanu**, A. Soudani, L. Youcef and L. Bulgariu, "Optimization of Experimental Parameters for Co(II) Ions Biosorption onto Algae Biochars," *2022 E-Health and Bioengineering Conference (EHB)*, Iasi, Romania, 2022, pp. 1-4, doi: 10.1109/EHB55594.2022.9991498.

2 A.A. Ciobanu, L. Flueraru, D. Bulgariu , G. Vasile and L. Bulgariu (2024), *Equilibrium and kinetic study of Cu(II) ions biosorption on biochars obtained from marine algae biomass*, Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (4th Edition), Advances in Science, Technology & Innovation, https://doi.org/10.1007/978-3-031-51904-8_68.

Capitole de carte publicate

1. **A.A Ciobanu**, I. Michalak, L.Bulgariu (2024) - *Algae and Seaweed Biomass for Bioremediation of Heavy Metal-Contaminated Wastewater*, in Plant Biology, Sustainability and Climate Change, *Publisher Elsevier Inc.*, ISBN: 978-0-443-21610-7

Participări la conferințe

1. **A.A. Ciobanu**, D. Bulgariu, G. Vasile, L. Bulgariu, *Quantitative evaluation of biochars performances obtained from algae biomass in metal ions biosorption processes*, 5 th International Conference on Chemical Engineering Romania, Iași, October 28 – 30, 2020

2. **A.A. Ciobanu**, L. Bulgariu, *Use of biochars obtained from marine algae biomass as potential biosorbents for the removal of Zn(II) ions from aqueous media*, Conference of the TUIASI Doctoral School May 19th-21th, 2021, Iasi, Romania

3. **A.A. Ciobanu**, G. Vasile, L. Bulgariu, *Removal of metal ions of Cu(II), Co(II) and Zn(II) from aqueous media using biochar obtained from algae biomass*, "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Romania 5th International Conference of the Doctoral School May 18 - 20, 2022
4. **A. A. Ciobanu**, L.M. Flueraru , E. Savastru , A.R. Lucaci , L. Nemeș, L. Bulgariu, *Comparative study of Cu(II) removal from aqueous media using different biomasses as biosorbents*, 6th International Conference on Chemical Engineering Romania, Iași, October 05 – 07, 2022
5. **A.A. Ciobanu**, L. Flueraru, D. Bulgariu , G. Vasile and L. Bulgariu, *Equilibrium and kinetic study of Cu(II) ions biosorption on biochars obtained from marine algae biomass*, 4th Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration 01-04 November 2022, Sousse, Tunisia
6. **A.A. Ciobanu**, L. Bulgariu, A. Soudani, L. Youcef, *Optimization of Experimental Parameters for Co(II) Ions Biosorption onto Algae Biochars*, IEEE International Conference on e-Health and Bioengineering, EHB 2022 - 10-th Edition 17-19 November 2022, Hybrid Conference, Iasi – Romania, DOI:[10.1109/EHB55594.2022.9991498](https://doi.org/10.1109/EHB55594.2022.9991498)
7. L. Nemeș, A. Ilău, **A. A. Ciobanu**, L. Bulgariu, *Evaluation of Adsorption Characteristics of Functionalized Biochar in Heavy Metals Removal Processes*, 5th Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration 02-05 October 2023, Rende (Cosenza), Italy
8. **A.A. Ciobanu**, A. Ilău, G. Lisă, L. Bulgariu - *Effect of Pyrolysis Temperature on Characteristics of Biochars Derived from Marine Algae Biomass (Ulva lactuca)*, The 11th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2023 Iasi, November 9-10, 2023, Bucharest, Romania

Membru în Grupul Tintă InoHubDoc, proiect finantat din Programul Operational Capital Uman 2014-2020, POCU/993/6/13/153437

Premii

1. Mențiune - **A.A. Ciobanu**, L. Bulgariu, A. Soudani, L. Youcef, *Optimization of Experimental Parameters for Co(II) Ions Biosorption onto Algae Biochars*, IEEE International Conference on e-Health and Bioengineering, EHB 2022 - 10-th Edition 17-19 November 2022, Hybrid Conference, Iasi – Romania, DOI:[10.1109/EHB55594.2022.9991498](https://doi.org/10.1109/EHB55594.2022.9991498)

BIBLIOGRAFIE

Abbas S. H. , Ibrahim M. Ismail , Tarek M. Mostafa , Abbas H. Sulaymon (2014) – “*Biosorption of Heavy Metals: A Review*”, Journal of Chemical Science and Technology Oct. 2014, Vol. 3 Iss. 4, PP. 74-102.

Bulgariu L. (2011) - *Metode instrumentale de analiză*, Editura Performantica, Iași.

Ciobanu A.A., D. Bulgariu, I. A. Ionescu, D. M. Puiu, G. G. Vasile, and L. Bulgariu (2023) - *Evaluation of Thermodynamic Parameters for Cu(II) Ions Biosorption on Algae Biomass and Derived Biochars*, Symmetry 15, no. 8: 1500.

Ciobanu A.A., A. R. Lucaci, L. Bulgariu (2024) - *Biosorption of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions on Romanian red and green marine algae biomass: Comparative study and environmental implications*, Heliyon – în curs de publicare

Ciobanu A.A, I. Michalak, L.Bulgariu (2024) - *Algae and Seaweed Biomass for Bioremediation of Heavy Metal-Contaminated Wastewater*, in Plant Biology, Sustainability and Climate Change, Publisher Elsevier Inc. – în curs de publicare

Dean J.A. (1995) - *Analytical Chemistry Handbook*, Editura McGraw-Hill Inc., New York.

Engwa G. Azeh., Udoka Ferdinand P., Nweke Nwalo F., & N. Unachukwu M. (2019) - *Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans*. Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog? doi:10.5772/intechopen.82511.

Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y.H., Indrawati N., Ismadji S. (2009) - *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies*, J. Hazard. Mater, 162, 616-645

Fomina M., & Gadd G. M. (2014) - *Biosorption: current perspectives on concept, definition and application*. Bioresource Technology, 160, 3–14.

Gavrilescu M. (coord)., Căliman A.F., Robu B. M., Smaranda C., Pavel V.L. (2009) - *Poluanți persistenți în mediul înconjurător*, 3, Metale grele, Editura Politehniun, Iași.

Ho Y.S. (2006) Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, *Water Research*, 40, 119-125.

Ho Y.S., McKay, G. (1998) A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340.

Ho Y.S., McKay, G. (1999) The sorption of lead(II) ions on peat, *Water Research*, 33, 578-584.

Lucaci Alina, Bulgariu Laura (coord.) (2022) – Utilizarea biomasei de alge marine roșii în procese de bioremediere a mediului. Teză de doctorat.

Mahmudiono T., Bokov D., Widjaja G., Konstantinov I. S., Setiyawan K., Abdelbasset W. K., Majdi H. S., Kadhim M. M., Kareem H. A., & Bansal K.. (2022) - *Removal of heavy metals using food industry waste as a cheap adsorbent*. *Food Science and Technology*, 42, e111721.

Michalak I., Chojnacka K. & Witek-Krowiak A. (2013) - *State of the Art for the Biosorption Process—a Review*. *Appl Biochem Biotechnol* 170, 1389–1416.

Nartey O. D. and Zhao B. (2014) – “*Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview*” *Advances in Materials Science and Engineering Volume 2014*, Article ID 715398, 12 pages.

Pugazhendhi A., Ranganathan K. and Kaliannan T. (2018) - *Biosorptive Removal of Copper(II) by Bacillus cereus Isolated from Contaminated Soil of Electroplating Industry in India*. *Water Air Soil Pollut* 229, 76. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3734-0>

Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H. & Lawal, D.U. (2021) - *Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review*. *npj Clean Water* 4, 36.

Rangabhashiyam, S., Balasubramanian, P., 2019. Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. *Bioresour. Technol. Rep.* 5, 261–279.

Russo F., Tenore A., Mattei M.R., Frunzo L. (2023) - *A Mathematical Study of Metal Biosorption on Algal–Bacterial Granular Biofilms*. *Bull. Mathem. Biol.* 85, 63â

Zouboulis A.L. Rousou , E.G., Matis K.A., and Hancock I.C. (1997) - “*Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part I. Biosorption,*” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 74, no. 5, pp. 429-436.