

CONTRIBUȚII PRIVIND ADSORBȚIA UNOR COLORANȚI DIN APE REZIDUALE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Oana Ramona Maria Pașka

Conducător științific: Prof.dr.ing. Cornelia Păcurariu

Referenți științifici: CSI dr.ing. Cecilia Savi

Conf.dr.ing. Titus Vlase

Prof.dr.ing. Ioan Lazău

Ziua susținerii tezei: 7.03.2014

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea Politehnică din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnică – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnică din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea Politehnică Timișoara, în colaborare cu departamentul de Chimie Organică al Institutului de Chimie al Academiei Române, Timișoara.

Datorită efectelor negative asupra mediului și sănătății animalelor și oamenilor, legislațiile guvernamentale au devenit tot mai stricte în ceea ce privește îndepărtarea coloranților din efluenții industriali. Astfel a apărut nevoia de dezvoltare a unor metode economice și eficiente de tratare a apelor reziduale colorate, pentru eliminarea sau scăderea concentrației de colorant până la limitele acceptate de către reglementările de mediu în vigoare.

În acest sens au fost dezvoltate numeroase procese fizico-chimice și biologice. Fiecare din aceste metode prezintă unele avantaje și dezavantaje, majoritatea implicând costuri ridicate de operare iar unele, producerea unor cantități mari de nămol sau a unor produse secundare.

Costurile scăzute, simplitatea în operare și eficiența ridicată sunt câteva din avantajele care recomandă procesul de adsorbție ca fiind unul dintre cele mai potrivite pentru eliminarea coloranților din ape reziduale. Însă găsirea de noi adsorbanți reprezintă o provocare datorită diversității structurale și tinctoriale a coloranților sintetici.

Din acest motiv, cercetările privind găsirea de noi materiale adsorbante, ieftine și eficiente, ce prezintă posibilitate de regenerare și recuperare a unor compuși valoroși, cu capacitate de utilizare la scară largă, pentru purificarea unor volume mari de apă, reprezintă o provocare continuă și un interes maxim.

Timișoara, 2014

Pașka Oana Ramona Maria

Mulțumiri

Doresc să mulțumesc conducătoarei de doctorat, Prof.Dr.Ing. Cornelia Păcurariu pentru încrederea, sfaturile și îndrumarea științifică acordată de lungul desfășurării studiului doctoral.

De asemenea mulțumesc colectivului Institutului de Chimie al Academiei Române, în special doamnei Dr.Ing. Simona Muntean, unde am pășit pentru prima dată în domeniul cercetării.

Mulțumesc familiei mele atâta pentru înțelegere, suport emoțional și spiritual și pentru că îmi sunt alături indiferent de drumul pe care aleg sa-l urmez. Mulțumesc tatălui meu, și sper că indiferent de unde este el acum, veghează asupra mea, este mândru și se bucură pentru mine.

Și nu în ultimul rând doresc să mulțumesc prietenilor, care aici, la sute de kilometri distanță de familia mea, ei sunt familia mea și-mi acordă tot sprijinul emoțional.

Paska, Oana Ramona Maria

CONTRIBUȚII PRIVIND ADSORBȚIA UNOR COLORANȚI DIN APE REZIDUALE

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 79, Editura Politehnica, 2014, 164 pagini, 77 figuri, 48 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-810-7

Cuvinte cheie: adsorbție, coloranți sintetici, polimeri funcționalizați, biopolimeri, deșeuri agricole, nanopudre magnetice, magnetite.

Rezumat:

Scopul tezei este de a aduce contribuții la eliminarea unor coloranți din ape reziduale prin sinteza și investigarea de noi materiale adsorbante.

Obiectivele propuse în acest scop au fost: investigarea capacității de adsorbție a unor noi polimeri pentru eliminarea coloranților direcți din ape reziduale; investigarea unui deșeu agricol de proveniență locală ca posibil biosorbant pentru eliminarea coloranților cationici; eliminarea unor faze costisitoare ale adsorbției prin folosirea ca adsorbant a unor pudre magnetice; stabilirea condițiilor optime pentru regenerarea și reutilizarea nanopudrelor magnetice; dezvoltarea unui model matematic care să permită stabilirea parametrilor optimi de adsorbție.

Cuprins

INTRODUCERE	13
1. COLORANȚII SINTETICI	15
1.1. Clasificarea coloranților sintetici	15
1.2. Utilizarea coloranților și efectul lor asupra mediului și sănătății	18
1.3. Metode de îndepărtare a coloranților din ape reziduale	20
2. MATERIALE ADSORBANTE UTILIZATE ÎN ELIMINAREA COLORANȚILOR DIN APE REZIDUALE	28
2.1. Adsorbânții anorganici	28
2.2. Adsorbânții organici	29
2.3. Materiale lignocelulozice. Compoziție chimică	32
2.4. Adsorbânți ieftini.....	34
2.5. Sinteza nanopudrelor magentice de oxizi de fier	36
2.6. Nanomateriale magnetice utilizate în tratarea apelor reziduale colorate...39	
3. ADSORBȚIA. IZOTERME DE ADSORBȚIE. CONSIDERAȚII CINETICE ȘI TERMODINAMICE.....	42
3.1. Adsorbția.....	42
3.2. Izoterme de adsorbție	43
3.3. Considerații cinetice și termodinamice	47
3.4. Factori care influențează procesul de adsorbție al coloranților.....	49
4. COLORANȚI UTILIZAȚI ÎN STUDIILE EXPERIMENTALE, PREPARAREA PROBELOR ȘI METODE DE INVESTIGAȚIE.....	52
4.1. Coloranți studiați.....	52
4.2. Prepararea soluțiilor de coloranți	55
4.3. Metode de investigație ale adsorbției	55
5. EVALUAREA CAPACITĂȚII DE ADSORBȚIE A COLORANȚILOR DIRECȚI FOLOSIND UN COPOLIMER FUNCȚIONALIZAT.....	57
5.1. Obținerea și caracterizarea adsorbantului	58
5.2. Stabilirea influenței parametrilor asupra adsorbției coloranților direcți pe suport polimeric de sinteză	62
5.3. Prelucrarea datelor experimentale	66
5.4. Concluzii	70
6. BIOSORBȚIA COLORANTULUI CATIONIC METHYLENE BLUE. MODELAREA PROCESULUI DE SORBȚIE.....	72
6.1. Caracterizarea biosorbentului	73
6.2. Stabilirea influenței parametrilor asupra procesului de biosorbție	75
6.3. Prelucrarea datelor experimentale	78
6.4. Modelarea procesului de adsorbție	84
6.5. Concluzii	91

7. UTILIZAREA NANOPUDRELOR MAGNETICE ÎN TRATAREA APELOR REZIDUALE COLORATE.....	93
7.1. Obținerea și caracterizarea adsorbantului.....	94
7.2. Stabilirea influenței parametrilor asupra procesului de adsorbție pentru colorantul Methylene Blue	97
7.3. Prelucrarea datelor experimentale obținute pentru adsorbția colorantului Methylene Blue	102
7.4. Studii de desorbție și reutilizare.....	109
7.5. Stabilirea influenței parametrilor asupra procesului de adsorbție pentru colorantul anionic Congo Red	112
7.6. Prelucrarea datelor experimentale obținute pentru adsorbția colorantului Congo Red.....	115
7.7. Studii de desorbție și reutilizare.....	122
7.8. Concluzii.....	124
8. SINTEZA PRIN METODA COPRECIPITĂRII, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA UNEI NANOPUDRE DE MAGNETITĂ ACOPERITĂ CU ACID ACRILIC CA ADSORBANT PENTRU ELIMINAREA COLORANȚILOR CATIONICI DIN SOLUȚII APOASE	126
8.1. Sinteza și caracterizarea unei nanopudre magnetice obținută prin metoda coprecipitării.....	127
8.2. Adsorbția colorantului cationic Methylene Blue folosind nanopudra obținută prin metoda coprecipitării.....	130
8.3. Prelucrarea datelor experimentale	134
8.4. Mecanismul adsorbției.....	140
8.5. Concluzii.....	142
9. CONCLUZII GENERALE.....	144
BIBLIOGRAFIE.....	148

Lista lucrărilor științifice elaborate:

Lucrări științifice publicate în reviste indexate ISI

Popa A, Muntean SG, Pașka O, Iliescu S, Ilie G, Zhang Z. Resins containing a-hydroxyphosphonic acid groups used for adsorption of dyes from wastewater . Polymer Bulletin Vol. 66, pp. 419-432, 2011.

Muntean SM, Pașka O, Coseri S, Simu G.M., Grad ME, Ilia G. Evaluation of a functionalized copolymer as adsorbent on direct dyes removal process: Kinetics and equilibrium studies. Journal of Applied Polymer Science Vol. 127(6), pp. 4409–4421, 2013

Pașka O, Ianoș R, Păcurariu C, Brădeanu A. Magnetic Nanopowder as Effective Adsorbent for the Removal of Congo Red from Aqueous Solution. Water Science & Technology, ISI, doi: 10.2166/wst.2013.827.

Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale (Proceedings) din străinătate

Pașka O, Păcurariu C. Adsorptive removal of cationic dyes using magnetic nanoparticles. Equilibrium and kinetic studies, The 19th International Symposium On Analytical And Environmental Problems, Szeged, Ungaria, 2013, ISBN 978-963-315-141-9, pag. 103.

Lucrări științifice prezentate în cadrul unor sesiuni științifice naționale sau internaționale

Pașka O. Biosorption of Methylene Blue from aqueous solutions utilizing an agro-waste: Equilibrium and kinetic study, Workshop 1, Timișoara, România.

Pașka O. Removal of methylene blue from aqueous solutions using iron oxide powder obtained by the combustion method, Workshop 2, Oradea, România.

Pașka O. Adsorption and magnetic removal of cationic dye from aqueous solution using iron oxide nanoparticles, Workshop 3, Pitești România.

Lucrări trimise spre publicare în reviste cotate ISI

Pașka O, Păcurariu C, Muntean SG. Adsorption of methylene blue onto corn-husk. Factorial design analysis. Lucrare trimisă spre publicare.

Păcurariu C, Pașka O, Ianos R. Effective Removal And Recovery Of Methylene Blue From Aqueous Solution Using A New Magnetic Iron Oxide Nanosorbent Prepared By Combustion Synthesis. Lucrare trimisa spre publicare.

Notații, abrevieri, acronime

XRD	difracție de raze X
ATD	analiză termică diferențială
TG	analiză termogravimetrică
FTIR	spectroscopie în infraroșu cu tranformată Fourier
XPS	spectroscopie de fotoelectroni cu raze X
SEM	microscopie electronică de baleaj
EDX	analiză elementară prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie
UV-Vis	spectroscopie de absorbție în ultraviolet și vizibil
A	absorbanța (adimensional)
E	coeficient molar de absorbție ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{L}$)
c	concentrația soluției (mol L^{-1})
l	grosimea cuvei (cm)
λ	lungimea de undă (nm)
C_0	concentrația inițială soluției (mol L^{-1})
C_e	concentrația soluției la echilibru (mol L^{-1})
C_d	concentrația soluției după desorbție (mol L^{-1})
q_e	cantitatea de colorant adsorbită la echilibru (mg g^{-1})
q_{max}	capacitatea maximă de adsorbție (mg g^{-1})
W	cantitatea de adsorbant utilizată (g L^{-1})
V	volumul soluției (L)
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
R	constanta gazelor ideale ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
DR	Direct Red
DG	Direct Green
MB	Methylene Blue
CR	Congo Red
StDVB	stiren-divinilbenzen
StDVB-CIMe	stiren-divinilbenzen clorometilat
StDVB-NMe	clorura de trimetilamoniu a stiren-divinilbenzenului
MnP	nanouă magnetică
MnP-AA	nanouă magnetică acoperită cu acid acrilic

Listă tabele:

Tabel 1.1 Clasificarea coloranților după forma ionică.....	15
Tabel 1.2 Clasificarea coloranților în funcție de proprietățile tinctoriale	16
Tabel 1.3 Lungimile de undă caracteristice celor mai importante culori.....	16
Tabel 1.4 Clasificarea coloranților după gruparea cromoforă prezentă.....	17
Tabel 1.5 Principalele avantaje și dezavantaje ale celor mai utilizate metode în tratarea apelor reziduale.....	27
Tabel 2.1 Adsorbânți derivați din biomasă studiați în literatura de specialitate.....	29
Tabel 2.2 Polimeri sintetici studiați în literatura de specialitate.....	31
Tabel 2.3 Deșeuri agricole și forestiere studiate în literatura de specialitate ca posibili adsorbânți pentru tratarea apelor colorate.....	35
Tabel 2.4 Principalele proprietăți ale celor mai utilizați oxizi de fier.....	36
Tabel 2.5 Nanomateriale cu proprietăți magnetice studiate pentru tratarea apelor reziduale colorate.....	40
Tabel 5.1 Parametrii cinetici ai adsorbției coloranților direcți RD și GD pe support polimeric StDVB-NMe.....	66
Tabel 5.2 Parametrii de izotermelor de echilibru pentru adsorbția coloranților RD și GD pe suport polimeric de tipul StDVB-NMe.....	70
Tabel 6.1 Influența parametrilor de adsorbție pentru MB pe pănuși de porumb.....	77
Tabel 6.2 Valori experimentale ale cantității de colorant MB adsorbită pe pănușii de porumb funcție de timp și temperatură.....	79
Tabel 6.3 Parametrii cinetici ai adsorbției colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuațiile de pseudo-ordin I și pseudo-ordin II.....	79
Tabel 6.4 Parametrii cinetici ai adsorbției colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuația Elovich și modelul difuziei între particule.....	80
Tabel 6.5 Valori experimentale ale cantității adsorbite la echilibru (q_e), respectiv în soluție (C_e), pentru adsorbția colorantului MB pe pănuși de porumb.....	82
Tabel 6.6 Parametrii de izotermelor de echilibru pentru adsorbția colorantului MB pe pănuși de porumb.....	83
Tabel 6.7 Adsorbția colorantului cationic MB pe diverși adsorbânți ieftini.....	84
Tabel 6.8 Parametrii termodinamici ai biosorbției colorantului MB pe pănuși de porumb.....	84
Tabel 6.9 Factori și nivele utilizați pentru designul factorial 2^3	85
Tabel 6.10 Matricea valorilor de intrare, valorile experimentale de ieșire și valorile prezise pentru q_e și R.....	85
Tabel 6.11 Valoarea estimată a efectelor în procesul de biosorbție.....	87
Tabel 6.12 Analiza de variație pentru cantitatea de colorant MB adsorbită.....	91
Tabel 6.13 Analiza de variație pentru randamentul adsorbției colorantului MB.....	91
Tabel 7.1 Caracterizarea adsorbantului MNP.....	97
Tabel 7.2 Influența concentrației inițiale asupra adsorbției colorantului cationic MB...102	
Tabel 7.3 Valori experimentale ale cantității de MB adsorbită pe MNP funcție de timp și temperatură.....	103
Tabel 7.4 Parametrii cinetici ai adsorbției MB folosind MNP.....	105
Tabel 7.5 Valori experimentale ale cantității adsorbite la echilibru (q_e), respectiv în soluție (C_e), pentru adsorbția colorantului MB pe MNP.....	106
Tabel 7.6 Parametrii de izotermelor de echilibru pentru adsorbția colorantului MB pe nanopudra magnetică MNP.....	108
Tabel 7.7 Capacitatea maximă de adsorbție pentru MB utilizând diverși adsorbânți de oxid de fier.....	109

10 Listă figuri

Tabel 7.8 Randamentele de adsorbție/desorbție pentru cele opt cicluri de utilizare a nanopudrei magnetice de MNP.....	111
Tabel 7.9 Efectul concentrației inițiale a colorantului CR asupra capacității de adsorbție și a randamentului.....	115
Tabel 7.10 Valori experimentale ale cantității de CR adsorbită pe MNP funcție de timp și temperatură.....	116
Tabel 7.11 Parametrii cinetici ai adsorbției CR folosind MNP.....	118
Tabel 7.12 Valori experimentale ale cantității adsorbite la echilibru (q_e), respectiv în soluție (C_e), pentru adsorbția colorantului CR pe MNP.....	120
Tabel 7.13 Parametrii de izotermelor de echilibru pentru adsorbția colorantului CR pe nanoadsorbantul magnetic MNP.....	121
Tabel 7.14 Capacitatea maximă de adsorbție pentru CR utilizând diverși adsorbanți de oxid de fier.....	122
Tabel 7.15 Randamentele de adsorbție/desorbție pentru cele cincisprezece cicluri de utilizare a nanopudrei magnetice de MNP în cazul CR.....	123
Tabel 8.1 Proprietățile și caracteristicile pudrei neacoperite MnP.....	129
Tabel 8.2 Influența concentrației inițiale de colorant asupra cantității adsorbite...134	134
Tabel 8.3 Valori experimentale ale cantității de MB adsorbită pe MnP-AA funcție de timp și temperatură.....	134
Tabel 8.4 Parametrii cinetici ai adsorbției MB folosind MnP-AA.....	137
Tabel 8.5 Comparatie între datele cinetice obținute pentru îndepărtarea colorantului MB folosind MNP și MnP-AA.....	137
Tabel 8.6 Valori experimentale ale cantității adsorbite la echilibru (q_e), respectiv în soluție (C_e), pentru adsorbția colorantului MB folosind MnP-AA.....	138
Tabel 8.7 Parametrii de izotermelor de echilibru pentru adsorbția colorantului MB pe MnP-AA.....	140
Tabel 8.8 Capacitatea maximă de adsorbție pentru MB utilizând diverși adsorbanți de oxid de fier.....	140

Listă figuri:

Figura 2.1 Structura celulozei: monomerul celuloză, respectiv dimerul celubioză...33	33
Figura 2.2 Compoziția chimică a xilanului (A) Structura parțială a xilanului în lemnul de esență tare; (B) Structura parțială a xilanului în lemnul de esență moale.....	33
Figura 2.3 Monomerii prezenți în structura ligninei.....	34
Figura 3.1 Ilustrarea procesului de adsorbție-desorbție.....	42
Figura 4.1 Structura chimică a coloranților direcți studiați.....	52
Figura 5.1 Structura chimică a copolimerului StDVB-NMe.....	58
Figura 5.2 Imaginile SEM pentru (a) StDVB-NMe; (b) StDVB-NMe cu RD; (c) StDVB-NMe cu GD.....	58
Figura 5.3 Mostre de StDVB (a) înainte și după adsorbția coloranților (b) StDVB-NMe+RD (c) StDVB-NMe+GD.....	59
Figura 5.4 Spectrul FTIR pentru copolimerul StDVB-NMe, colorantul RD, respectiv StDVB-NMe+RD.....	60
Figura 5.5 Spectrul FTIR pentru copolimerul StDVB-NMe, colorantul GD, respectiv StDVB-NMe+GD.....	61
Figura 5.6 Efectul pH-ului soluției de colorant RD asupra adsorbției pe StDVB-NMe..	62
Figura 5.7 Efectul pH-ului soluției de colorant GD asupra adsorbției pe StDVB-NMe..	63
Figura 5.8 Efectul temperaturii asupra adsorbției colorantului RD pe StDVB-NMe.....	63
Figura 5.9 Efectul temperaturii asupra adsorbției colorantului GD pe StDVB-NMe...64	64
Figura 5.10 Efectul concentrației inițiale de RD asupra adsorbției pe StDVB-NMe...65	65

Figura 5.11 Efectul concentrației inițiale de GD asupra adsorbției pe StDVB-NMe...	65
Figura 5.12 Randamentele de adsorbție în funcție de concentrația inițială a celor doi coloranți direcți pe StDVB-Nme.....	66
Figura 5.13 Modelul cinetic de pseudo-ordin I pentru adsorbția RD pe StDVB-NMe.	67
Figura 5.14 Modelul cinetic de pseudo-ordin I pentru adsorbția GD pe StDVB-NMe.	67
Figura 5.15 Modelul cinetic de pseudo-ordin II pentru adsorbția RD pe StDVB-NMe...	68
Figura 5.16 Modelul cinetic de pseudo-ordin II pentru adsorbția GD pe StDVB-NMe...	68
Figura 5.17 Izotermele de adsorbție ale colorantului direct RD pe suport.....	69
Figura 5.18 Izotermele de adsorbție ale colorantului direct GD pe suport.....	69
Figura 6.1 Spectru FTIR al pănușilor de porumb.....	74
Figura 6.2 Efectul cantității de biosorbent în adsorbția colorantului MB pe pănuși de porumb; C_0 20 mg L ⁻¹ , 25°C, pH 6.5.....	75
Figura 6.3 Influența temperaturii în adsorbția MB pe pănuși de porumb.....	76
Figura 6.4 Influența concentrației inițiale a soluției de MB în adsorbția pe pănuși de porumb; pH 6.5, W 2 g L ⁻¹ , T 25°C.....	77
Figura 6.5 Capacitatea de adsorbție funcție de timp a cărbunelui activ și a pănușilor de porumb; C_0 20 mg L ⁻¹ , 25 °C, pH 6.5, W 2 g L ⁻¹	78
Figura 6.6 Modelele cinetice pentru biosorbția colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuația de pseudo-ordin I.....	80
Figura 6.7 Modelele cinetice pentru biosorbția colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuația de pseudo-ordin II.....	80
Figura 6.8 Modelele cinetice pentru biosorbția colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuația Elovich.....	81
Figura 6.9 Modelele cinetice pentru biosorbția colorantului MB pe pănuși de porumb: modelul difuziei între particule.....	81
Figura 6.10 Corelarea datelor experimentale conform celor șase izoterme studiate...	82
Figura 6.11 Reprezentarea grafică a probabilităților normale asupra adsorbției MB pe pănuși de porumb.....	88
Figura 6.12 Diagramele Pareto pentru adsorbția MB pe pănuși de porumb.....	89
Figura 6.13 Graficele de suprafață pentru cantitatea adsorbită și randament.....	90
Figura 7.1 Izotermele de adsorbție-desorbție ale N ₂ pentru MNP.....	95
Figura 7.2 Distribuția porilor pentru MNP.....	96
Figura 7.3 Spectrul FTIR al MNP.....	96
Figura 7.4 Desorbția ionilor de Fe din MNP funcție de valoarea pH-ului.....	97
Figura 7.5 Efectul pH-ului asupra adsorbției MB folosind MNP.....	98
Figura 7.6 Efectul cantității de MNP asupra adsorbției colorantului MB.....	100
Figura 7.7 Efectul temperaturii și a timpului de contact asupra adsorbției MB.....	101
Figura 7.8 Influența concentrației inițiale asupra adsorbției colorantului MB.....	102
Figura 7.9 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului MB pe MNP: ecuația de pseudo-ordin I.....	103
Figura 7.10 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului MB pe MNP: ecuația de pseudo-ordin II.....	104
Figura 7.11 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului MB pe MNP: ecuația Elovich.....	104
Figura 7.12 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului MB pe MNP: modelul difuziei între particule.....	105
Figura 7.13 Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu 2 parametrii pentru adsorbția colorantului MB din soluții apoase folosind MNP.....	107
Figura 7.14 Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu 3 parametrii pentru adsorbția colorantului MB din soluții apoase folosind MNP.....	107

12 Listă figuri

Figura 7.15	Eficiența de îndepărtare a MB pentru cele opt cicluri de adsorbție-desorbție utilizând ca și adsorbant MNP.....	110
Figura 7.16	Soluția inițială de colorant (0) și probe din cele opt soluții la finalul procesului de adsorbție (1-8).....	111
Figura 7.17	Soluțiile inițiale de MB 50 mg L ⁻¹ înainte și după adsorbție.....	111
Figura 7.18	Efectul pH-ului asupra adsorbției CR folosind MNP.....	112
Figura 7.19	Efectul cantității de MNP asupra adsorbției colorantului CR.....	113
Figura 7.20	Efectul temperaturii și a timpului de contact asupra adsorbției CR.....	114
Figura 7.21	Influența concentrației inițiale asupra adsorbției CR.....	115
Figura 7.22	Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului CR pe MNP: ecuația de pseudo-ordin I.....	117
Figura 7.23	Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului CR pe MNP: ecuația de pseudo-ordin II.....	117
Figura 7.24	Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului CR pe MNP: ecuația Elovich.....	118
Figura 7.25	Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului CR pe MNP: modelul difuziei între particule.....	118
Figura 7.26	Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu (a) 2 parametri și (b) 3 parametri pentru adsorbția colorantului CR soluții apoase folosind MNP.....	121
Figura 7.27	Eficiența de îndepărtare a CR pentru cele cinci cicluri de adsorbție-desorbție utilizând ca și adsorbant MNP.....	123
Figura 7.28	Soluția de CR 50 mg L ⁻¹ în momentul inițial și după adsorbție.....	124
Figura 8.1	Izotermele de adsorbție-desorbție ale N ₂ pentru MnP.....	128
Figura 8.2	Distribuția porilor pentru MnP.....	128
Figura 8.3	Spectrul FTIR al pudrei de magnetită acoperită MnP-AA.....	129
Figura 8.4	Curba de histereză a MnP-AA la 25°C.....	130
Figura 8.5	Influența cantității de adsorbant MnP-AA asupra adsorbției MB.....	132
Figura 8.6	Influența temperaturii și a timpului de contact asupra adsorbției.....	133
Figura 8.7	Influența concentrației inițiale de MB asupra adsorbției pe MnP-AA.....	133
Figura 8.8	Modelele cinetice pentru adsorbția MB pe MnP-AA: ecuația de pseudo-ordin I.....	135
Figura 8.9	Modelele cinetice pentru adsorbția MB pe MnP-AA: ecuația de pseudo-ordin II.....	135
Figura 8.10	Modelele cinetice pentru adsorbția MB pe MnP-AA: ecuația Elovich.....	136
Figura 8.11	Modelele cinetice pentru adsorbția MB pe MnP-AA: modelul difuziei între particule.....	136
Figura 8.12	Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu 2 parametri pentru adsorbția colorantului MB din soluții apoase folosind MnP-AA.....	139
Figura 8.13	Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu 3 parametri pentru adsorbția colorantului MB din soluții apoase folosind MnP-AA.....	139
Figura 8.14	Spectrele FTIR pentru MnP-AA, MB și MnP-AA+MB.....	141

INTRODUCERE

Coloranții sunt larg utilizați ca agenți de colorare în diferite industrii precum cea textilă, tipografică, fotografică, a ambalajelor, pielăriei, cosmetică, farmaceutică, alimentară, etc.

Industria textilă este una dintre cele mai mari consumatoare de coloranți, estimându-se un consum de peste 10.000 tone/an și prin urmare una dintre cele mai mari generatoare de efluenți poluați, datorită cantității mari de apă utilizate în procesul de vopsire. În urma procesului de vopsire, 10-15% din cantitatea de colorant utilizată este eliberată în apele reziduale.

Deversarea efluenților colorați proveniți de la aceste industrii fără un tratament prealabil crează serioase probleme din punct de vedere al mediului și al sănătății deoarece majoritatea acestor coloranți sunt toxici, mutageni și carcinogeni.

Prezența coloranților sintetici în apă, chiar în cantități mici, afectează activitatea fotosintetică prin reducerea gradului de penetrare a luminii dar și prin reducerea cantității de oxigen în apă, ceea ce determină creșterea toxicității apelor și afectarea ecosistemului acvatic cauzând distrugerea comunităților acvatice. Unii coloranți pot cauza dermatite alergice, iritații ale pielii precum și cancer și mutații la oameni.

Datorită efectelor negative asupra mediului și sănătății populației, legislațiile guvernamentale au devenit tot mai stricte în ceea ce privește îndepărtarea coloranților din efluenții industriali. Astfel a apărut nevoia de dezvoltare a unor metode economice și eficiente de tratare a apelor reziduale colorate, pentru eliminarea sau scăderea concentrației de colorant până la limitele acceptate de către reglementările de mediu.

Coloranții prezintă uzual structuri aromatice complexe care le conferă stabilitate mare la lumină, temperatură și la atacul microbian ceea ce face ca metodele tradiționale bazate pe biodegradare să nu fie eficiente în tratarea apelor reziduale ce conțin coloranți. Din acest motiv, procesele ce sunt curent utilizate includ diferite metode fizice și chimice cum sunt: adsorbția, precipitarea, schimbul ionic, filtrarea cu membrane, coagularea/flocularea, fotodegradarea, electroloza, tratamentul cu ozon, etc. Fiecare din aceste metode prezintă unele avantaje și dezavantaje, majoritatea implicând costuri ridicate de operare iar unele, producerea unor cantități mari de nămol sau a unor produse secundare.

Costurile scăzute, simplitatea în operare și eficiența ridicată sunt câteva din avantajele care recomandă procesul de adsorbție ca fiind unul dintre cele mai potrivite pentru eliminarea coloranților din ape reziduale.

Din acest motiv, cercetările privind găsirea de noi materiale adsorbante, ieftine și eficiente, ce prezintă posibilitate de regenerare și recuperare a unor compuși valoroși, cu capacitate de utilizare la scară largă, pentru purificarea unor volume mari de apă, reprezintă o provocare continuă și un interes maxim.

Scopul tezei este de-a aduce contribuții la eliminarea unor coloranți din ape reziduale prin sinteza și investigarea de noi materiale adsorbante.

Obiectivele propuse în acest scop au fost:

- Investigarea capacității de adsorbție a unor noi polimeri pentru eliminarea unor coloranți din ape reziduale.
- Investigarea unui deșeu agricol de proveniență locală ca posibil biosorbant pentru eliminarea unor coloranți din ape reziduale.

14 Introducere

- Eliminarea unor faze costisitoare ale procesului de adsorbție cum este filtrarea prin folosirea ca adsorbanți a unor nanopudre magnetice care permit separarea magnetică a fazelor.
- Stabilirea condițiilor optime pentru regenerarea și reutilizarea nanopudrelor magnetice.
- Studiul factorilor ce influențează procesele de adsorbție studiate, mecanismul, cinetica și izotermele de adsorbție.
- Dezvoltarea unui model matematic care să permită stabilirea parametrilor optimi de lucru în scopul maximizării capacității de adsorbție.

Activitățile desfășurate pentru realizarea obiectivelor propuse au fost:

- Sinteza unor noi adsorbanti polimerici și testarea lor pentru eliminarea unor coloranți direcți din ape reziduale. Coloranții direcți Direct Red (RD) și Direct Green (GR) au fost selectați ca modele de poluanți pentru a evalua capacitatea de adsorbție a polimerilor sintetizați, în condiții de laborator.
- Stabilirea condițiilor optime pentru maximizarea capacității de adsorbție (pH, timp de contact, concentrație inițială, masă de adsorbant, temperatură) în cazul utilizării ca biosorbant a pănușelor de porumb pentru eliminarea colorantului Methylene Blue din soluții apoase. Stabilirea unui model matematic care să descrie procesul de adsorbție.
- Stabilirea condițiilor optime (pH, timp de contact, concentrație inițială, masă de adsorbant, temperatură) în cazul utilizării ca adsorbant a unei nanopudre magnetice sintetizată printr-o nouă metodă ce nu este menționată în literatură, metoda combustiei. Testele de adsorbție au fost realizate utilizând drept modele de poluanți, Methylene Blue (colorant cationic) și Congo red (colorant anionic).
- Stabilirea condițiilor de regenerare, a ciclurilor (adsorbție-desorbție) de reutilizare a adsorbantului precum și de recuperare a coloranților.
- Sinteza prin coprecipitare a magnetitei, acoperirea ei cu acid acrilic în vederea creșterii capacității sale de adsorbție și testarea pentru eliminarea colorantului Methylene Blue din soluții apoase.

Toate materialele adsorbante investigate au fost caracterizate prin cele mai noi și adecvate tehnici cum sunt: difracția de raze X (XRD,EDX) (RigakuUltima IV, Energy Dispersive X-ray), analiza termică diferențială (ATD) și termogravimetrică (TG) (Netzsch STA 449 C) spectroscopia în infraroșu cu tranformată Fourier (FTIR) (Shimadzu Prestige-21, Bruker Vertex 70), spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS)(SPECS), microscopia electronică de baleaj (SEM) și analiza elementară prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX) (FEI Inspect S, Quanta 200), aria suprafeței specifice, diametrul și volumul porilor, izotermele de adsorbție-desorbție (Micromeritics ASAP 2020), magnetometrie cu probă vibrantă(VSM 880 ADE/DMS), analiza elementară pentru stabilirea conținutului de carbon (CNH EA 1108).

Concentrația coloranților în timpul procesului de adsorbție a fost monitorizată spectrofotometric (Schimadzu UV-VIS Spectrophotometer, UV-Vis CECIL CE 7200) iar concentrația ionilor de fier eventual eliberați în soluție de către adsorbantul magnetic, a fost urmărită prin spectrometrie de adsorbție atomică (Varian SpectrAA 110).

1. Coloranții sintetici

Omul a folosit coloranți naturali încă din timpurile preistorice, urme putând fi observate în picturile lupestre din Europa, Africa, Egipt sau China. Primul colorant sintetic, acidul picric, a fost obținut de către Woulfe în 1771 pornind de la pigmentul natural indigo. Cu toate acestea sinteza lui la scară comercială a fost realizată apoximativ 100 de ani mai târziu, conform protocolului dezvoltat de către Schmitt și Glutz, pornind de la acid benzosulfonic. Însă bazele industriei producătoare de coloranți sintetici au fost puse în 1856 de către Sir William Henry Perkin după ce, căutând un leac pentru malarie a realizat sinteza unui colorant mov [1].

1.1. Clasificarea coloranților sintetici

Colorantul este o substanță naturală sau de sinteză, care absoarbe lumina în domeniul vizibil și care este capabil să imprime culoarea sa suportului cu care intră în contact: piele, materiale textile, hârtie, plastic etc. Cu puține excepții coloranții sintetici sunt compuși organici aromatici.

O clasificare a coloranților este greu de făcut datorită varietății atât ca și structură cât și ca substrat pe care sunt aplicați. O primă clasificare a coloranților sintetici organici poate fi făcută în funcție de *forma ionică* a acestora, când aceștia pot fi împărțiți în 3 categorii: coloranți ne-ionici, cationici și anionici (Tabel 1.1) [1-3].

Tabelul 1.1 **Clasificarea coloranților după forma ionică**

Coloranți organici sintetici		
Coloranți ne-ionici	Coloranți cationici	Coloranți anionici
Caracter acid	Coloranți ce conțin doar grupări bazice	Coloranți ce conțin doar grupări acide
Caracter bazic		Caracter slab amfoter
Caracter neutru	Coloranți ce conțin și grupări acide	Caracter moderat sau puternic amfoter
Caracter amfoter		

Coloranții ionici sunt formați din două părți: un radical aril complex și o parte anorganică sau alifatică. Coloranții anionici sunt în general săruri metalice de sodiu și calciu ale acidului sulfonic sau carboxilic. Coloranții cationici prezintă în general ca și grupare anorganică ionul clorură [1].

O clasificare mai detaliată a coloranților se face în funcție de proprietățile lor tinctoriale, utilizarea lor și modul în care sunt aplicați pe substrat [4-6]. Clasificarea după modul de aplicare este și principalul sistem adoptat de către Colour Index (C.I.). Acest sistem include numele clasei, nuanța și un număr de 5 cifre [4]. În Tabelul 1.2 sunt sumarizate clasele de coloranți cu principalele substraturi pe care sunt aplicați, metode de aplicare cât și clasele de compuși chimici reprezentative.

Percepția asupra culorii este dată de procese fizice, chimice, fiziologice și psihologice. Ochiul uman percepe culoarea în spectrul vizibil aflat pe domeniul 400-700 nm. Lumina poate fi absorbită total, parțial sau de loc de către gaze, lichide sau solide. De asemenea lumina care nu este absorbită direct poate fi reflectată de către lichide sau solide și transmisă prin gaze, lichide sau solide transparente. Lumina ajunge astfel la

ochiul uman, unde este inițiat un proces fotochimic. Informația este transmisă la creier sub forma unui proces neuro-chimic complex care conduce la percepția vizuală.

Tabelul 1.2 **Clasificarea coloranților în funcție de proprietățile tinctoriale [6,7]**

Clasă	Substraturi	Compuși chimici
Acizi (anionici)	nylon, lână, mătase, hârtie, cerneluri, piele	compuși anionici solubili în apă: azo, antrachinonă, trifenilmetan, azină, xantenă, nitro, nitrozo
Bazici (cationici)	hârtie, nylon modificat, poliacrilonitril, polyester, cerneluri	compuși solubili în apă: cianină, difenilmetan, triarilmetan, azo, azină, acridină, antrachinonă
Componenti azoici	bumbac, celofibră, acetat de celuloză, poliester	azo
Direcți (substantivi)	bumbac, celofibră, hârtie, piele, nylon	compuși solubili în apă: azo, ftalocianine, stilben, oxazine
Dispersie	poliester, poliamida acetat, acrilic, plastic	compuși insolubili în apă: azo, antrachinonă, nitro, benzodifuranonă
Fluorescenți	săpunuri, detergenți, toate fibrele, uleiuri, vopsele, plastic	stilben, pirazonă, cumarină, naflatimidă
Alimente, cosmetice și medicamente	Alimente, cosmetic și medicamente	azo, antrachinonă, carotenoidă, triarilmetan
Mortand	lână, piele, aluminiu eloxat	azo, antrachinonă
Baze de oxidare	păr, blană, bumbac	
Reactivi	bumbac, lână, mătase, nylon	compuși anionici solubili în apă: azo, antrachinonă, ftalocianină, oxazină
Solvent	plastic, gazolină, vopsele, lacuri, cerneluri, grăsimi, pete, ceară	azo, trifenilmetan, antrachinonă, ftalocianină
Sulfurici	bumbac, celofibră	compuși organici ce conțin în molecula lor sulf sau sulfură de sodiu
Vat	bumbac, celofibră, lână	compuși insolubili în apă: antrachinonă, chinone policiclice, indigoid

Tabelul 1.3 **Lungimile de undă caracteristice celor mai importante culori.**

Lungime de undă (nm)	Culoare	Culoare complementară
400-430	Violet	Galben-verzui
430-490	Albastru	Portocaliu-gălbui
490-510	Albastr-verzui	Roșu
510-530	Verde	Purpuriu
530-560	Verde-gălbui	Violet
560-590	Galben	Albastru
590-610	Portocaliu	Albastru-verzui
610-750	Roșu	Albastru-verde

Tabelul 1.4 **Clasificarea coloranților după gruparea cromoforă prezentă [8]**

Gruparea	Structură chimică	Exemplu
Nitro		 C.I. Acid Yellow 24
Nitrozo	$—N=O$	 Fast Green O
Azo	$—N=N—$	 Methyl Orange
Trifenilmetanici		 C.I. Basic Violet 3
Ftalici		 Fenoftaleină
Indigo		 C.I. Acid Blue 71
Antrachinonici		 C.I. Reactive Blue 19

Lumina „albă” este compusă din însumarea tuturor culorilor din spectrul vizibil. Dacă un corp este alb, înseamnă că el reflecta toate culorile din spectrul vizibil fără a absorbi nici una. Obiectele negre absorb culorile din întreg spectrul vizibil, fără a reflecta nici una. Mai mult, atunci când un corp absoarbe o fracțiune constantă din spectrul vizibil, culoarea acestuia va fi gri. Negrul, albul și griul sunt numite culori acromatice. Culorile cromatice, apar atunci când substratul absoarbe sau reflectă o

parte din radiațiile spectrale, transmitând culoarea ce este percepută de ochiul uman. De exemplu, dacă un obiect este perceput de ochiul uman ca fiind roșu, atunci acesta absoarbe lumina complementară, în domeniul albastru-verde și reflectă pe domeniul corespunzător culorii roșii. Lungimile de undă caracteristice celor mai importante culori, cât și culorile lor complementare sunt prezentate în Tabelul 1.3. Absorbția adesea are loc în mai multe regiuni ale spectrului vizibil, iar culoarea observată depinde de asemenea și de intensitatea absorbției. În concluzie, fiecare culoare/colorant prezintă un spectru caracteristic, fiind un fel de amprentă individuală.

Molecula de colorant este formată din două componente: grupările cromofore și grupările auxochrome [4]. Culoarea se datorează grupării cromofore. Prin absorbția luminii se creează un sistem delocalizat de electroni cu duble legături conjugate [4,7,8]. În mod obișnuit cromoforii conțin heteroatomi de azot, oxigen și sulf, cu electroni n nelegați [8]. În Tabelul 1.4 sunt prezentați principalii cromofori utilizați în sinteza coloranților.

Auxocromii (grupele funcționale) nu sunt responsabili de culoare, dar ei conțin electroni nelegați care modifică capacitatea cromoforului de a absorbi lumina, intensificând absorbția. De asemenea, grupările auxochrome oferă moleculei de colorant solubilitatea în apă și sporește afinitatea acesteia față de fibre [4]. Auxocromii se pot grupa în două categorii:

acizi: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$

bazici: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$.

1.2. Utilizarea coloranților și efectul lor asupra mediului și sănătății

Dezvoltarea continuă a industriei, tehnologiei și urbanizarea este necesară având în vedere necesitatea satisfacerii nevoilor populației, al cărei număr este în continuă creștere. Această dezvoltare a adus pe lângă numeroase avantaje în stilul de viață curent și degradarea continuă a ecosistemului - aproape toate procesele dezvoltate de către om pentru producerea de bunuri și servicii conduc la producerea de poluanți [8].

Poluarea reprezintă introducerea contaminanților în mediul înconjurător, cauzând instabilitate, dezordine, stricăciuni sau disconfort ecosistemului, adică sistemelor fizice sau organismelor vii [9,10]. Poluarea are ca și efect contaminarea mediului înconjurător cu afectarea sănătății umane, a calității vieții sau a funcționării naturale a ecosistemelor (organismele vii și mediul în care trăiesc). Chiar dacă uneori poluarea mediului înconjurător este un rezultat al cauzelor naturale cum ar fi erupțiile vulcanice, cea mai mare parte a substanțelor poluante provine din activitățile umane de producere de bunuri și servicii.

Poluanții sunt substanțe sau forme de energie care reprezintă o sursă de risc asupra sănătății umane, cu consumarea resurselor vitale și distrugerea sistemului ecologic [11]. Acești poluanți sunt eliberați în ecosistem cu acumulare și au un efect dăunător asupra sănătății oamenilor, plantelor, animalelor și microorganismelor [8,12]. De asemenea, sunt persistenti și afectează în mod nefavorabil sănătatea mediului înconjurător, datorită caracterului lor carcinogen și a efectului mutagen [12]. Sursele poluării pot fi: substanțe chimice sau forme de energie (zgomot, căldură sau lumină). Poluanții pot fi substanțe externe sau forme de energie, sau apar în mod natural. Atunci când apar în mod natural, poluanții sunt considerați contaminanți doar atunci când depășesc nivelurile naturale [9,10]. Aproape toate procesele dezvoltate

de oameni pentru producerea de bunuri și servicii conduc la producerea de poluanți ai mediului înconjurător [8].

Clasificarea poluanților se poate face urmărind mai multe criterii și anume:

I. După gradul de biodegradabilitate:

- poluanți biodegradabili: substanțe, cum ar fi cele din apa menajeră, care se descompun rapid în proces natural. Acești poluanți devin o problemă când se acumulează mai rapid decât se pot descompune.

- poluanți nondegradabili: materiale care nu se descompun sau se descompun foarte lent în mediul natural. Odată ce apare contaminarea, este dificil sau chiar imposibil să se îndepărteze acești poluanți din mediu.

II. După sursa care cauzează poluarea:

- surse de contaminare directe: efluenți industriali, din rafinării, instalații de tratare a deșeurilor;

- surse de contaminare indirecte: contaminanți care ajung în apă din sol, apă subterană și atmosferă prin ploaie [13].

III. După natura chimică a sursei de poluare:

- poluanți anorganici: metale, fertilizatori, etc;

- poluanți organici: solvenți industriali, compuși organici volatili, insecticide, pesticide, deșeuri rezultate în industria alimentară, deșeurile de muniție și explozibili, compușii organo-clorurați, hidrocarburile aromatice policiclice, polimerii sintetici, combustibili, și coloranții sintetici [8,12,13].

Apa reprezintă una din cele mai de preț resurse existente pe Terra, fără de care, viața nu ar putea exista. Cu toate acestea, industrializarea și agricultura expansivă au făcut ca, calitatea apei să scadă, foarte multe din sursele de apă devenind ne-potabile sau neprielnice dezvoltării vieții.

Coloranții sintetici sunt intensiv utilizați în numeroase industrii precum cea textilă, pielăriei, alimentară, farmaceutică, cosmeticelor, tipografică, fotografică, ambalajelor, dar și ca aditiv în industria petrolieră, cercetare agricolă, celule fotochimice [5,8,13-15]. Pentru producerea coloranților se utilizează peste 10000 de compuși chimici, și se estimează că producția anuală ar fi de $7 \cdot 10^8$ kg/an [8,14] din care aproximativ $5 \cdot 10^7$ kg ar rămâne în apele reziduale [16]. Coloranții sintetici prezintă în general o structură aromatică complexă care are la bază compuși precum benzen, naftalină, antacen, toluen sau xilen [17].

Datorită structurii lor aromatice complexe, coloranții sunt stabili, rezistenți la agenții oxidanți moderați din mediul înconjurător, ceea ce-i face recalcitranți, nebiodegradabili, persistenti, făcând necesară îndepărtarea lor din apele reziduale [2,14,18-22].

Industria textilă este cea mai mari generatoare de efluenți poluați, datorită cantității mari de apă utilizate în procesul de vopsire [8]. Industria textilă tradițională consumă aproximativ 100L de apă pentru a procesa 1kg de material textil. Cantitatea de colorant nelegată și care ajunge în apele reziduale depinde de clasa din care acesta face parte și poate varia de la 2% pentru coloranții bazici la mai mult de 50% pentru coloranții reactivi [8]. Cantitatea de colorant în efluenți variază în funcție de clasa de coloranți utilizată, atingând uneori limite și de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ [23,24].

Coloranții sintetici sunt toxici pentru oameni și animale prin ingestie, inhalare, contact cu pielea, provocând iritații ale pielii și ochilor, sensibilizarea pielii, dar și cancer deoarece conțin în molecula lor compuși aromatici cancerigeni, precum benzidina [4,8,14,22,25,26]. În cazul coloranților azoici caracterul cancerigen este dat de colorantul în sine sau de aril-aminele derivate produse în timpul procesului de degradare prin ruperea legăturii azo, care are un caracter toxic și cancerigen pronunțat [8,14]. O clasă importantă de coloranți azoici o reprezintă cei benzidini,

care prin degradare pot duce la benzidină, un compus cunoscut pentru caracterul său cancerigen [14].

Având un grad mare de colorare, coloranții au un efect inestetic, ușor de recunoscut chiar și vizual. Numeroși coloranți sunt vizibili în apă în concentrații mai mici și de 1 mg L^{-1} [3,7,8,13]. De asemenea ei interferă cu lumina transmisă prin apă, reducând gradul de penetrare al acesteia, afectând fotosintza, ceea ce conduce la modificarea proceselor metabolice și biologice naturale din ecosistem și reducerea cantității de oxigen dizolvată în apă prin creerea de condiții anoxice împrorii vieții [13]. Coloranții au tendința de a lega metale care pot cauza microtoxicitate pentru organismele subacvatice [4,8,14,22,25,26]. În timp, pânza fratică este și ea afectată prin infiltații în sol [26].

Netratarea apelor reziduale colorate le face de neutilizat în scop domestic sau industrial [8].

1.3. Metode de îndepărtare a coloranților din ape reziduale

Poluanții sunt substanțe sau forme de energie care reprezintă un pericol pentru sănătatea umană, dăunează, deteriorează sau amenință sistemului ecologic [11]. Mediul înconjurător și-a dezvoltat o capacitate unică de a lupta cu factorii de poluare și de a autoremedia problema. Astfel, în mediul contaminat apar procese prin care se atenuează poluarea, procese fizico-chimice și biologice precum dispersia, sorbția, volatilizarea, oxidarea abiotică, hidroliza și biodegradarea sau bioremedierea intrinsecă. Dintre aceste procese naturale, oxidarea abiotică, hidroliza și biodegradarea sunt singurele mecanisme efective de atenuare a poluării, ele fiind capabile să distrugă contaminanții și să îi transforme în produși finali inofensivi. Însă când cantitatea de poluanți depășește capacitatea naturală de degradare a mediului înconjurător, este necesar să se recurgă la procese ingineresti de remediere care necesită intervenția umană pentru a accelera puterea de degradare a agenților de remediere naturali [12]. Însă cea mai mare parte a coloranților sintetici sunt greu de degradat datorită structurii lor aromatice complexe [14,19], ei fiind construiți astfel încât devin rezistenți la tratamentele convenționale de epurare a apelor reziduale, având în vedere utilitatea lor care implică o stabilitate fizico-chimică ridicată [8]. Pentru tratarea eficientă a efluenților colorați se realizează combinarea unor serii de metode fizice, chimice și procese biologice, dar dezvoltarea unei tehnologii unice și economice rămâne în continuare o provocare pentru oamenii de știință [3,16].

O altă provocare o reprezintă dezvoltarea unor tehnici nu doar eficiente ci și prietenoase cu mediul înconjurător, cu un cost scăzut pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale [8].

Primele preocupări legate de efectul coloranților asupra mediului înconjurător și a sănătății omului datează din anii 80, dar abia în ultimii ani au apărut mai multe informații privind consecințele utilizării coloranților asupra mediului înconjurător, ceea ce a determinat numeroase guverne și organizații să ia măsuri [4]. Dacă inițial nu a existat o limită de deversare, primul pas a fost utilizarea unor metode fizice simple, precum sedimentarea și menținerea pH-ului apei, a cantității totale de solide (TDS) și a cantității totale de solide aflate în suspensie (TSS) din apele deversate [4]. Următorul pas a fost utilizarea paturilor de filtrare pentru bioremediere sau utilizarea biodegradării aerobice folosind nămoluri activate. Procesele de tratare a apelor reziduale industriale urmează în general următorii pași:

- Pretratament: Înainte de deversarea în sistemul de canalizare municipal, aceste ape sunt pretratate prin reglarea pH-ului și neutralizare.

- Tratament primar: când îndepărtarea poluanților se face cu cea mai convenabilă metodă. Solidele aflate în suspensie se îndepărtează folosind tehnici de separare fizice sau chimice și sunt tratate precum „solide concentrate”.
 - Tratament secundar: acesta presupune un tratament biologic ce implică utilizarea microorganismelor.
 - Tratament terțiar: presupune o metodă fizico-chimică: adsorbție, schimb ionic, separare folosind membrane, oxidare chimică. Toate aceste tratamente sunt mult mai scumpe decât tratamentele biologice, dar sunt necesare atunci când poluanții nu sunt îndepărtați prin metode biologice.
 - Tratamentul cuaternar, final: procesarea nămolului și înlăturarea lui.
- Cu toate acestea, nu există o metodologie standard pentru tratarea tuturor apelor reziduale [4].

Selectarea celei mai bune metode pentru tratarea apelor reziduale este o alegere dificilă care trebuie să ia în considerare anumiți factori: standardele de calitate, eficiența procesului și nu în ultimul rând costul. Condițiile necesare luării unei decizii sunt:

- flexibilitatea tratamentului și eficiența finală;
- reutilizarea agenților de tratare;
- siguranța pentru mediu;
- costul scăzut [27]

Pentru tratarea apelor reziduale ce conțin coloranți sintetici s-au dezvoltat diverse tehnologii, acestea putând fi clasificate în 2 mari categorii:

1. Metode fizico - chimice: adsorbție, oxidare chimică, floclulare, precipitare, coagulare, filtrare, electroliză, fotodegradare [5,8,14,19,22,25].

2. Metode biologice și microbiologice: implică degradare aerobă cât și anaerobă a coloranților de către microorganisme prin procese de biosorbție, biodegradare și bioacumulare [8,24].

În paragrafele următoare se va realiza o scurtă descriere a celor mai importante metode de tratare a apelor reziduale colorate, cu principalele avantaje și dezavantaje.

Metodele fizico-chimice

Metodele fizico-chimice sunt intens utilizate pentru îndepărtarea coloranților însă principalele dezavantaje ale acestora sunt: costul ridicat, eficiența scăzută, versatilitatea limitată, interferența cu alți constituenți din apele reziduale și manipularea deșeurilor generate, formarea de produși secundari periculoși, consumul mare de energie, reutilizarea ineficientă a adsorbantilor [3,5,8,11,19]. Toate aceste dezavantaje reprezintă limitări ale utilizării acestor metode pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale.

1. Sedimentarea reprezintă tratamentul de bază utilizat pentru tratarea apelor reziduale atât municipale cât și industriale. Pentru accelerarea procesului de sedimentare se utilizează floclurarea chimică, bazine de sedimentare și decantoare [4].

2. Adsorbția s-a dovedit a fi cea mai promițătoare opțiune pentru îndepărtarea compușilor organici nebiodegradabili din efluenții industriali, fiind o metodă prietenoasă cu mediul înconjurător, eficientă și avantajoasă economic. Aceasta este o metodă de separare a unui component dintr-un amestec ca urmare a aglomerării componentului respectiv la suprafața de separare interfazică [7]. Adsorbția prezintă un proces de operare ușor și posibilitatea dezvoltării de diverși adsorbanti pentru îndepărtarea diverselor clase de poluanți [11,26-29]. Procesul de adsorbție al poluanților organici este influențat de interacțiunile dintre adsorbant și adsorbit (interacțiuni electrostatice, hidrofilice, legături de hidrogen, interacțiuni acid-

bază), textura adsorbantului (dimensiunea porilor, suprafața specifică, volumul porilor) [30], proprietățile chimice ale colorantului și chimia suprafeței adsorbantului [7].

Se consideră că procesul de adsorbție poate fi reprezentat prin patru pași consecutivi:

- (1) difuzia moleculei de colorant prin volumul de soluție;
- (2) difuzia moleculei de colorant printr-un strat limita de difuzie;
- (3) difuzia moleculei de colorant de pe suprafață în interiorul materialului adsorbant;
- (4) adsorbția moleculei de colorant pe suprafața materialului prin interacții moleculare [31].

Etapa (2) poate fi afectată de concentrația de colorant și viteza de agitare. Etapa a (3)-a este considerată ca fiind etapa determinantă a vitezei cu care are loc procesul de adsorbție și implică fenomene precum difuzia în pori și difuzia pe suprafață. Cea de-a (4)-a etapă depinde de structura chimică a colorantului [31].

În ultimii 20 de ani, principalul scop al cercetărilor în această direcție a fost găsirea și dezvoltarea de suporturi ieftine și eficiente pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale [11].

În alegerea unui bun adsorbant trebuie să se țină cont de mai multe criterii, cum ar fi:

- stabilitate chimico-fizică, rezistență mecanică, selectivitate, separare ușoară a fazelor lichid-solid, posibilitatea reutilizării [32];
- suprafață specifică și volum mare al porilor și nu în ultimul rând capacitate de adsorbție ridicată [4].

O prezentare detaliată a adsorbantilor utilizați pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale va fi realizată în subcapitolele ce urmează.

3. Filtrarea este intens utilizată în tehnologiile de obținere a apei potabile și în tratarea apelor industriale [33]. Această tehnologie include procese de: microfiltrare, ultrafiltrare, nanofiltrare, osmoză inversă [4]. Porozitatea mare a filtrelor în cazul microfiltrării face ca acest proces să fie rar folosit pentru tratarea apelor reziduale colorate. Spre deosebire de microfiltrare, nanofiltrarea și ultrafiltrarea sunt procese efective de îndepărtare a coloranților, însă de multe ori molecula de colorant poate provoca înfundarea membranelor, determinând utilizarea limitată a filtrării în procesele de tratare a apelor colorate [4]. Limitările acestei metode sunt determinate de costul ridicat al membranelor raportat la timpul de viață relativ scăzut, consumul mare de energie, presiunea înaltă de lucru [4,22]. Osmoza inversă este un proces efectiv pentru tratarea apelor colorate, fiind aplicată cu succes pentru reciclarea apei, apa obținută în urma acestui tratament având o puritate foarte apropiată de cea a apei distilate [4;22;34].

4. Coagulare/ Floculare. Îndepărtarea coloranților prin utilizarea agenților de coagulare/ floculare reprezintă una dintre cele mai utilizate metode pentru tratarea apelor reziduale colorate [4,22]. Procesul implică utilizarea unor agenți de coagulare/ floculare: săruri de Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} (alaun, sulfat feric, var) sau materiale polimerice sintetice [4,22,35], dar și floculanții naturali (în special polizaharide), care sunt considerați a fi prietenoși cu mediul înconjurător [36]. Având în vedere că aceste procese nu sunt bazate pe descompunerea parțială a colorantului, nu există posibilitatea producerii de intermediari nocivi și toxici [35]. De asemenea această metodă poate fi aplicată cu o eficiență relativ ridicată și cost de operare bun.

O limitare a acestei tehnici o reprezintă coloranții foarte solubili, cu moleculă mică și cei cationici ce nu pot fi efectiv îndepărtați, dar și formarea unei cantități mari de reziduu [4,22]. Procesul este influențat semnificativ de alcalinitatea

mediului, temperatură și ionii coexistenți. Principalul dezavantaj al acestei metode îl reprezintă complexitatea metodei, ineficiența utilizării ei pentru coloranții cu solubilitate ridicată, moleculă mică și cei cationici, dar și deșeurile rezultate în urma coagulării [22].

5. Procese oxidative. Coloranții sintetici sunt concepuți astfel încât să reziste la procesele de fotodegradare, de aceea o altă abordare în îndepărtarea acestora din ape reziduale are în vedere găsirea condițiilor fotocatalitice optime pentru decolorarea lor (catalizator și condiții de iradiere) [15]. Procesele oxidative sunt metode efective de decolorare a majorității coloranților, fiind utilizate pentru degradarea parțială sau totală a lor [4] dar o problemă comună a acestor procese este costul mare pentru utilizare la scară mare. În general, oxidarea chimică atacă doar grupele cromofore ale colorantului, neproducând întotdeauna o mineralizare completă a compusului organic. De asemenea, există posibilitatea apariției unor produși intermediari toxici [22]. Un rol important în procesele oxidative îl joacă pH-ul și catalizatorul utilizat [4]. Printre cei mai folosiți catalizatori de fotodegradare/oxidare sunt:

- Apa oxigenată (H_2O_2) în prezența ionului de Fe^{III} (agenți fenton), dioxidului de titan (TiO_2), respectiv în prezența radiațiilor UV poate decolora în mod efectiv soluțiile cu conținut de coloranți sintetici prin generarea radicalului hidroxil [15,37]. Condițiile de decolorare însă sunt diferite pentru fiecare colorant datorită structurii chimice foarte variate, iar dezvoltarea unei metode pentru fiecare colorant în parte este foarte dificilă, de aceea se urmărește realizarea unui compromis cu găsirea unei viteze de oxidare optime [15]. Dintre aceste metode cea mai promițătoare este utilizarea apei oxigenate și a iradierii UV, metodă care a fost aplicată cu succes pentru decolorarea coloranților acizi, bazici și reactivi, dar inadecvată pentru tratarea celor de dispersie [15]. Utilizarea agenților fenton presupune generarea unor radicali hidroxil ($HO\bullet$) cu putere oxidativă mare, capabili să degradeze poluanții organici [38,39]. Prin utilizarea lor, necesarul chimic de oxigen (COD), carbonul organic și toxicitatea sunt reduse [4]. Avantajul utilizării agenților fenton îl reprezintă capacitatea de decolorare atât a coloranților solubili cât și a multor coloranți insolubili. Principalul dezavantaj al agenților fenton îl reprezintă costul mare al reactanților, de aceea studiile sunt axate pe găsirea de săruri de Fe mai ieftine [4,22,40].

- Ozonul (O_3) – utilizarea acestuia este limitată de transferul de masă al ozonului din faza gazoasă în faza lichidă [38,41]. Această metodă poate fi combinată cu utilizarea de radiații UV, ultrasunete, diverși catalizatori, filtrarea sau cărbune activ. Un avantaj al acestei metode îl reprezintă faptul că nu generează reziduu adițional și poate duce la scăderea necesarului chimic de oxigen (COD), iar principalul dezavantaj este dat de faptul că, în unele cazuri, în funcție de structura chimică, nu duce la o mineralizare completă la CO_2 și H_2O ci la produși de oxidare parțială, uneori toxici: acizi organici, aldehide, cetone [4,15,22,42]. Această metodă a fost aplicată cu succes în tratarea efluenților textili [4].

- Dioxidul de titan (TiO_2) în prezența radiațiilor UV; utilizarea acestei metode este dependentă de structura chimică a colorantului, dar și de pH-ul soluției. De exemplu, coloranții monoazoici sunt mult mai ușor descompuși în comparație cu cei di, respectiv triazoici [15].

- Clorul este un agent de oxidare puternic, poate fi utilizat și sub formă de hipoclorit de Ca sau Na. Hipocloritul este cel mai utilizat dezinfectant pentru tratarea apei dar și pentru reducerea culorii prin decolorarea fibrelor celulozice și textile. Acesta se poate utiliza pentru decolorarea soluțiilor de coloranți reactivi, acizi, direcți, care sunt solubili în apă, dar nu poate fi utilizat pentru coloranții insolubili în apă precum cei

de dispersie [4]. Utilizarea clorului gazos poate duce la reacții secundare nedorite, cu producerea de compuși organoclorici toxici.

Alți agenți de oxidare folosiți: iradierea UV în prezența complexului Fe^{III}-oxalat, hidroxid de Fe^{III} și lumină, permanganat de potasiu, dar și electrooxidarea folosind electrod de RuO₂/Ti [4,15,22].

6. Procese de oxidare avansată. Acestea presupun utilizarea simultană a mai multor procese oxidative, deoarece uneori un singur sistem oxidativ nu este suficient pentru descompunerea completă a unui colorant [4]. Prin combinarea proceselor oxidative se urmărește producerea accelerată a radicalului hidroxil. Principalul avantaj al acestei metode îl constituie degradarea colorantului la temperatură și presiune ambientală și oxidarea poluanților organici în general la CO₂ [4]. Printre dezavantajele acestor metode amintim: producerea de produși secundari de reacție nedoriti, nu este posibilă mineralizarea completă iar procesele sunt dependente de pH-ul soluției [4].

Principalele procese de oxidare avansată sunt:

- Procesele foto-Fenton: presupun utilizarea degradării în lumină UV combinată cu degradarea Fenton. Procesul este influențat de pH-ul soluției, concentrația de H₂O₂ și de ioni de fier și nu în ultimul rând de intensitatea radiațiilor UV [4]. Dezavantajele acestei metode sunt: eficiența doar în mediu acid și separarea și reutilizarea dificilă a speciilor ferice [43].

- Procesele fotocatalitice: sunt unele dintre cele mai inofensive metode de tratare a apelor reziduale și presupun utilizarea unei surse energetice de lumină care să producă excitarea electronului de pe stratul de valență al catalizatorului într-o serie de reacții care au ca și scop producerea radicalului hidroxil cu un potențial ridicat de oxidare [4]. Printre fotocatalizatorii utilizați cu succes pentru tratarea coloranților direcți, reactivi și de dispersie se amintesc: TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, CdS, ZnS [4] dar și nanopudre de oxizi de fier (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH, β -FeOOH și γ -FeOOH) [27]. Procesul este dependent de pH, concentrația de catalizator și de substrat, prezența acceptorilor de electroni precum apa oxigenată sau persulfatul de amoniu [4,44,45]. Principalele avantaje ale acestei metode sunt: posibila desfașurare a procesului la lumina naturală, nu rezultă deșeuri adiționale și reducerea considerabilă a necesarului chimic de oxigen. Aceste procese pot conduce la o mineralizare completă a poluantului [46]. Pe de altă parte principalele dezavantaje sunt date de limitarea gradului de penetrare al luminii, colmatarea catalizatorilor și separarea dificilă a acestora din soluția tratată [4].

- Sonoliza: presupune utilizarea undelor ultrasonice pentru decolorarea și degradarea coloranților. Acest proces presupune generarea de radicali chimici cu durată de viață scurtă și putere oxidativă mare. Procesul depinde de puterea ultrasunetelor și volumul soluției de colorant. Principalul dezavantaj îl reprezintă gradul scăzut de descompunere a poluanților [4,45].

7. Metode electrochimice. Decolorarea apelor reziduale colorate poate fi realizată utilizând:

- electrooxidarea cu anod insolubil: procesele de oxidare și reducere au loc la electrod fără un adaos suplimentar de compuși chimici. Dintre materialele anodice utilizate pentru electro-degradarea coloranților amintim: oxizi (IrO₂, PbO₂, SnO₂ și SnO₂-Sb₂O₅), polimeri conductori, electrod de diamant dopat cu bor. Principalul dezavantaj al acestei metode îl constituie consumul mare de energie și producerea de reziduu [4,47,48];

- electrocoagularea utilizând materiale consumabile [4,47,48].

Bioremedierea

Bioremedierea implică aplicarea proceselor biologice, în mod spontan sau sub control tehnologic pentru îndepărtarea compușilor chimici periculoși din mediul înconjurător [12]. Metodele biologice și microbiologice sunt considerate a fi prietenoase cu mediul înconjurător deoarece, produc cantități mult mai reduse de reziduu și pot conduce la o mineralizare completă a poluanților organici la un preț mai scăzut, comparativ cu metodele fizico-chimice [3,4,8,15]. De asemenea consumul energetic și de produși chimici e mult redus [21,49].

Tratarea microbiologică a apelor colorate poate avea loc în trei moduri: prin adsorbție sau acumulare pe biomasa microbiologică și prin biodegradarea coloranților [3,8,13].

Procesul de adsorbție, numit în acest caz **biosorbție**, este realizat pe celule microbiene moarte sau inactive. În cazul biosorbției, structura colorantului rămâne intactă, colorantul acumulându-se pe masa biologică [8,13,50]. Procesul are loc prin asimilarea pasivă a compușilor toxici pe materialul biologic, este datorat unor procese de difuzie ce au loc pe peretele celular [13,14] și presupune legarea solutului de biomasă [3].

Bioacumularea implică utilizarea de celule vii, când poluantul este asimilat/absorbit de către celulă, transportat în interiorul acesteia și acumulat intracelular, pe membrana celulară [13]. Biosorbția și bioacumularea nu eradică problema, deoarece colorantul nu este distrus, fiind entrapat în matricea adsorbantului; eliminarea masei microbiene/ biomasei cu colorant devenind în sine o problemă greu de rezolvat, de aceea biosorbția nu este o soluție viabilă în cazul cantităților mari de ape reziduale colorate [8,14]. Biosorbția prezintă unele avantaje comparativ cu bioacumularea, putând trata ape reziduale cu o concentrație mult mai mare în contaminanți, iar procesul de operare este mai ușor. În studiul lor, Vijayaraghavan și Yun prezintă avantajele și dezavantajele acestor două metode în funcție de cost și condiții de operare [13].

Biosorbția și biosorbentii folosiți pentru tratarea apelor colorate este prezentată detaliat în subcapitolele următoare.

Biodegradarea, presupune distugerea moleculei de colorant, acest proces având loc uneori până la o mineralizare completă a colorantului (CO_2 , H_2O , săruri anorganice) [3,8]. Biodegradarea este un proces dependent energetic ce presupune acțiunea unor enzime al căror rol este de a descompune colorantul în fragmente mai mici și mai simple. Procesul de decolorare are loc în momentul în care nucleul cromofor este rupt [3,8]. Acest proces este influențat de structura chimică a colorantului, concentrație, proprietățile contaminantului și condițiile de mediu [12]. Procesele biologice implică degradarea aerobică cât și anaerobică a coloranților de către microorganisme [3,4,24].

Biodegradarea se realizează folosind fungii, bacterii, drojdii, alge datorită conținutului lor în enzime [8,12]. Studii detaliate ale literaturii de specialitate au fost realizate de către Ali și colaboratorii săi, respectiv Forgacs și colaboratorii săi [8].

1. Fungile sunt cele mai utilizate microorganisme pentru tratarea apelor reziduale [3,8]. Cea mai eficientă clasă de fungii utilizată pentru degradarea coloranților sintetici o reprezintă mucegaiurile albe [8,12]. Fungile produc enzime (oxido-reductaze): lignin peroxidaza, mangan peroxidaza, lactaza, fenol oxidaza, care descompun compuși naturali foarte stabili (lignină, hemiceluloză, celuloză) [3,8,12,15,19,21]. Un avantaj al enzimelor fungice este toleranța la concentrații mari de poluanți cât și stabilitatea chimică bună în condiții de mediu alcalin sau acid [23]. Îndepărtarea coloranților utilizând fungii presupune fenomene de biosorbție,

biodegradare și bioacumulare [3]. Obținerea biomasei fungice se realizează relativ ușor și ieftin, utilizând tehnici fermentative și mediu de creștere ieftin, o mare parte obținându-se din reziduurile industriei fermentative [2,3,12,51].

Fungii utilizate : *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Trametes hirsuta*, *Aspergillus niger*, *Coriolus versicolor*, etc [2-4,8,12,14,15,52].

Prin degradare bacteriană în condiții anaerobe, coloranții azo sunt reduși la amine aromatice lipsite de culoare, prin ruperea legăturii azo. Deși aceștia sunt lipsiți de culoare, toxicitatea lor este foarte ridicată, făcând parte din categoria compușilor cancerigeni și mutageni. Aminele rezultate sunt degradate în continuare în condiții aerobe [8]. Bacteriile utilizate în degradarea coloranților sunt: *Aeromonas hydrophila*, *Bacillus*, *Citrobacter*, etc [8].

2. Datorită structurii complexe a coloranților, în multe cazuri este necesară utilizarea a mai mult de un microorganism pentru o degradare completă, de aceea se utilizează culturi mixte de microorganisme [8]. În acest caz tulpinile individuale de microorganisme pot ataca molecula de colorant în poziții diferite, pentru o descompunere mult mai bună a colorantului [15].

3. În numeroase studii se urmărește biodegradarea coloranților utilizând celule mixte și pure imobilizate. Aceasta prezintă câteva avantaje în comparație cu utilizarea celulelor libere, și anume: activitate mai mare, o separare mai ușoară de mediul lichid, o rezistență mai mare la perturbațiile din mediul înconjurător (pH, expunerea la compuși chimici toxici), un design de proces mai ușor, îmbunătățirea toleranței și protecției celulelor [8,53-55]. Imobilizarea celulelor se poate face prin două metode: entrapare și atașare [8].

4. În ultimii 20 de ani, utilizarea enzimelor pentru tratarea apelor reziduale a fost luată în considerare ca și o alternativă viabilă la metodele convenționale [56,57]. De aceea numeroase studii au presupus separarea, izolarea și testarea acestor enzime [15].

Avantajele utilizării enzimelor sunt reprezentate de faptul că:

- enzimele pot reacționa selectiv cu o gamă largă de compuși aromatici, domeniu larg de concentrații, inclusiv concentrații mici [56,58];
- procedeul de decolorare al coloranților poate fi standardizat, este simplu și îndepărtarea lor este destul de rapidă [15];
- sunt mai puțin sensibile la problemele operaționale comparativ cu flora microbiană [56];
- procent ridicat de degradare al coloranților și reducerea volumului de deșeuri rezultat [58].

Cu toate că utilizarea enzimelor pare a fi foarte promițătoare, ea prezintă și restricții în utilizarea la scară industrială datorată : volumului foarte mare de ape reziduale poluate, disponibilitate limitată, stabilitate scăzută a enzimelor, scăderea capacității catalitice odată cu creșterea complexității poluării efluenților și gradului de poluare, inactivarea enzimei datorită condițiilor de mediu, reutilizare scăzută [5,21,56,57]. Pentru creșterea stabilității enzimelor s-au luat în considerare diferite soluții. De exemplu, în cazul utilizării peroxidazelor se încearcă reglarea cantității de H_2O_2 în reacție sau îmbunătățirea proprietăților intrinseci prin inginerie genetică [59]. O altă variantă o reprezintă imobilizarea enzimelor.

5. Multe dintre dezavantajele prezentate de utilizarea enzimelor libere au fost rezolvate prin utilizarea de enzime imobilizate, ceea ce produce: creșterea stabilității la acțiunea factorilor de mediu (pH, temperatură, solvenți organici), creșterea perioadei de utilizare a acestora, scăderea pierderii de enzime prin inactivare, sistem de operare mai simplu cu obținerea de catalizatori stabili pentru o perioadă lungă de timp, protejarea împotriva denaturării, separarea rapidă a

1.3. Metode de îndepărtare a coloranților din ape reziduale 27

enzimei de mediul de reacție cu scăderea costurilor de operare, exploatare economică a enzimelor ca și biocatalizatori în industrie, menținerea omogenității enzimei în mediul de reacție [5,16,21,57], cea ce le face atractive pentru tratarea apelor reziduale la scară industrială.

În Tabelul 1.5 sunt prezentate sintetizat principalele avantaje și dezavantaje ale celor mai utilizate metode de tratare a apelor reziduale colorate:

Tabelul 1.5 Principalele avantaje și dezavantaje ale celor mai utilizate metode de tratarea apelor reziduale [7].

Metoda	Avantaje	Dezavanaje
Metode fizico-chimice		
Adsorbția folosind carbon activ	Capacitate bună de îndepărtare a diverselor clase de coloranți	Foarte scumpă
Filtrarea folosind membrane	Îndepărtarea tuturor claselor de coloranți	Producerea de deșeuri concentrate
Schimb ionic	Regenerarea adsorbantului, fără pierderi	Nu este eficientă pentru toate clasele de coloranți
Coagularea electrocinetică	Fezabilă economic	Producerea unei cantități mari de deșeuri
Procese oxidative	Aplicabilitate simplă	Necesitatea activării H ₂ O ₂ prin diverse metode
Iradieria	Proces de oxidare efectivă la scară de laborator	Necesită cantități mari de O ₂ dizolvat
Procesele Fenton	Agenții Fenton sunt o metodă chimică adecvată	Generarea de deșeuri
Utilizarea ozonului	Ozonul poate fi aplicat în stare gazoasă și nu produce creșterea volumului de ape reziduale sau deșeu	Timp scurt de înjumătățire (20 minute)
Metode fotochimice	Nu se produc deșeuri, iar mirosurile neplăcute sunt reduse semnificativ	Formarea de produși secundari
Utilizarea hipocloritului	Inițiază și accelerează ruperea legăturii azo	Formarea de amine aromatice
Metode electrochimice	Nu are loc un consum suplimentar de compuși chimici, nu rezultă deșeu	Un debit ridicat de curgere produce scăderea capacității de îndepărtare
Metode biologice		
Decolorarea de către mucegaiuri albe (fungii)	Sunt capabile să degradeze coloranții datorită enzimelor	Producerea de enzime s-a dovedit a fi instabilă
Culturi bacteriale mixte	Decolorarea soluțiilor în 24-30h	În condiții aerobe coloranții azo nu sunt ușor de metabolizat
Biosorbția și bioacumularea	Anumiți coloranți au o afinitate de legare cu speciile microbiale	Nu este efektivă pentru toți coloranții

2. Materiale adsorbante utilizate în eliminarea coloranților din ape reziduale

Clasificarea materialelor adsorbante se face pornind de la natura acestora și anume adsorbantii anorganici/organici respectiv naturali/sintetici.

2.1. Adsorbantii anorganici

Adsorbantii anorganici prezintă avantajul unei stabilități chimice și mecanice ridicate. De asemenea sunt rezistenți la degradarea microbiologică și au suprafață specifică mare [15].

Cărbunele activ

Cărbunele activ este cel mai vechi adsorbant cunoscut, iar adsorbantii anorganici care au la bază cărbunele activ reprezintă cea mai importantă clasă de adsorbantii anorganici. În general aceștia sunt preparați din cărbune, lignit, lemn, deșeu agricol și forestier, cărbuni sulfonați, etc. utilizând metode de activare fizice și chimice [4,7,15,60-62]. Aceștia prezintă structură poroasă, excelente proprietăți de adsorbție prin forțe van der Waals. Cărbunele activ a fost intens studiat pentru îndepărtarea diversilor poluanți din ape reziduale: coloranți, ioni metalici, fenoli, pesticide, hidrocarburi clorurate, pentaclorbenzen, detergenți, etc [2,4,11,15,63]. Cărbunele activ poate fi folosit sub patru forme, și anume: pudră, granule, pelete și fibră, cea mai folosită pentru adsorbție fiind forma granulară [4,7]. Capacitatea de adsorbție a acestor sorbenți este determinată de metoda de preparare fizică/chimică (temperatură, soluții de tratare, activare chimică) cât și de sursa de obținere a materiei prime, factorii determinanți fiind suprafața specifică și volumul porilor [15,60,63].

Cu toate acestea, se dorește limitarea utilizării acestei clase de adsorbantii datorită numeroaselor dezavantaje, cum ar fi: consumul mare de energie pentru obținerea lor, separare dificilă a fazelor după adsorbție, regenerarea fizico-chimică și termică a acestora prezintă costuri ridicate, greu de utilizat la scară largă, produce efluenți adiționali iar la reutilizare se produc pierderi considerabile de adsorbant [2,11,14,20].

Alți adsorbantii anorganici

- Silice (SiO_2) și minerale silicioase (perlită, sepiolit [64,65], zeolit, argile, bentonită [66,67], caolinit, vermiculită, andezit [68], silicați de magneziu [69]) naturali sau de sinteză au fost studiați ca posibile suporturi adsorbante. Silicagelurile, sub formă de granule necristaline, poroase de diferite dimensiuni sunt o clasă de adsorbantii intens studiată [70] care prezintă capacitate de adsorbție mare dar și un cost de obținere ridicat [4]. Zeoliții sunt adsorbantii microporoși naturali sau sintetici, selectivi și cu proprietăți de schimbători de ioni [4]. Adsorbția folosind aceste suporturi implică atât un proces de adsorbție fizică cât și de schimb ionic [69].

- Alumina (Al_2O_3) este un gel sintetic, poros și cristalin, disponibil sub formă de granule de diferite dimensiuni [4].

- Deșeuri industriale cu conținut în hidroxizi de Fe^{III} , Cr^{III} .

- Nămol [4,15].

Studiul acestor clase de adsorbantii este sintetizat de către Forgacs și colaboratorii [15]. Și în cazul acestor adsorbantii, importanță prezintă atât metoda de obținere cât și condițiile de adsorbție în îndepărtarea diverselor clase de coloranți din ape reziduale.

2.2. Adsorbantii organici

Matrialele adsorbante organice se împart în două mari categorii în funcție de natura lor, și anume adsorbantii organici sintetici (polimeri sintetici), respectiv adsorbantii organici naturali.

Adsorbantii organici naturali

Adsorbantii organici naturali se pot împărții la rândul lor în biopolimeri și biomasă.

Așa cum am precizat anterior, **biomasa** (fungi, bacterii, drojdii) poate fi utilizată atât pentru degradarea cât și pentru adsorbția coloranților. Utilizarea biosorbției în acest caz, a prezentat performanțe comparabile altor metode, la un preț mult mai scăzut [14]; utilizarea masei microbiale moarte prezintă avantajul de a nu fi afectată de reziduuri toxice, nu necesită adaos de nutrienți și poate fi regenerată și reutilizată [50]. Fungile sunt cele mai utilizate biomase în traterea apelor reziduale colorate prin biosorbție. Acestea sunt intensiv utilizate în procese fermentative, iar deșeurile de biomasă rezultate pot fi utilizate cu succes ca și biosorbantii ieftini [71]. Câteva exemple de adsorbantii derivați din biomasă studiați în literatură sunt prezentați în Tabelul 2.1.

Tabel 2.1 Adsorbantii derivați din biomasă studiați în literatura de specialitate.

Biosorbent	Coloranți	
Fungii	directi	Cunninghamella elegans, Rhizomucor pusillus, Rhizopus stolonifer [72] Trametes versicolor [14]
	reactivi	Agaricus bisporus împreuna cu conuri de Thuja orientalis [23], Aspergillus foetidus [73], Aspergillus niger [74], Lentinus sajor-caju [75], Phanerocheate chryso sporium [76] Penicillium restrictum [77]
	acizi	Agaricus bisporus [78], Aspergillus niger, Aspergillus japonica [79], Cunninghamella elegans [72], Penicillium sp. [71], Rhizopus arrhizus, Rhizopus nigricans [79], Rhizomucor pusillus, Rhizopus stolonifer [72]
	bazici	Fomes fomentarius și Phellinus igniarius [80]
Bacterii	acizi	Paenibacillus macerans [81]
	reactivi	Corynebacterium glutamicum [51,82]
Alge	bazici	Ulothrix sp. [83] Pithophora sp. [84]
	reactivi	Chlorella vulgaris [20] Spirogyra sp. [74] Laminaria
	directi	Spirogyra sp. [85]
	acizi	Azolla filiculoides [86] Azolla rongpong [87] Enteromorpha Prolifera [88] Spirogyra rhizopus [89]
Drojdii	bazici	Drojdia de bere (Saccharomyces cerevisiae) [90,91]
		Drojdia de bere (Saccharomyces cerevisiae) [79]

Multe din dezavantajele utilizării microorganismelor pentru adsorbția poluanților au fost rezolvate prin folosirea imobilizării care are ca scop protejarea celulei dar și creșterea capacității de adsorbție [92].

Nămolurile anaerobe reprezintă o sursă de biomasă ce conține bacterii și protozoare [93]. Numeroase studii de literatură urmăresc utilizarea acestora ca posibili adsorbânți ieftini pentru adsorbția diverselor clase de poluanți din ape reziduale. Aceste nămoluri se utilizează ca atare sau după diverse tratamente chimice pentru îndepărtarea diverselor clase de coloranți: acizi [93-95] și bazici [95,96].

Biopolimerii sunt o alternativă ieftină a materialelor polimerice sintetice datorită abundenței, posibilității de regenerare, dar în special datorită biodegradabilității. În cazul utilizării acestora procesul se numește biosorbție. O clasă importantă de biopolimeri o reprezintă polizaharidele. Chitina, sursă de obținere a chitosanului, este unul dintre cei mai abundenți biopolimeri, putând fi extras din cochiliile crustaceelor sau din fungi [97]. O altă clasă intens studiată de biopolimeri o reprezintă materialele adsorbante derivate din deșeuri agricole și forestiere. Acestea sunt materiale lignocelulozice, cu un conținut mare de polizaharide (celuloză, hemiceluloză și lignină). Aceste materiale vor fi discutate mai detaliat în continuare.

Chitosanul (poly- β -(1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glucoza) este unul dintre cele mai investigate materiale pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale. Acesta este un polimer natural ce prezintă anumite caracteristici intrinsece care îl propun ca fiind un biosorbent eficient pentru tratarea apelor colorate [98]. Chitosanul este un biopolimer versatil, prietenos cu mediul înconjurător, non-toxic și biodegradabil [97,99] ce derivă din chitină. Chitina este un material abundent, al doilea polizaharid din punct de vedere al abundenței după celuloză [98]. Chitosanul se obține în mod obișnuit prin deacetilarea chitinei utilizând o soluție apoasă alcalină 40-50% și o temperatură de 110-115°C [98]. Proprietățile de adsorbție ale chitosanului pot fi foarte variate și depind de sursa de obținere a chitinei, gradul de cristalinitate, suprafața specifică, porozitate, dimensiunea particulelor și conținutul în apă [98]. Chitosanul se găsește în trei forme comerciale α , β și γ -chitosan, cea mai abundentă fiind forma α [98].

Principalele avantaje ale chitosanului sunt: costul scăzut comparativ cu cărbunele activ, respectiv capacitatea de a forma chelați [98]. Acesta este utilizat atât ca atare cât și după reacții de funcționalizare prin grefare cu diverși liganzi [97-99].

Un alt material polimeric natural studiat ca și posibil adsorbant al coloranților din ape reziduale este β -ciclodextrina, un oligozaharid ciclic obținut din șapte unități de α -1,4-D-glucopiranoză ce prezintă o cavitate internă hidrofobă [100,101]. Datorită structurii acestuia se crează o cavitate internă lipofilică, respectiv un înveliș exterior hidrofil, care îi oferă capacitatea de interacțiune cu diverși compuși prin formarea de complecși de incluziune non-covalenți [101]. Avantajele acestui biopolimer sunt obținerea acestuia în condiții blânde și structura sa [101].

Un alt zaharid utilizat pentru îndepărtarea coloranților din soluții apoase este alginatul [102].

Materiale polimerice sintetice

Materialele polimerice sintetice de tipul: polistiren, polianhidrida maleică, polimetilmatacrlat, poliamine și derivați ai acestora [4,103] reprezintă o clasă de adsorbânți utilizați intens pentru îndepărtarea compușilor organici din soluții reziduale. Aceștia au atras atenția datorită unor caracteristici cum sunt porozitate,

suprafață specifică și stabilitate fizico-chimică ridicată și posibilitate de regenerare și reutilizare în procesele continue, fiind utilizați ca alternative la folosirea cărbunelui activ în îndepărtarea și recuperarea poluanților organici din apele reziduale industriale [103]. De asemenea polimerii sintetici prezintă posibilitatea de a crea o varietate mare de compuși care pot fi transformați în sorbenți specifici prin introducerea diversilor liganzi cu proprietăți fizico-chimice bine determinate, reactivi și stabili [103,104].

În cazul utilizării rășinilor polimerice, se consideră că adsorbția e determinată de structura poroasă a materialului, suprafața specifică a acestuia, proprietățile de suprafață [103], adsorbția având loc prin forțe Van der Waals și interacțiuni de tip π - π între nucleele aromatice ale polimerului și compusului adsorbit. De asemenea prezența grupărilor funcționale donoare de electroni pe suprafața polimerului pot contribui la creșterea capacității de adsorbție a poluanților [103].

Grupările funcționale pot influența și negativ procesul de adsorbție, deoarece acestea sunt hidrofile și pot reprezenta centre active de adsorbție a apei, rezultatul fiind o scădere a suprafeței efective pentru adsorbția coloranților [103]. De asemenea grupările funcționale pot suferi reacții de protonare/ deprotonare cu crearea unei sarcini nete pe suprafața rășinii, respectiv un strat electric dublu în soluție în apropierea suprafeței polimerului [103]. Sarcina netă a suprafeței rășinii este determinată de pH-ul soluției și prezența electroliților în soluție [103]. Deoarece coloranții sintetici prezintă în general o solubilitate crescută în apă cu formare de ioni, adsorbția acestora folosind polimeri sintetici depinde de condițiile în care procesul are loc [103].

Tabel 2.2 Polimeri sintetici studiați în literatura de specialitate

Clasă coloranți	Coloranți studiați	Adsorbant	Referință
Coloranți reactivi	Reactive Black 5	derivați de polistiren	[103]
	Reactive Orange 16		
	Reactive Brilliant Blue R	polianilină/polizaharid extracelular	[107]
	Reactive Violet K-3R	poliepiclorohidrin-dimetilamina/ bentonita	[108]
Coloranți direcți	AI, ABS, ABA	polistiren-divinilbenzen grefat cu grupări α -hidroxifosfonice	[110]
Coloranți cationici	Methylene blue	polianilină reticulată cu structură nano	[105]
		poli(ciclotrifosfazen-co-4,4'-sulfonildifenol)	
		polianilină/chitosan	[107]
		acid polimetacrilic grefat cu celuloză/ bentonită	[109]
Coloranți anionici	Acid Dark Blue 2G	poliepiclorohidrin-dimetilamina/bentonita	[108]
	Congo Red	polianilină/chitosan	[107]
		poliuree	[111]
Coloranți de dispersie	Disperse Blue SBL	poliepiclorohidrin-dimetilamina/bentonita	[108]
Coloranți de vat	Vat Scarlet R	poliepiclorohidrin-dimetilamina/bentonita	[108]

Polistirenul este o rășină care suferă ușor reacții de copolimerizare și funcționalizare, de aceea acesta a fost studiat pentru îndepărtarea coloranților din soluții apoase. În studiul său, Qui și asociații au investigat trei polimeri derivați de la polistiren-divinilbenzen pentru îndepărtarea coloranților anionici/reactivi din ape reziduale: un polimer comercial XAD-4, un polimer obținut prin reticulare cu grupări clorometil, respectiv un polimer obținut prin aminarea acestuia [103].

Unul dintre cele mai studiate materiale polimerice este polianilina (PANI), datorită costului scăzut de obținere, stabilității și conductivității bune și aplicabilității în diverse domenii [105]. Prin reticularea acesteia s-au obținut materiale cu structură nanoporoasă cu aplicabilitate în adsorbția coloranților [105]. Câteva exemple de polimeri sintetici utilizați ca adsorbanți sunt prezentați în Tabelul 2.2.

O clasă de adsorbanti care au la bază materiale cu structură polimerică sunt materialele compozite: polianilină/chitosan [106], polianilină/polizaharid extracelular [107], poliepiclorohidrin-dimetilamina/bentonită [108], acid polimetacrilic grefat cu celuloză/ bentonită [109].

2.3. Materiale lignocelulozice. Compoziție chimică

Termenul de biomasă provine din grecescul bio, viață și maza adică masă. Acest termen este folosit pentru lemn, deșeuri de lemn, deșeuri agricole, specii herbacee, fibre celulozice, reziduuri industriale, hârtie reziduală, deșeuri municipale solide, plante acvatice, rumeguș, iarbă, deșeuri alimentare, deșeuri de origine animală [112]. Materialele reziduale de natură agricolă sunt substanțe lignocelulozice care prezintă în structura lor trei componente principale: hemiceluloza, celuloza și lignina; la acestea se adaugă în procente reduse componentele extractive [28]. Materialele lignocelulozice pot fi găsite în literatura de specialitate sub denumirea de fotomasă deoarece ele sunt rezultatul procesului de fotosinteză [28].

Celuloza este un polimer liniar care conține în structura lui glucoză anhidră legată prin legături β -(1,4)-glicozidice, ceea ce face ca celuloza să fie considerată ca fiind formată prin unități repetitive de celubioză (Figura 2.1) [28,112]. Aceasta este localizată în plante preponderent în peretele celular secundar [112]. Celuloza este hidrolizată la glucoză, urmând ca prin fermentare să fie transformată în etanol [28,112]. Glucoza din celuloză prezintă conformație scaun care orientează grupările hidroxil într-o poziție ecuatorială iar atomii de hidrogen alifatici într-o poziție axială. Astfel grupările -OH din cadrul aceleiași molecule de celuloză sau dintre lanțurile aflate în vecinătate formează legături de hidrogen puternice și interacții hidrofobe slabe între planurile celulozice [28,112,113]. Datorită acestui fapt lanțurile de celuloză tind să prezinte o aranjare paralelă, structura celulozei este liniară, cristalină [28,112]. Prezența legăturilor de hidrogen și a forțelor Van der Waals sunt cele care determină proprietățile fizice și chimice ale celulozei. Celuloza este insolubilă în marea majoritate a solvenților, putând fi hidrolizată doar prin hidroliză acidă sau enzimatică [28,112].

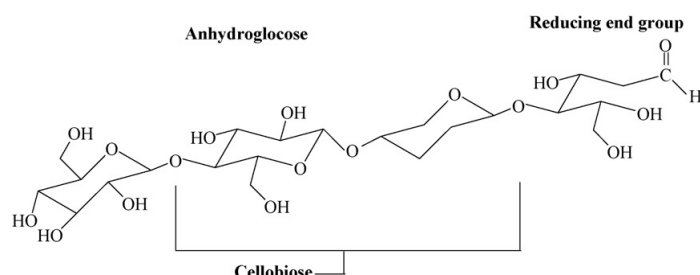


Figura 2.1 Structura celulozei: monomerul celuloză, respectiv dimerul celubioză [112].

Hemiceluloza este un homo/heteropolimer natural format din diferite polizaharide (xilan, glucuronoxilan, arabinoxilan, glucomannan, xiloglucan). Lanțul polimeric este scurt, iar structura este amorfă, ceea ce face ca hemicelulozele să fie parțial solubile în apă sau să gonfleze în aceasta; de asemenea hemiceluloza prezintă o solubilitate ridicată în soluții alcaline, fiind ușor hidrolizabile [28,112]. Spre deosebire de celuloză, hemiceluloza conține monozaharide precum: glucoză, xiloză, manoză, galactoză, ramnoză și arabinoză. În compoziția acestora, zaharurile se află sub formă de pentoze. Rolul hemicelulozei este de a acționa precum un material de legare pentru micelile de celuloză și fibre [28,112]. Cel mai important component al hemicelulozei este xiloza [112].

În lemnul de esență tare lanțul xilanului constă în unități de xiloză legate prin legături β -(1,4)glicozidice și ramificațiile sunt date de legături α -(1,2)glicozidice cu grupări ale acidului 4-O metilglucuronic [112].

În lemnul de esență moale, prezența grupărilor acetil pe scheletul xilanic e mai rară; apar însă ramificații ale unităților arabinofurazonă legate de schelet prin legături α -(1,3)-glicozidice [112].

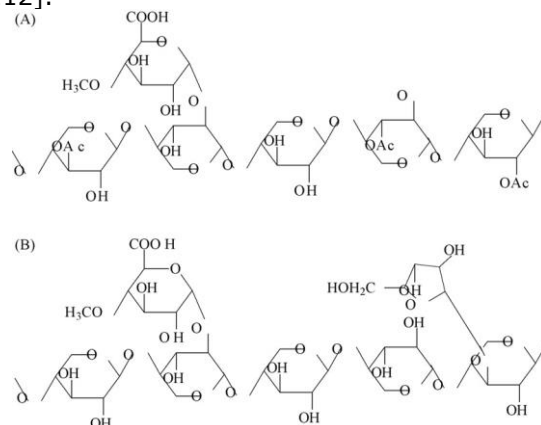


Figura 2.2 Compoziția chimică a xilanului (A) Structura parțială a xilanului în lemnul de esență tare; (B) Structura parțială a xilanului în lemnul de esență moale [112].

Lignina este un polimer natural, insolubil în apă, tridimensional, ce are în structura lui compuși aromatici (alchil-fenoli) [112] (Figura 2.3.) Lignina, alături de hemiceluloză, acționează precum un agent de legare pentru lanțurile de celuloză în structura plantei. Rolul ligninei este de a oferi o structură puternică, protecție împotriva degradării și de izolare a sistemului care duce apa de la rădăcină către

frunze [28,112]. Unitățile componente din lignină sunt legate între ele printr-o matrice foarte complexă care conține diverse grupe funcționale precum hidroxi, metoxi, carbonil, care oferă o polaritate ridicată molecule. De asemenea lignina este legată covalent de xilani în cazul lemnului de esență tare, și de galactoglucomani în cazul lemnului de esență moale [112]. Acest biopolimer prezintă o suprafață specifică mare, masă moleculară cuprinsă între 2000 și 15000 g mol⁻¹ și o bună rezistență chimică [28,112].

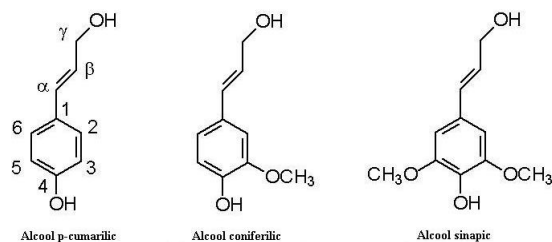


Figura 2.3 Monomerii prezenți în structura ligninei [114].

Compușii extractivi sunt substanțe organice cu masă moleculară redusă și solubili în solvenți neutri. Aceștia sunt: rășini (terpene, lignine), grăsimi, ceruri, acizi grași, alcooli, terpenine, tanini, flavonoide [28].

2.4. Adsorbanți ieftini

Unul dintre cele mai importante criterii în alegerea adsorbanților o reprezintă costul acestora. Astfel una din direcțiile cele mai urmărite de către cercetători o reprezintă găsirea de așa numiți adsorbanti ieftini. Aceștia sunt materiale care necesită un grad scăzut de prelucrare, sunt abundenți în mediul înconjurător sau sunt produse secundare/deșeuri rezultate din alte procese; dar și materiale preparate sintetic al căror cost de obținere este mai scăzut [4,28]. Acești adsorbanti pot fi utilizați cu sau fără tratament. Adsorbantii ieftini au fost clasificați de către Gupta și colaboratorii săi [4] în două moduri:

a. După disponibilitate:

- materiale naturale precum lemn, turbă, cărbune, lignit;
- deșeuri industriale/agricole/domestice sau produși secundari precum zgură, nămol, cenușă, tescovină, noroi roșu;
- sintetici.

b. După natura lor:

- anorganici;
- organici.

Un studiu detaliat al literaturii de specialitate a fost făcut de către Gupta și colaboratorii [4] care prezintă o serie de adsorbanti ieftini dar și condițiile de utilizare a acestora pentru îndepărtarea coloranților din soluții apoase. Datorită costului lor scăzut, aceștia pot fi eliminați prin ardere fără a implica costuri de regenerare [4,28].

Adsorbantii din surse naturale au fost studiați ca posibili înlocuitori ai cărbunelui activ: argile, lemn, cărbune, cărbune sulfonat, cărbune bituminos, turbă, bumbac, surse naturale de polizaharide (chitin și chitosan) – calamari, sepia, scoici, etc.

Produșii secundari de natură forestieră, agricolă sau industrială reprezintă una dintre cele mai largi clase de adsorbanti ieftini. Aceștia sunt resurse

regenerabile, disponibili în cantități mari și sunt o sursă bună pentru obținerea de cărbune activ [7]. Industria și agricultura generează o cantitate mare de deșuri netratate, care pot conduce la poluarea mediului înconjurător [7]. Deșeurile agricole și forestiere sunt materiale lignocelulozice, bogate în celuloză, lignină, hemiceluloză și compuși extractivi. Literatura de specialitate cuprinde studiul a diverse surse de biomasă pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale: scoarța de copac, coaja de nucă de cocos, lemnul, rumegușul au fost folosite pentru obținerea de cărbune prin carbonizare la temperaturi înalte [115], sau pot fi utilizate cu sau fără pretratament [4,28].

În general deșeurile de natură agricolă se utilizează fără un tratament premergător sau după un tratament minim (spălare, uscare, mărunțire), ceea ce conduce la scăderea costurilor procesului de adsorbție [7].

Câteva din deșeurile agricole și forestiere studiate în literatura de specialitate sunt prezentate în Tabelul 2.3:

Tabelul 2.3 Deșuri agricole și forestiere studiate în literatura de specialitate ca posibili adsorbantți pentru tratarea apelor colorate

Clasă coloranți	Coloranți studiați	Biosorbent	Referință
Coloranți reactivi	Reactive Red 198	fasole turtă de măsline netratată	[116] [117]
	Reactive Blue 49	semințe de ardei conuri de Thuja orientalis	[18] [23]
	Reactive yellow 42	deșuri de portocal dulce utilizat liber, imobilizat și tratat chimic	[118]
	Reactive red 45	deșuri de portocal dulce utilizat liber, imobilizat și tratat chimic	[118]
	Reactive Black 5	coajă de arahide	[119]
	Reactive blue 5G	tescoviță de portocale	[120]
Coloranți cationici	Methylene Blue	turtă de măsline tratată	[121]
		rumeguș de meranti	[122]
		scolymus hispanicus	[123]
		palmieri	[124]
		coji de grâu	[125]
		coji de orez	[126]
		coajă de guile	[17]
		tulpina de bananier	[127]
		cocos	[128]
		rumeguș din lemn de trandafir	[129]
fructul pasiunii	[130]		
gulmohar (Delonix regia)	[131]		
coajă fructului de pin brazilian	[132]		
reziduu de orez după extragerea zahărului	[133]		
tescoviță din trestie de zahăr modificată cu dianhidrida acidului etilendiamintetraacetic	[134]		
Vedre de malachit	luffa cylindrica	[135]	
Basic Green 4	frunze de ananas	[136]	
Neutral red	coajă de guile	[17]	
Acridine orange	coajă de guile	[17]	
Basic Red 46	con de pin turcesc (Pinus brutia)	[137]	

Coloranți anionici	Acid Blue 40	conuri de Thuja orientalis	[138]
	Acid Orange 52	frunze de Paulownia tomentosa(copacul împărătesei)	[139]
Coloranți de mortand	Eriochrome Black T	scolymus hispanicus	[123]

2.5. Sinteza nanopudrelor magentice de oxizi de fier

Nanoparticulele sunt particule cu diametrul variind între 1 și 100 nm și proprietăți unice și diferite de majoritatea materialelor cum sunt superparamagnetism, temperatură Curie scăzută, susceptibilitate magnetică ridicată [27,140]. Nanomaterialele magnetice sintetizate presupun diverse compoziții și faze: oxizi de fier (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), metale pure (Fe, Co), feromagneți de tip spinel (MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , and CoFe_2O_4), aliaje (CoPt_3 , FePt) [141].

Nanoparticulele magnetice prezintă o gamă largă de utilizări, ca fluide magnetice, agenți de contrast pentru rezonanță magnetică, stocarea de date, cataliză, biotehnologii, biomedicină, bioseparare, soluționarea problemelor de mediu, cerneluri magnetice, sigilii magnetice, etc. [140-143].

Oxizii de fier cu cea mai mare importanță tehnologică sunt magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) și hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [27,140,142], principalele lor proprietăți fiind prezentate în Tabelul 2.4.

În ultimii ani, sinteza și utilizarea nanomaterialelor oxidice de fier cu proprietăți și funcții noi au fost studiate pe larg, datorită proprietăților lor: dimensiune în domeniul nano, suprafață specifică mare raportată la volum și proprietăți superparamagnetice. De asemenea sinteza și acoperirea/modificarea ușoară a nanopudrelor de oxizi de fier, controlul sau manipularea materiei la nivel atomic le oferă o versalitate foarte bună. Nanomaterialele oxidice de fier prezintă toxicitate redusă, inerție chimică și biocompatibilitate [27].

Tabelul 2.4 **Principalele proprietăți ale celor mai utilizați oxizi de fier [142].**

Proprietăți	Oxizi		
	Hematită	Magnetită	Maghemită
Formula Moleculară	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Densitate (g cm^{-3})	5.26	5.18	4.87
Punct de topire ($^{\circ}\text{C}$)	1350	1583-1597	-
Duritate	6.5	5.5	5
Tip de magnetism	Slab feromagnetic sau antiferomagnetic	Ferimagnetic	Ferimagnetic
Temperatura Curie(K)	956	850	820-986
Magnetizația de saturație, M_s pentru 300 K (emu/g)	0.3	92-100	60-80
Energia liberă Gibbs standard de	-742.7	-1012.6	-711.1

formare ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)			
Sistem cristalografic	romboedric, hexa- gonal	cubic	cubic sau tetraedic
Tip structural	corindon	spinel invers	spinel defect

Comportamentul magnetic al oxizilor de fier se datorează momentului magnetic puternic al atomului de fier care prezintă pe stratul de valență patru electroni neîmperechiați pe orbitalii 3d.

În ultimii ani numeroase cercetări au fost dezvoltate și raportate pentru sinteza nanoparticulelor cu formă controlată, stabilitate ridicată, monodisperse și biocompatibile cum sunt: coprecipitarea, sinteza sol-gel, microemulsia, metoda sonochimică, hidrotermală, descoperirea termică, piroliza laser, etc. [140,141,144]. Metoda de preparare și acoperire joacă un rol important pentru dimensiunea, morfologia și proprietățile magnetice și de suprafață ale nanomaterialelor [27].

În continuare sunt prezentate concis câteva dintre aceste metode de sinteză.

Coprecipitarea este metoda cea mai utilizată de sinteză a nanomaterialelor de oxizi de fier (magnetită Fe₃O₄ și maghemită γ -Fe₂O₃) [140,141,144,145]. Această metodă constă în amestecarea a două soluții ce conțin săruri ale ionilor de Fe^{II} și Fe^{III} în raport molar 1:2, în mediu bazic, atmosferă inertă, la temperatura camerei sau la temperaturi ridicate [140,141,144].

Mărimea, forma și compoziția nanoparticulelor de oxid de fier depind de tipul sării folosite (cloruri, sulfati, nitrati, perclorati, etc.), raportul ionilor Fe^{II}/Fe^{III}, temperatura de reacție, valoarea pH-ului, tăria ionică a mediului de reacție, precursori și ceilalți parametri de reacție [140,141,144].

Prin această metodă se obțin nanoparticule magnetice cu o magnetizație de saturație cuprinsă între 30 și 50 emu g⁻¹. Particulele de magnetită astfel obținute nu sunt foarte stabile în condiții ambientale, oxidându-se ușor la maghemită, sau dizolvându-se în mediu acid; de aceea pentru a evita o posibilă oxidare în aer a Fe₃O₄ la γ -Fe₂O₃, sinteza nanoparticulelor trebuie făcută în atmosferă controlată [140,141]. Particulele sintetizate prin metoda coprecipitării tind să formeze polidispersii [141]. Pentru obținerea de particule monodisperse de magnetită se utilizează aditivi organici ca și stabilizatori și/sau agenți de reducere (ex. acidul oleic sau lauric) [141]. Dezavantajul acestei metode de sinteză este valoarea ridicată a pH-ului pentru amestecul de reacție care trebuie ajustat atât în timpul sintezei cât și în timpul purificării, care duce la generarea de ape reziduale cu pH ridicat [140].

Descompunerea termică a unor compuși organometalici folosind solvenți organici cu temperatură de descompunere mare, urmată de oxidare poate conduce la obținerea de nanoparticule de oxizi de fier cu dimensiune redusă și morfologie controlată, monodisperse, de înaltă calitate [140,141,144]. Dezavantajul acestei metode este că particulele obținute se dizolvă în general doar în solvenți nepolari [140]. Acest proces necesită temperaturi relativ mari iar procesul de operare este complicat [140]. Metoda presupune utilizarea unui complex metalic și a unui surfactant într-un solvent organic cu temperatură de fierbere mare [144].

Dintre precursorii organometalici folosim amintim:

- complecși metalici ai acetil-acetonei M(acac)_n, (M=Fe, Mn, Co, Ni, Cr; n=2 sau 3);
- complecși ai fierului cu N-nitrozofenilhidroxilamina Fe(cup)₃;
- compuși carbonil metalici;
- oleați metalici;

- $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [140,141,144].

Surfactanții cei mai folosiți sunt acizi grași, acid oleic, hexadecilamina, oleilamina etc.[141,144].

Controlul dimensiunii și morfologiei particulelor magnetice obținute prin descompunere termică depinde de:

- raportul în care se găsesc compușii organometalici, surfactanții și solventul;
- temperatura și timpul de reacție;
- timpul de "îmbătrânire".

De asemenea pentru mărirea vitezei de reacție și scăderea temperaturii pot fi utilizați alcooli și amine primare [141].

Microemulsia este o dispersie izotropă stabilă din punct de vedere termodinamic a două faze nemiscibile, stabilizată cu ajutorul unui surfactant [140,141]. Prin adăugarea unui solvent (acetonă, etanol) peste microemulsie are loc formarea unui precipitat care poate fi separat prin filtrare sau centrifugare [141]. Prin această metodă se pot sintetiza oxizi de forma MFe_2O_4 (M: Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, sau Cd, etc.) cu importante aplicații în electronică [141].

Sinteza hidrotermală presupune un proces de cristalizare într-o autoclavă închisă etanș, proces ce are loc la temperaturi înalte (130-250°C) și presiune de vapori ridicată (0.3-4 MPa) [140].

Sinteza sonochimică a fost utilizată pentru obținerea de noi materiale cu proprietăți dirijate. Această metodă presupune condiții extreme: temperaturi (5000 K) și presiuni (1800 atm) foarte ridicate dar și o viteză foarte mare de răcire (10^{10} K s^{-1}). Prin această metodă se obțin nanoparticule monodisperse [140].

Protejarea și stabilizarea nanopudrelor magnetice

Una din principalele probleme în utilizarea nanoparticulelor, în special a celor cu dimensiuni reduse (10-20 nm) o reprezintă instabilitatea lor în timp. Astfel, particulele tind să formeze agregate pentru a reduce energia asociată cu suprafața specifică mare raportată la volum [140,141,143]. Mai mult decât atât nanoparticulele metalice neacoperite au activitatea chimică ridicată și sunt ușor oxidate în aer ceea ce în general duce la pierderea magnetismului și a capacității de dispersie [140,141,143], limitând astfel aplicarea lor la scară largă. Din acest motiv, se urmărește dezvoltarea unor metode de protejare și stabilizare a nanomaterialelor magnetice neacoperite. Această protecție se poate realiza în timpul metodei de sinteză sau după [141].

Aceste metode de protecție presupun grefarea sau acoperirea nanoparticulelor cu specii organice (surfactanți sau polimeri, biomolecule), sau acoperirea cu un strat anorganic (silice sau carbon, metal, sulfură de metal) [140,141,143]. Prin acoperirea sau grefarea nanomaterialelor se realizează nu doar stabilizarea acestora, ci, se poate realiza în continuare funcționalizarea lor, în funcție de aplicația urmărită [140,141,143].

Pasivarea suprafeței prin oxidare blândă, presupune protejarea particulei magnetice printr-o oxidare controlată a unui metal pur (Au, Ag, Pt, Pd, Fe) [140,141].

Acoperirea cu un surfactant sau polimer.

În general repulsia electrostatică sau sterică poate fi utilizată pentru a dispersa și a menține nanoparticulele într-o stare coloidală stabilă. De exemplu, particulele de magnetită obținute prin metoda coprecipitării Fe^{2+} și Fe^{3+} în soluții de hidroxid de amoniu sau de sodiu, sunt în general încărcate negativ, producându-se aglomerarea. Pentru a obține sisteme coloidale stabile, se folosesc surfactanți sau polimeri.

Surfactanții sau polimerii pot fi legați chimic sau fizic de particulele nanomagnetice cu formarea de straturi mono/duble care crează forțe de repulsie pentru a contracara forțele de atracție magnetică și van der Waals.

Surfactanții folosiți pot fi împărțiți în trei categorii:

- liposolubili: suprafața nanopudrei funcționalizată conține molecule cu grupe hidrofobe (acizi grași, alchil-fenol);
- hidrosolubili: suprafața nanopudrei funcționalizată conține molecule cu grupe hidrofile (săruri de amoniu, polioli);
- amfifilic: conține atât grupe hidrofile cât și hidrofobe [140].

Acoperirea cu polimeri prezintă unele avantaje față de surfactanți, și anume creșterea forțelor de repulsie pentru a balansa forțele magnetice și van der Waals ce se manifestă între particule [140].

Se utilizează polimeri ce au în structura lor grupe funcționale precum: acid carboxilic, fosfat, sulfat care pot fi legate de suprafața magnetitei. Aceștia pot fi împărțiți în:

- polimeri naturali: dextran, amidon, gelatină, chitosan, celuloză [146-149];
- polimeri sintetici: poli(etilenglicol), poli(vinilalcool), poli(metilmetacrilat), polipirol, polianilină, acid polilactic, acid poliacrilic, acid poliglicolic, poli(vinilpirolidina), poli(alchilcianoacrilat), poli(metilidenmalonat), alginat [140,141,144,150,151].

De asemenea pentru acoperirea nanopudrelor pot fi utilizate diverse molecule biologice: proteine, polipeptide, anticorpi, biotină, avidină [140].

Silicea este un material intens utilizat în acest scop datorită costului scăzut, inerției chimice și stabilității chimice [143]. Acoperirea cu silice protejează nucleul magnetic și previne contactul direct dintre acesta și agenții adiționali legați de silice, fiind evitate interacțiunile nedorite [141,143]. Particulele magnetice astfel obținute pot fi utilizate la valori de pH scăzute iar suprafața particulelor poate fi modificată cu ușurință [141,144]. Avantajele particulelor acoperite cu silice sunt:

- stabilitatea nanoparticulelor în soluții și prevenirea agregării;
- biocompatibilitate bună, hidrofilicitate;
- posibilitatea legării diversilor liganzi sau compuși biologici [140].

Acoperirea cu carbon - Numeroase studii au evidențiat prezența nanoparticulelor de metal (Co, Fe, Ni, Cr, Au, etc) în structurile de carbon grafitizat sau nanotuburi de carbon. Straturile de carbon grafitic sunt o barieră efectivă împotriva oxidării și eroziunii acide. Pornind de la acest fapt, s-a urmărit sintetizarea de nanoparticule magnetice acoperite cu carbon [141]. Materiale pe bază de carbon utilizate pentru acoperirea pudrelor magnetice sunt: materialele pe bază de cărbune activ, nanotuburile de carbon și grafenele [143,152-158].

2.6. Nanomateriale magnetice utilizate în tratarea apelor reziduale colorate

Nanoparticulele magnetice reprezintă o clasă specială de adsorbantii datorită proprietăților lor deosebite. Nanoparticulele magnetice cu dimensiuni între 1 și 100 nm reprezintă un punct de interes în domeniul ingineriei mediului, în special utilizarea lor ca și adsorbantii pentru îndepărtarea diverselor clase de poluanți din ape reziduale [159]. Acest fapt se datorează proprietăților lor unice: suprafață totală mare raportată la volum cea ce promite o capacitate mare de adsorbție mult mai mare comparativ cu alți adsorbantii [41,143,153,159]. Separarea acestora din soluții se face cu ușurință prin aplicarea unui câmp magnetic extern, nefiind necesară filtrarea sau centrifugarea și rezolvându-se astfel problema recuperării adsorbantului

[41,143,153]. Când câmpul magnetic extern este îndepărtat, particulele magnetice re-dispersează în soluție, ceea ce convine în procesele de spălare și desorbție [143]. În plus, suprafața acestora poate fi funcționalizată cu ușurință pentru a asigura o extracție selectivă [143]. Datorită instabilității pudrelor magnetice neacoperite, în procesele de adsorbție se utilizează nanomateriale magnetice stabilizate prin diverse metode dar și supuse unei funcționalizări ulterioare [143]. Avantajele celor din urmă sunt:

- capacitate mare de extragere datorită raportului mare suprafață/volum;
- separarea rapidă a fazelor;
- modificare ușoară a suprafeței;
- selectivitate ridicată;
- reutilizare bună după desorbție;
- dispersie excelentă în soluții apoase și sistem de operare ușor [143].

Nanopudrele magnetice de oxid de fier sunt intens studiate pentru tratarea apelor reziduale la scară industrial datorită proprietăților lor: cost scăzut, capacitate mare de adsorbție, separare ușoară a fazelor, stabilitate crescută și cicluri de viață extinse [27]. Nanopudrele de oxizi de fier se utilizează atât pentru adsorbția contaminanților cât și în procese de fotocataliză, sau prin combinarea celor două metode [27]. Pentru stabilizarea și îmbunătățirea capacității de adsorbție, nanopudrele magnetice de oxizi de fier se funcționează sau se supun unui tratament chimic [27].

Câteva dintre nanomaterialele cu proprietăți magnetice studiate în literatura de specialitate sunt prezentate în Tabelul 2.5.

Tabelul 2.5 Nanomateriale cu proprietăți magnetice studiate pentru tratarea apelor reziduale colorate.

Clasă coloranți	Coloranți studiați	Nanoadsorbant	Ref.
Coloranți direcți	Direct red 23	nanotuburi de carbon magnetice	[158]
Coloranți cationici	Methylene blue	nanotuburi de carbon magnetice	[153,160]
		oxizi de fier acoperiți cu nanotuburi de carbon în multistrat și grefat cu amidon	[152]
		magnetită obținută din oxid de fier recuperat din deșeu steril de fier	[161]
		compozit de magnetită cu argilă	[162]
		magnetită sintetizată în nanotuburi de argilă	[163]
		compozit Fe ₃ O ₄ @grafenă	[154]
		nanocompozit carbon-Fe ₃ O ₄	[156,157]
		oxizi de fier acoperiți cu acid poliacrilic	[150]
		Fe ₃ O ₄ modificat cu 3-aminopropiltriethoxisilan și copolimeri ai acidului acrilic	[164]
		γ-Fe ₂ O ₃ acoperit cu N-benzil-O-carboxi-metil-chitosan	[149]
		Fe ₃ O ₄ recuperat din deșeu steril de fier și acoperit cu acid poliacrilic	[151]
	Neutral Red	compozit de magnetită cu argilă	[162]
		magnetită sintetizată în nanotuburi de argilă	[163]
Basic fuchsin		microsfere magnetice poroase	[41]
Methyl violet		microsfere magnetice poroase	[41]

2.6. Nanomateriale magnetice utilizate în tratarea apelor reziduale colorate 41

	Crystal violet	nanotuburi de carbon magnetice	[153]	
		nanocompozit magnetic carbon-oxid de fier	[155]	
		Fe ₃ O ₄ modificat cu 3-aminopropiltriethoxisilan și copolimeri ai acidului acrilic	[164]	
		γ-Fe ₂ O ₃ acoperit cu N-benzil-O-carboxi-metil-chitosan	[149]	
	Tionină	nanotuburi de carbon magnetice	[153]	
	Janus green	nanotuburi de carbon magnetice	[153]	
	Malachite green	γ-Fe ₂ O ₃ acoperit cu N-benzil-O-carboxi-metil-chitosan	[149]	
Coloranți anionici	Alkali blue 6B	Fe ₃ O ₄ modificat cu 3-aminopropiltriethoxisilan și copolimeri ai acidului acrilic	[164]	
		Congo red	maghemită	[145]
			magnetită obținută din oxid de fier recuperat din deșeu steril de fier	[161]
			nanosfere tubulare Zn-Fe ₂ O ₄	[165]
			magnetită dopată cu ioni de La ³⁺ (Fe _{3-x} La _x O ₄)	[166]
			ferită nanocristalină MFe ₂ O ₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni)	[167]
			compozit Fe ₃ O ₄ @grafenă	[154]
			compozit celuloză/Fe ₃ O ₄ / carbon activ	[146]
	hidrogel magnetic chitosan/poli(vinil alcool)/Fe ₃ O ₄		[147]	
	Methyl orange	oxizi de fier acoperiți cu nanotuburi de carbon în multistrat și grefat cu amidon	[152]	
		compozit de magnetită cu argilă	[162]	
		magnetită sintetizată în nanotuburi de argilă	[163]	
		nanocompozit polimer carbonic-Fe ₂ O ₃	[168]	
	Acid orange 10	Fe ₃ O ₄ acoperită cu silice funcționalizată cu grupări amino	[169]	
Coloranți de mortand	Alizarin red	magnetită acoperită cu chitosan/ magnetită acoperită cu chitosan și imprimată cu Alzirin red	[148]	
		goethit/ Co-goethit	[170]	
		magnetită	[170]	
Coloranți azoici	Eriochrome Blue Black R	goethit/ Co-goethit	[170]	
		magnetită	[170]	

3. Adsorbția. Izoterme de adsorbție. Considerații cinetice și termodinamice

3.1. Adsorbția

Adsorbția este un proces spontan ce constă în aglomerarea unui component pe suprafața de separare interfazică. Procesul de adsorbție poate avea loc pe diverse interfațe: lichid-gaz, solid-gaz, lichide nemiscibile sau solid-lichid [171]. Substanța pe care are loc procesul de adsorbție se numește adsorbant (sorbant), iar substanța care se adsorbte se numește adsorbit (Figura 3.1) [171]. Procesul de adsorbție are loc concomitent cu procesul de desorbție, până la atingerea echilibrului. Acest proces are loc atâta timp cât viteza de adsorbție este mai mare decât viteza de desorbție, la echilibru cele două viteze sunt egale [171].

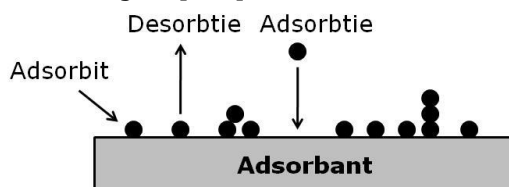


Figura 3.1 Ilustrarea procesului de adsorbție-desorbție [171].

În funcție de natura legăturii ce se stabilește între adsorbant și substanța adsorbită se deosebește :

- adsorbția fizică, când natura forțelor de atracție este fizică, în general forțe van der Waals. Aceste forțe sunt slabe, rezultând un proces reversibil.
- adsorbția chimică, când natura legăturilor este chimică. Aceste forțe sunt mult mai puternice, de aceea îndepărtarea substanței adsorbite este foarte dificilă [4].

Mecanismul adsorbției poate fi explicat prin diverse interacțiuni, cum ar fi: complexarea, interacțiuni electrostatice, schimbul ionic sau prezența legăturilor de hidrogen, forțe van der Waals, legăturile π - π care apar între compusul adsorbit și sorbant [172]. La capacitatea de adsorbție contribuie și prezența grupelor funcționale donoare de electroni de pe suprafața sorbantului (-COOH, -OH) [103].

Cu toate că procesul de adsorbție lichid-solid a fost intens studiat, mecanismul acestuia nu este complet elucidat. Procesul de adsorbție lichid-solid și capacitatea de adsorbție este influențată de:

- natura substanței dizolvate (moleculară sau ionică) și natura adsorbantului solid [171];
- structura poroasă, suprafața specifică și proprietățile suprafeței adsorbantului [103];
- condițiile în care are loc procesul: pH-ul soluției, cantitatea și dimensiunea particulelor de adsorbant, temperatura, prezența agitării, concentrația inițială a soluției de adsorbat, prezența altor substanțe în soluție pot împiedica/ accelera procesul sau pot participa competitiv la adsorbție [118,173], etc.

Experimental, procesul de adsorbție se realizează sub agitare magnetică [18,116,174] sau într-un agitator rotativ termostatat [17,175]. La finalul procesului,

adsorbantul încărcat cu sorbent se separă prin filtrare [17], centrifugare [18,116,174] sau separare magnetică [41,143,153]. Concentrația reziduală în colorant se măsoară folosind spectroscopia UV-Viz [18,116,174]. Analiza cantitativă a procesului de adsorbție se face calculând următorii parametri:

- Cantitatea de colorant adsorbită per unitate de adsorbant la echilibru q_e (mg g⁻¹):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \quad (3.1)$$

- Randamentul procesului de adsorbție R (%):

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{100} \cdot 100 \quad (3.2)$$

- Gradul de desorbție al soluției D (%):

$$D = \frac{C_d \cdot V_1}{C_0 \cdot V_0 - C_e \cdot V_e} \cdot 100 \quad (3.3)$$

unde C_0 este concentrația inițială a soluției (mg L⁻¹); C_e concentrația soluției la echilibru (mg L⁻¹); V este volumul soluției (L); W este masa de adsorbant utilizată (g L⁻¹); C_d este concentrația soluției după desorbție (mg L⁻¹); V_0 este volumul soluției la adsorbție (L); V_1 este volumul soluției la desorbție [18,116,136,174,176,177].

3.2. Izoterme de adsorbție

Una dintre cele mai importante caracteristici ale unui adsorbant este capacitatea de adsorbție a acestuia. Aceasta reprezintă cantitatea maximă de adsorbat pe care acesta o poate acumula în anumite condiții.

În general aceasta se calculează folosind izotermele de adsorbție. Acestea pot oferi informații importante pentru designul și optimizarea procesului de adsorbție prin înțelegerea proprietăților de suprafață ale adsorbantului și afinitatea acestuia pentru substanța adsorbită [178].

Izotermele de adsorbție sunt ecuații ce corelează cantitatea adsorbită la echilibru per unitate de adsorbant (q_e) și concentrația soluției la echilibru (C_e) [4]. Echilibrul de adsorbție este stabilit când concentrația de adsorbat în soluție este în echilibru dinamic cu concentrația de pe interfață [179].

În continuare sunt prezentate câteva dintre cele mai utilizate izoterme de adsorbție folosite în studiul adsorbției coloranților.

Izoterma Langmuir

Izoterma de adsorbție Langmuir a fost dezvoltată inițial pentru a descrie procesele de adsorbție gaz-solid [179]. Această izotermă are la bază următoarele considerații:

- (1) La stabilirea echilibrului, viteza procesului de adsorbție este egală cu viteza procesului de desorbție.
- (2) Suprafața adsorbantului este omogenă și există un număr finit de centre active identice, omogen distribuite pe suprafața adsorbantului.
- (3) Fiecare centru de adsorbție poate adsorbi o singură moleculă, astfel încât adsorbatul acoperă în monostat suprafața adsorbantului.
- (4) Nu există interacții între moleculele adsorbite, iar energia de adsorbție este independentă de gradul de acoperire al adsorbantului.
- (5) Există o cantitate limitată ce se poate adsorbi pe suprafața adsorbantului, o valoare de saturație. La concentrații mici de soluție, dependența între q_e și C_e

este una liniară, iar odată cu creșterea concentrației inițiale, dependența va lua forma unei curbe ce atinge echilibrul la saturație [116,123,171,179,180].

Astfel, izoterma Langmuir presupune un proces de adsorbție uniformă, fiecare moleculă prezintă aceeași entalpie de adsorbție iar fiecare centru de adsorbție prezintă aceeași afinitate pentru adsorbție [179].

Izoterma Langmuir este cel mai folosit model pentru descrierea procesului de adsorbție al coloranților dar și al altor poluanți pe diverse suporturi [116,123,171,179,180].

Izoterma Langmuir este reprezentată prin ecuația (3.4)[123,138,171]:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.4)$$

unde q_e este cantitatea de colorant adsorbită la echilibru (mg g^{-1}); C_e reprezintă concentrația soluției de colorant la echilibru (mg L^{-1}); q_{\max} este capacitatea de sorbție în monostarat a adsorbantului (mg g^{-1}); K_L este constanta Langmuir (L mg^{-1}) și este legată de energia liberă a procesului de adsorbție.

Caracteristica esențială a izotermei Langmuir este exprimată prin constanta adimensională R_L , care face referire la factorul de separare sau un parametru de echilibru [123,138]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3.5)$$

unde C_0 este concentrația inițială de colorant (mg L^{-1}).

Valoarea acestui coeficient indică dacă forma izotermei este sau nu favorabilă, și anume:

- pentru valori ale R_L cuprinse între 0 și 1 modelul este favorabil;
- pentru $R_L > 1$ model este nefavorabil;
- pentru $R_L = 1$ adsorbția este liniară;
- iar pentru $R_L = 0$ proces ireversibil [116].

Izoterma Langmuir poate fi liniarizată în mai multe moduri, două dintre cele mai folosite fiind [116,171]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (3.6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (3.7)$$

Izoterma Freundlich

Alături de izoterma Langmuir, ecuația Freundlich este printre cele mai studiate în literatura de specialitate. Această izotermă descrie un proces de adsorbție neideal, care nu este restricționat de adsorbția în monostarat [179].

Izoterma Freundlich este o ecuație empirică care are la bază următoarele considerații:

- (1) Procesul de adsorbție are loc pe o suprafață heterogenă.
- (2) Adsorbția poate avea loc în multistarat, cu o energie de adsorbție neuniformă, care variază în funcție de gradul de ocupare al suprafeței [116,123,179].

Spre deosebire de izoterma Langmuir, modelul Freundlich nu presupune o limitare a capacității maxime de adsorbție a adsorbantului, deși o astfel de limitare este necesară din punct de vedere fizic [180].

Izoterma Freundlich este redată prin ecuația (3.8) [123,138,171]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

unde K_F este constanta Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), indicând capacitatea relativă de adsorbție a adsorbantului; n (adimensional) este o constantă ce indică intensitatea procesului de adsorbției, astfel:

- pentru $0.1 < 1/n < 0.5$ procesul de adsorbție este favorizat;
- pentru $0.5 \leq 1/n \leq 1$ procesul de adsorbție este moderat;
- pentru $1/n > 1$ procesul de adsorbție este slab [181].

Forma liniarizată a ecuației se prezintă astfel [116,171]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.9)$$

Pentru a determina capacitatea maximă de adsorbție, este necesară operarea la concentrație inițială constant C_0 (mg L^{-1}) și cantități diferite de adsorbant W (g L^{-1}) [180]:

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (3.10)$$

unde C_0 este concentrația inițială a soluției (mg L^{-1}); q_m este capacitatea maximă de adsorbție (mg g^{-1}).

Izoterma Elovich

Modelul Elovich se bazează pe principiul cinetic care presupune că situsurile de adsorbție cresc exponențial cu adsorbția, ceea ce explică adsorbția în multistrat [171,180]:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (3.11)$$

unde K_e este constanta de echilibru Elovich (L mg^{-1}).

Forma liniarizată a acestei ecuații este [180]:

$$\ln \frac{q_e}{q_m} = \ln(K_E \cdot C_e) - \frac{q_e}{q_m} \quad (3.12)$$

Izoterma Temkin

Modelul Temkin ia în considerare efectul indirect al unor interacții de adsorbție, și sugerează că datorită acestor interacții entalpia de adsorbție va scădea liniar cu gradul de acoperire a suprafeței adsorbantului [123,124,139,171,179,180]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_0 \cdot C_e) \quad (3.13)$$

unde K_0 este constanta Temkin (L g^{-1}); b este o constantă legată de energia de adsorbție (J mol^{-1}); R constanta universală a gazelor ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T temperatura (K).

Forma liniarizată a ecuației este:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_0 + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (3.14)$$

Izoterma Redlich-Peterson

Izoterma Redlich-Peterson este o ecuație empirică cu trei parametri. Această izotermă acoperă un domeniu larg de concentrații și combină elemente ale izotermelor Langmuir și Freundlich, putând fi aplicată atât pentru sisteme omogene cât și heterogene [130,178]:

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (3.15)$$

unde K_R este constanta Redlich-Peterson ($L \cdot g^{-1}$); a_R este deasemenea o constantă ($(L \cdot g^{-1})^\beta$); β este un exponent a cărui valoare variază între 0 și 1.

Pentru concentrații mari de echilibru, izoterma Redlich-Peterson se reduce la izoterma Freundlich [171,178]:

$$q_e = \frac{K_R}{a_R} \cdot C_e^{1-\beta} \quad (3.16)$$

unde K_R/a_R și $(1-\beta)$ corespund constantei K_F , respective valorii adimensionale $1/n$ din izoterma Freundlich.

Pentru $\beta=1$, ecuația Redlich-Peterson se reduce la ecuația Langmuir [171,178]:

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + K_R \cdot C_e} \quad (3.17)$$

Pentru $\beta=0$, ecuația Redlich-Peterson se reduce la ecuația lui Henry [171]:

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R} \quad (3.18)$$

Izoterma Sips

Izoterma Sips este o ecuație empirică cu trei parametri, ce combină elemente ale izotermelor Langmuir și Freundlich:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_S \cdot C_e^n}{1 + K_S \cdot C_e^n} \quad (3.19)$$

unde K_S este constanta Sips ($L \cdot mg^{-1}$); n exponentul modelului Sips.

Pentru $n=1$, ecuația se reduce la izoterma Langmuir; pentru valori mici ale concentrației adsorbatului, modelul Sips se reduce la izoterma Freundlich. Această izotermă este dezvoltată pentru sisteme heterogene și vine să corecteze problema ecuației Freundlich, care presupune creșterea continuă a cantității adsorbite cu creșterea concentrației [178,179].

Izoterma Toth

Modelul Toth este derivat din ecuația Langmuir, cu scopul de a reduce erorile apărute pe parcursul determinărilor experimentale și cele prezise la echilibru [171,179]. Acest model presupune o distribuție cvasi-Gaussiană a energiei. Acest model este descris de o ecuație cu trei parametri și ia în considerare un proces de adsorbție în multi-strat [123,178].

$$q_e = \frac{q_m \cdot C_e}{\left(\frac{1}{K_t} + C_e^t \right)^{1/t}} \quad (3.20)$$

unde K_t este constanta de echilibru Toth ($L \cdot mg^{-1}$); t este exponentul modelului Toth.

3.3. Considerații cinetice și termodinamice

Studiul cinetic al proceselor de adsorbție reprezintă o etapă importantă pentru proiectarea sistemelor de adsorbție dar și pentru a selecta condițiile optime de funcționare pentru sistemele la scară industrială [116]; determinarea vitezei de adsorbție pentru un sistem este poate cel mai important factor în proiectarea sistemului de adsorbție [173].

Pentru stabilirea comportamentului cinetic al coloranților în procesul de adsorbție, rezultatele experimentale se prelucrează folosind o serie de modele cinetice. În continuare vor fi enumerate câteva dintre modelele cinetice cele mai folosite în literatura de specialitate, cât și pe parcursul acestei lucrări.

Ecuția cinetică de pseudo-ordin I, Lagergren

În 1898 Lagergren descria procesul de adsorbție lichid-solid al acizilor oxalic și malonic pe cărbune. Aceasta este prima ecuație cunoscută care caracterizează viteza procesului de adsorbție pe baza capacității de adsorbție [173].

Ecuția cinetică de pseudo-ordin I este exprimată conform relației (3.21) [123,124,171]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad (3.21)$$

iar forma liniarizată a acestei ecuații este [116,171]:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3.22)$$

unde q_e este cantitatea de solut adsorbită la echilibru per unitate de adsorbant (mg g^{-1}); q este cantitatea de solut adsorbită în orice moment per unitate de adsorbant (mg g^{-1}); k_1 este constanta de viteză a procesului de adsorbție (min^{-1}).

Ecuția cinetică de pseudo-ordin II, Ho-McKay

În 1984, Blanchard și colaboratorii săi au studiat reacția de schimb a ionilor de amoniu (NH_4^+) de pe suprafața unor zeoliți cu ioni metalici divalenți (M^{2+}). Autorii au afirmat că viteza de reacție este scăzută în prima oră a procesului, fiind o reacție de ordin doi, raportată la numărul de centre active disponibile de adsorbție ($n_0 - n$), unde n_0 este capacitatea de schimb, iar n reprezintă numărul de ioni divalenți M^{2+} fixați sau numărul de ioni NH_4^+ eliberați [136,173]. Astfel, se poate afirma că forța motrice a procesului de adsorbție, $(q_e - q_t)$, este proporțională cu numărul de centre de adsorbție active [173]. În anul 1995 Ho și McKay au utilizat ecuația de pseudo-ordin II pentru a explica procesul de adsorbție al ionilor metalici divalenți (M^{2+}) pe turbă [173,182].

În ultimii ani, ecuația de pseudo-ordin II a fost aplicată cu succes pentru procese de adsorbție a ionilor metalici, coloranților, ierbicidelor, uleiurilor și a altor substanțe organice din soluții apoase [173,182]. Avantajul acestei metode constă în faptul că nu este necesară cunoașterea timpului de echilibru [173,183].

Forma ecuației cinetice de pseudo-ordin II este [118,171,173,183]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \quad (3.23)$$

iar forma liniarizată a ecuației este [116]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3.24)$$

unde k_2 este constanta de pseudo-ordin II ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Viteza inițială a adsorbției h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) este definită astfel [124]:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3.25)$$

Ecuția simplificată Elovich

Ecuția Elovich este folosită preponderent pentru determinarea proceselor de chemosorbție a gazelor pe suprafețe solide heterogene, însă în ultimii ani această ecuație a fost utilizată și pentru procese de adsorbție la interfața lichid-solid [173].

Ecuția Elovich este exprimată în general conform ecuației (3.26) [18,139]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(a \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t \quad (3.26)$$

unde a reprezintă viteza inițială de sorbție ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β este constanta de desorbție și depinde de gradul de acoperire al suprafeței și energia de activare a chemosorbției (g mg^{-1}).

Ecuția de difuzie între particule

Weber și Morris consideră că procesul de difuzie între particule este cel care controlează procesul de adsorbție și este descris de ecuația (3.27) [124,138,139,171]:

$$q_t = k_p \cdot t^{1/2} + C \quad (3.27)$$

unde k_p reprezintă constanta de difuzie ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) iar C este o constantă.

Valoarea lui C este legată de grosimea stratului limită: cu cât este mai mare, cu atât este mai mare efectul stratului limită.

Parametrii termodinamici

În proiectarea unui sistem de adsorbție este necesară cunoașterea proprietăților termodinamice ce pot fi clasificate astfel:

- proprietăți măsurabile direct: temperatură, constantă de echilibru;
- proprietăți care nu pot fi măsurate direct: energia liberă Gibbs ΔG° (kJ mol^{-1}), entalpia ΔH° (kJ mol^{-1}) și entropia ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) [184].

Parametrii ΔG° , ΔH° , ΔS° pot fi calculați ținându-se cont de faptul că procesul de adsorbție este dependent de temperatură și reversibil.



Energia de activare a procesului de adsorbție se determină pe baza ecuației Arrhenius prin reprezentarea grafică a $\ln(k)$ în funcție de $1/T$.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.28)$$

unde E_a este energia de activare (kJ mol^{-1}); k este constanta de viteză a procesului de adsorbție; R constanta generală a gazelor; T temperatura absolută (K).

Energia liberă Gibbs ΔG° dă informații despre spontaneitatea procesului de adsorbție. Astfel, valori negative ale lui ΔG° indică faptul că procesul de adsorbție este spontan, posibil, favorizat din punct de vedere termodinamic [116,123,136,138,171].

Energia liberă Gibbs este corelată cu constanta de echilibru conform izotermei van't Hoff (ecuația 3.29):

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (3.29)$$

Constanta echilibru a procesului de adsorbție-desorbție se calculează conform relației(3.30) [171]:

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.30)$$

unde q_e reprezintă cantitatea adsorbită la echilibru; C_e concentrația soluției la echilibru.

Entalpia de adsorbție ΔH_{ads}^0 poate fi calculată pe baza izobarei van't Hoff, conform relației (3.31)[171]:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_{ads}^0}{RT^2} \quad (3.31)$$

Considerând entalpia constantă pe tot intervalul de temperatură, prin integrarea ecuației van't Hoff rezultă forma liniarizată (3.32) [171]:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + C \quad (3.32)$$

Prin reprezentarea grafică a $\ln K$ în funcție de $1/T$ se obține o dreaptă din panta căreia se poate calcula entalpia de adsorbție [171].

Valori negative ale entalpiei de adsorbție corespund unui proces exoterm, iar valori pozitive – unui proces endoterm [116,123,136,138].

Informații despre gradul de ordine/dezordine al sistemului se obțin din valoarea entropiei de adsorbție ΔS^0 , ce se poate calcula cu relațiile (3.33 și 3.34)[116,123,136,138]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (3.33)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.34)$$

3.4. Factori care influențează procesul de adsorbție al coloranților

Influența pH-ului soluției de colorant

Suprafața adsorbantului poate conține numeroase grupări funcționale, iar sarcina centrelor active de pe suprafața adsorbantului este dependentă de pH-ul soluției; de asemenea forma ionică a colorantului este dependentă de pH [116,175], ceea ce face ca pH-ul soluției de colorant să fie foarte importantă în realizarea adsorbției [7]. pH-ul mediului va determina intensitatea forțelor electrostatice prin determinarea formelor de ionizare ale moleculelor [7].

Prezența diferitelor grupe funcționale, cu acidități diferite și conținutul în aceste grupe funcționale pe suprafața adsorbantului poate fi determinată prin titrare potențiometrică [175].

Influența pH-ului soluției de colorant asupra procesului de adsorbție se poate urmări în condiții în care concentrația de colorant, cantitatea de adsorbant, temperatura și viteza de agitare sunt menținute constante. Valoarea pH-ului soluției este modificată prin folosirea de baze (NaOH) sau acizi (HCl).

În general, la valori scăzute de pH, capacitatea de adsorbție pentru specii cationice va scădea [7,17,123,136], respectiv va crește pentru specii anionice [7]. În mod contrar, valori ridicate de pH vor favoriza adsorbția speciilor cationice și vor defavoriza adsorbția speciilor anionice [7,18,23,118,138]. Acest fapt se datorează:

- încărcării negative a adsorbantului la interfață pentru valori mari de pH, favorizând adsorbția speciilor cationice;
- încărcării pozitive a adsorbantului la interfață pentru valori mici de pH, favorizând adsorbția speciilor anionice [7].

Un factor important în procesul de adsorbție este valoarea punctului izoelectric (pH_{IEP}) sau punctului de sarcină zero (pH_{pzc}) care determină domeniul de pH sensibil și indică tipul centrilor activi de pe suprafață [7]. Astfel:

- coloranții cationici sunt favorizați de valori ale pH-ului mai mari decât valoarea pH_{pzc} , datorită prezenței grupărilor de tipul hidroxil și carboxil;
- coloranții anionici sunt favorizați de valori ale pH-ului mai mici decât valoarea pH_{pzc} [7].

Influența cantității de adsorbant

Cantitatea de adsorbant utilizată în procesul de adsorbție influențează capacitatea de adsorbție a acestuia. Pentru a investiga influența cantității de adsorbant asupra procesului de adsorbție, experimental se utilizează soluții de aceeași concentrație inițială, pH, temperatură și viteză de agitare constante. În general, odată cu creșterea cantității de adsorbant, procentul de colorant îndepărtat crește, însă în cele mai multe cazuri cantitatea adsorbită per unitate de adsorbant scade. Creșterea randamentului se datorează creșterii numărului centrelor active de pe suprafața adsorbantului prin creșterea cantității [7]. Acest lucru se datorează faptului că scade raportul cantitate colorant/cantitate adsorbant sau faptului că odată cu creșterea cantității de adsorbant are loc agregarea parțială a centrelor de adsorbție de pe suprafața acestuia [7,18,23,118,138]. Influența acestui parametru se stabilește pentru a determina cantitatea minimă de adsorbant care îndepărtează în mod efectiv colorantul din soluție și stabilirea rentabilității din punct de vedere economic a adsorbantului [7].

Influența dimensiunii particulelor de adsorbant

Dimensiunea particulelor de adsorbant influențează timpul necesar pentru transportul colorantului prin pori la centrele de adsorbție. Rezistența la transferul prin difuzie este mai mare la particulele de dimensiuni mai mari, particulele de dimensiuni mai mici permițând o cinetică rapidă. Totodată în cazul particulelor de mici dimensiuni are loc creșterea suprafeței de contact și de asemenea creșterea numărului de centre active disponibile, crescând astfel indirect capacitatea de adsorbție [175].

Influența concentrației inițiale de colorant

Randamentul procesului de adsorbție este puternic influențat de concentrația inițială a soluției de colorant, datorită relației directe dintre numărul moleculelor de colorant în soluție și numărul centrelor active de pe suprafața adsorbantului. În general, cu creșterea concentrației are loc scăderea randamentului [136], fapt ce se poate datora saturației centrelor de adsorbție de pe suprafața adsorbantului [7].

Pe de altă parte creșterea concentrației inițiale determină creșterea capacității de adsorbție a adsorbantului, fapt ce se datorează creșterii numărului de grupări ionice odată cu concentrația, crescând astfel numărul de interacții între grupările ionice ale colorantului și ale adsorbantului; respectiv creșterea gradientului de concentrație, care acționează împotriva forțelor de rezistență la tranferul de masă [7,118,136]. La concentrații scăzute, toate moleculele colorantului interacționează cu centrele active ale adsorbantului facilitând randamente mari de sorbție. Dar odată cu creșterea concentrației, sorbantul se saturează, rezultând astfel o scădere a randamentului [7].

Influența timpului de contact asupra adsorbției

Procesul de adsorbție presupune în general două etape, și anume etapa rapidă, la început, când cantitatea de colorant adsorbită este mare; și etapa lentă care intervine în apropierea momentului de atingere a echilibrului. Timpul de atingere a echilibrului depinde de mai mulți factori (pH, temperatură, cantitate de adsorbant, concentrație inițială).

Influența temperaturii asupra adsorbției

Temperatura influențează procesul de adsorbție atât din punct de vedere cinetic cât și termodinamic. Din punct de vedere cinetic, creșterea temperaturii conduce la scăderea timpului de atingere a echilibrului. Din punct de vedere termodinamic, influența temperaturii asupra constantei de echilibru, respectiv a cantității adsorbite la echilibru depinde de efectul termic endoterm sau exoterm al procesului de adsorbție.

În cazul proceselor endoterme, creșterea temperaturii determină creșterea cantității adsorbite ceea ce se poate explica prin creșterea mobilității moleculelor de colorant [7]. În cazul proceselor exoterme, creșterea temperaturii determină scăderea cantității adsorbite, ceea ce se poate explica prin scăderea forțelor de atracție între moleculele de colorant și centrele active de pe suprafața adsorbantului [7].

Este însă de dorit stabilirea condițiilor optime pentru ca procesul de adsorbție să se desfășoare cu randamente bune la temperaturi ambientale de 20-30°C, pentru reducerea costurilor procesului [175].

4. Coloranți utilizați în studiile experimentale, prepararea probelor și metode de investigație

4.1. Coloranți studiați

Coloranți direcți

Coloranții direcți sau substantivi sunt intens utilizați în vopsirea fibrelor de tipul: bumbac, celofibră, hârtie, piele sau nylon [6,7], însă utilizarea lor a crescut în mod semnificativ odată cu progresele făcute în dezvoltarea fibrelor sintetice pentru industria textilă [185].

Coloranții direcți sunt solubili în apă, conțin una sau mai multe grupări ionice (sulfonice sau amino), cea mai mare parte a acestora fiind coloranți benzidiniici [11]. Principala problemă în utilizarea coloranților direcți benzidiniici o reprezintă faptul că aceștia sau metaboliții lor (amine aromatice, benzidină) sunt compuși cu toxicitate ridicată și caracter cancerigen [11].

În cadrul acestui studiu au fost utilizați doi coloranți direcți (Figura 4.1):

- un colorant diazo asimetric roșu, Direct Red, notat RD;
- un colorant triazo verde, Direct Green, notat GD.

Caracteristicile coloranților sunt prezentate în Tabelul 4.1.

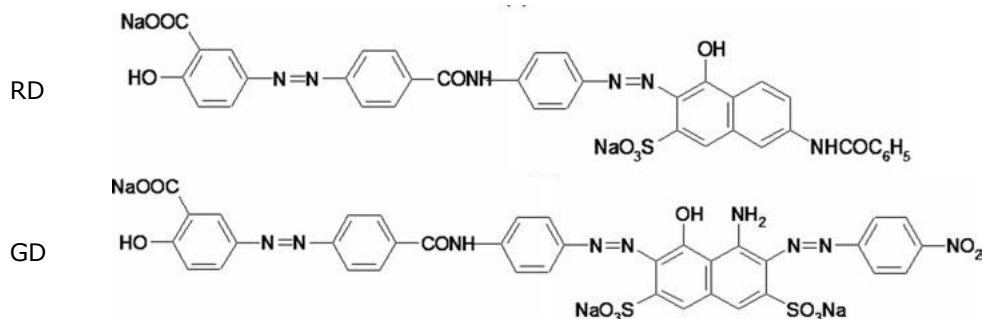


Figura 4.1 Structura chimică a coloranților direcți studiați.

Tabelul 4.1. Caracteristicile coloranților direcți studiați

Colorantul	Formulă moleculară	Masă molară (g mol ⁻¹)	λ_{\max} (nm)
RD	C ₃₇ H ₂₄ O ₉ N ₉ S ₁ Na ₂	774	382; 515
GD	C ₃₆ H ₂₀ O ₁₃ N ₉ S ₂ Na ₃	919	380; 625

Coloranții au fost sintetizați în cadrul Institutului de Chimie al Academiei Române, filiala Timișoara. Aceștia sunt derivați de 4,4'-diaminobenzanilidă și au fost creați în scopul de a înlocui coloranții benzidiniici. Cei doi coloranți sunt substituenți ai omologilor lor benzidiniici și anume C.I. Direct Red 33 și C.I. Direct Green 9.

Sinteza coloranților studiați implică în cazul:

- colorantului RD: bis-diazotarea a 4,4'-diaminobenzanilidei urmată de monocuplarea asimetrică a sării de bis-diazoniu obținute cu prima componentă de cuplare, acidul salicilic; respectiv de cuplare a intermediarului format cu a doua componentă de cuplare, acidul benzoil I [186];

- colorantul GD: au avut loc două reacții de cuplare, o primă cuplare alcalină a intermediarului cu acid salicilic, urmată de cuplarea intermediarului format cu un compus monoazoic obținut prin cuplarea sării de diazoniu a p-nitroanilinei cu acidul 1-amino-8-hidroxi-3,6-naftalindisulfonic (acidul H) [187].

Coloranții astfel sintetizați au fost purificați prin recristalizări succesive din apă distilată, puritatea finală a acestora fiind de aproximativ 96%. Aceștia au fost caracterizați prin cromatografie în strat subțire, spectroscopie electronică și spectroscopie de masă .

Coloranți cationici

Coloranții cationici sunt intens utilizați în vopsirea fibrelor acrilice, lână și mătase. Așa cum a fost prezentat anterior, această clasă de coloranți este solubilă în apă și prezintă structuri de tipul cianină, metan, difenilmetan, triarilmetan, azo, azină, acridină, antrachinonă , ftalocianine, compuși policarbociclici [6,7]. Sunt considerați coloranți toxici ce pot provoca: dermatite alergice, iritații ale pielii, mușții și cancer. Așa cum precizează și numele acestei clase, suma sarcinilor în moleculă este pozitivă [1].

Coloranții bazici sunt puternic vizibili, strălucitori și prezintă o culoare intensă [7]. Cei mai utilizați coloranți bazici sunt: Crystal violet, Methylene blue, Basic blue 41 și Basic red 46 [7].

Structura chimică a colorantului Methylene blue este prezentată în Figura 4.2 iar câteva proprietăți fizice și chimice sunt prezentate în Tabelul 4.2.

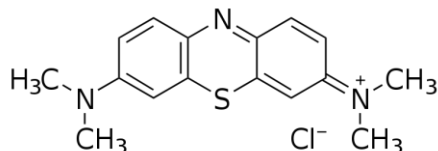


Figura 4.2. Structura chimică a colorantului Methylene blue (MB).

Tabelul 4.2. Proprietăți fizice și chimice ale colorantului MB

Formulă chimică	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Lungime de undă	668 nm
Denumire IUPAC	Clorură de 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazina Clorură de tertametil-tionină
Masă Molară	$319.85 \text{ g mol}^{-1}$
Clasă	Coloranți bazici
Culoare	Albastru
pH-ul soluției	6.5
pH_{zpc}	6.23 [122]
Solubilitate	Solubil în apă

Methylene Blue (MB) nu face parte din categoria celor mai periculoși poluanți dar expunerea acută poate cauza probleme respiratorii, creșterea tensiunii, amețeli, stări de șoc, vomă, diaree, cianoză, icter, tetraplegie, formarea corpului Heinz sau necroza

tisurală [7,121,122,125]. MB este utilizat în diverse domenii, cum ar fi: colorarea hârtiei, colorarea temporară a părului, colorarea bumbacului și a lânii [122].

Adsorbția acestui colorant a fost intens studiată, așa cum reiese și din capitolele anterioare.

MB este un colorant bazic, ce a fost procurat de la CHEMICAL- ROMÂNIA, utilizarea lui făcându-se fără o purificare ulterioară.

Coloranți anionici

Coloranții anionici sunt utilizați pentru vopsirea mătăsurilor, lânii, fibrelor poliamidice, acrilice modificate și polipropilenice [7]. În cazul coloranților anionici suma sarcinilor pe moleculă este negativă. Acești coloranți sunt solubili în apă, și prezintă structuri diverse de tipul: azo, antrachinonă, trifenilmetan, azină, xantenă, nitro, nitrozo [6,7]. Solubilitatea acestor coloranți este dată de substituenți ionici (săruri metalice de sodiu și calciu ale acidului sulfonic sau carboxilic) [1,7]. Această clasă de coloranți include de asemenea coloranți direcți și o mare parte din coloranții reactivi [7]. Cea mai mare parte a coloranților reactivi prezintă o grupare reactivă ce interacționează cu suportul (bumbac, lâna, etc.) prin formarea de legături covalente. Acești coloranți prezintă un grad mare de fixare, astfel încât eliberarea lor în mediul înconjurător fără o tratare preliminară este de nedorit [7]. Printre cei mai studiați coloranți acizi în literatura de specialitate sunt: Indigo carmine, Reactive brilliant red, Methyl orange, Reactive Yellow 4, Red reactive 141, Brilliant yellow, Acid black 26, Acid green 25, Acid blue 7, Acid blue 80, [7].

Colorantul acid roșu de Congo (CR) prezintă are o structură benzidinică, cu două grupări azo (Figura 4.3). În Tabelul 4.3 sunt prezentate câteva din proprietățile fizice și chimice ale colorantului CR.

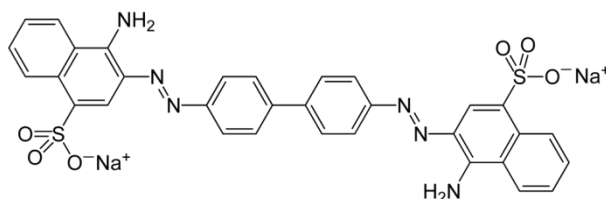


Figura 4.3. Structura chimică a colorantului CR.

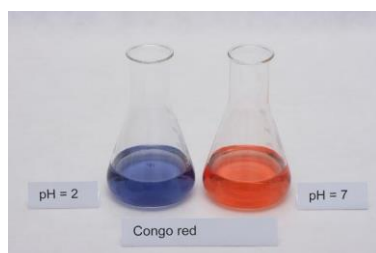


Figura 4.4. Efectul pH-ului asupra soluției de colorant CR.

CR are tendința de a agrega în soluții apoase și organice datorită interacțiunilor hidrofobe dintre nucleele aromatice ale moleculelor. CR prezintă afinitate pentru fibrele celulozice. Cu toate acestea utilizarea lui în industria celulozei (textile de bumbac, paste celulozice și hârtie) a fost de mult abandonată datorită toxicității lui, tendinței de a-și schimba culoarea și de a ieși din fibră datorită transpirației. Cu toate

acestea el este folosit în continuare ca și colorant test în studii ce presupun coloranți azoici sau anionici.

Tabelul 4.3. Proprietăți fizice și chimice ale colorantului CR

Formulă moleculară	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Lungime de undă	498 nm
Denumire IUPAC	sarea disodică a acidului 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonat-naftalen-2-il)diazenil-fenil]fenil]diazenil-naftalen-1-sulfuric
Masă Molară	696.66 g mol ⁻¹
Clasă	coloranți acizi
Culoare	își schimbă culoarea din albastru în roșu la pH 3.0-5.2 (Figura 5.2)
pH-ul soluției	6.7 la 10 g L ⁻¹ și 20 °C
pH _{ZPC}	6.23
Solubilitate	Solubil în apă și solvenți organici

4.2. Prepararea soluțiilor de coloranți

Primul pas în realizarea soluțiilor de coloranți de concentrație dorită a fost dizolvarea unei cantități determinate în apă distilată cu obținerea unei soluții concentrate de colorant: soluție stoc cu concentrația de 1000 mg L⁻¹. Soluțiile de colorant de concentrație dorită au fost obținute prin diluarea soluției stoc.

pH-ul pentru soluțiile de colorant s-a modificat folosind soluții de NaOH (0.1M) și HCl (0.1M).

4.3. Metode de investigație ale adsorbției

Metoda utilizată pentru urmărirea cantitativă a procesului de adsorbție este spectrofotometria în vizibil. Așa cum am precizat în capitolele anterioare, spectrul UV-Viz este precum o amprentă a colorantului, oferind informații valoroase despre colorant.

Primul pas a constat în înregistrarea spectrului în domeniul vizibil a unei soluții de colorant de concentrație cunoscută și calcularea extincției specifice (ϵ) la lungimea de undă specifică maximului de adsorbție folosind Legea Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (4.1)$$

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l} \quad (4.2)$$

unde A este absorbanța la lungimea de undă specifică (adimensională); ϵ este extincția specifică (mol⁻¹ L cm⁻¹); c este concentrația soluției (mol L⁻¹); l este grosimea cuvei (cm).

Pentru studii s-au folosit:

- spectrofotometru UV-Vis CECIL CE 7200 și cuve de cuarț de diferite grosimi (0.1 și 5 cm) pentru studiul adsorbției coloranților pe copolimeri;
- spectrofotometru UVmini-1240 SHIMADZU și cuve de cuarț cu dimensiuni ce variază între 0.1 și 1 cm pentru adsorbția folosind pănuși de porumb și nanopudre magnetice de fier.

Concentrația soluțiilor s-a ales astfel încât să se încadreze în domeniul de valabilitate a legii Lambert-Beer. S-au trasat spectrele de adsorbție în vizibil ale

soluțiilor inițiale, finale, și intermediare. Cunoșcând extincția specifică a colorantului, s-au putut calcula concentrațiile necunoscute ale soluțiilor de colorant.

Estimarea cantitativă a desorbției colorantului s-a efectuat tot spectrofotometric, respectând aceleași proceduri.

Deoarece s-au utilizat cuve de dimensiuni diferite, pentru respectarea Legii Lambert-Beer, pentru toți coloranții studiați s-a reprezentat variația coeficienților de absorbție în funcție de lungimea de undă [188].

5. Evaluarea capacității de adsorbție a coloranților direcți folosind un copolimer funcționalizat

Polistiren-divinilbenzenul este unul dintre cei mai utilizați polimeri la nivel industrial. Acesta poate suferi cu ușurință reacții de funcționalizare care îl pretează pentru procesele de adsorbție prin crearea de adsorbantți cu proprietăți dirijate. Acest studiu a presupus investigarea unui copolimer polistiren-divinilbenzen funcționalizat cu grupări de trimetilamoniu, încărcate pozitiv în soluții. Acest fapt îl recomandă pentru îndepărtarea coloranților a căror sumă a sarcinilor pe moleculă este negativă: coloranți anionici sau o mare parte a coloranților direcți sau reactivi.

Coloranții direcți reprezintă una din cele mai greu de îndepărtat clase de coloranți, cu un grad mare de toxicitate, în special coloranții benzidinici. Coloranții prezentați în acest studiu sunt derivați de 4,4'-diaminobenzanilidă, ca posibili înlocuitori ai coloranților benzidinici. Proprietățile lor tinctoriale și de adsorbție sunt aceleași cu ale echivalenților lor benzidinici.

Adsorbantul și coloranții a fost sintetizați și caracterizați în cadrul Laboratorului de Chimie Organică al Institutului de Chimie al Academiei Române, filiala Timișoara.

Realizarea acestui studiu a presupus următoarele etape:

- Sinteza și caracterizarea substratului folosit;
- Determinarea experimentală a condițiilor optime de lucru;
- Prelucrarea datelor experimentale; alegerea izotermei care descrie cel mai bine procesul [104];

Studiul procesului de adsorbție întreprins a presupus elaborarea unei metode experimentale reproductibile și determinarea condițiilor optime de lucru și a izotermelor de echilibru. În acest scop s-au urmărit principalii factori care influențează procesul de adsorbție: pH-ul inițial al soluției, temperatura (T), concentrația inițială (C_0), timpul necesar atingerii echilibrului (t).

Studiul a constatat în determinarea cantității de colorant adsorbită pe pudră pe parcursul procesului și la echilibru (q_t , q_e) și a cantității de colorant rămasă în soluție la finalul procesului (C_e).

- Volumul soluției de colorant utilizată pentru studii a fost de 100 mL. Soluții stoc au fost preparate pentru cei doi coloranți prin dizolvare în apă distilată, urmând ca soluțiile de concentrație dorită să fie obținute prin diluare.
- Valoarea pH-ului a fost variată între 4.1 și 10.4, folosind soluții de NaOH (0.02M), pentru soluții bazice, respectiv HCl (0.02M), pentru soluții acide. Valoarea pH-ului nu a fost urmărită/controlată pe parcursul procesului de adsorbție sau la finalul acestuia.
- Soluția de colorant și adsorbantul au fost introduse în pahare Berzelius, și supuse agitării folosind un agitator magnetic. Pe toată durata experimentelor, viteza de agitare s-a păstrat constantă la 250 rpm.
- Cantitatea de adsorbant s-a păstrat constantă la 1 g L⁻¹ copolimer/probă.
- Temperaturile de lucru: 30, 45 și 60°C;

- Concentrațiile inițiale de colorant au variat între $1 \cdot 10^{-5}$ și $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ pentru determinarea influenței concentrației și a izotermelor de echilibru.

După atingerea echilibrului probele au fost separate prin filtrare, spălate cu apă distilată (2x20 mL) și uscate la 40°C timp de 24 de ore [104].

Datele au fost obținute în cadrul Laboratorului de Chimie Organică al Institutului de Chimie al Academiei Române, filiala Timișoara. Studiile de adsorbție au fost făcute sub îndrumarea și supervizarea Dr.Ing. Muntean Simona Gabriela.

5.1. Obținerea și caracterizarea adsorbantului

Așa cum am precizat în capitolele anterioare, desfășurarea procesului de adsorbție depinde în mare măsură de structura colorantului și de proprietățile de suprafață ale adsorbantului. De aceea în ultimii ani s-a urmărit crearea de adsorbanți specifici, prin reacții de funcționalizare chimică a diverse suporturi, inclusiv polimerice [110,189].

Copolimerul funcționalizat a fost obținut în cadrul grupului condus de Dr.Ing. Adriana Popa din cadrul Institutului de Chimie al Academiei Române, Timișoara.

Stiren-divinilbenzenul clorometilat (StDVB-ClMe) a fost utilizat ca și material de start; acesta a fost procurat de la Purolite Victoria Romania (S-6.7% DVB, %Cl 14.22, GF 4.01 mmol Cl g⁻¹ copolimer). Acesta a fost tratat prin adăugarea unei soluții de trimetilamină în etanol și agitare la temperatura camerei timp de 24 de ore. Copolimerul funcționalizat obținut, clorura de trimetilamoniu a stiren-divinilbenzenului (StDVB-NMe) a fost spălat cu metanol, apă și acetonă și caracterizat prin spectroscopie UV-Vis și FTIR [104].

Structura chimică a copolimerului obținut este prezentată în Figura 5.1.

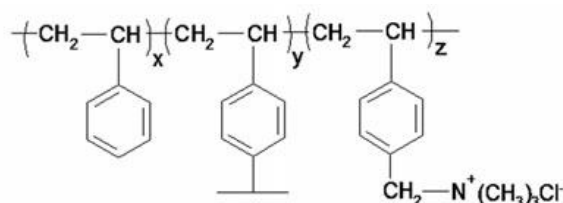


Figura 5.1 Structura chimică a copolimerului StDVB-NMe

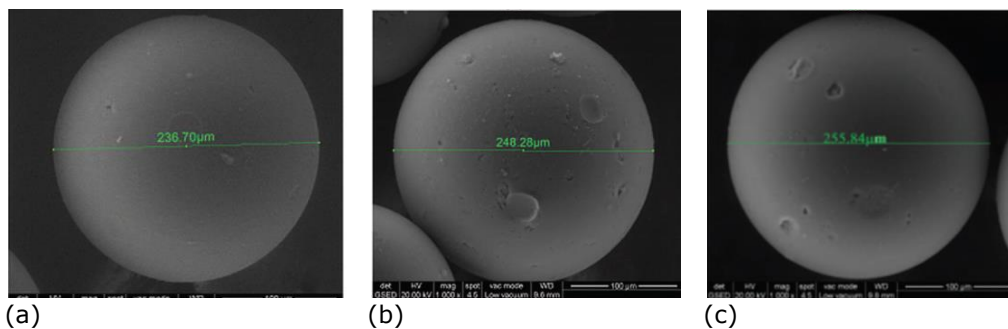
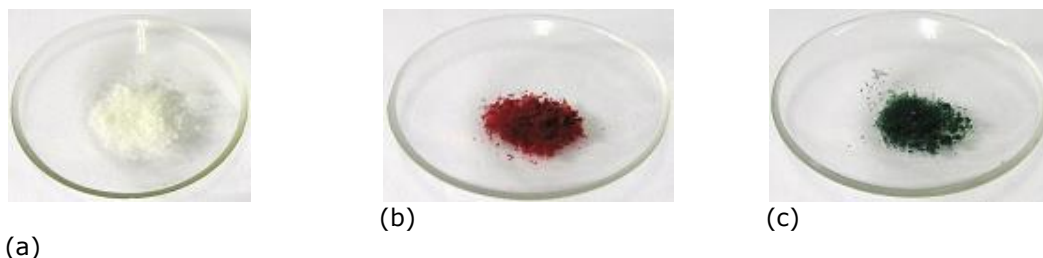


Figura 5.2 Imaginile SEM pentru (a) StDVB-NMe; (b) StDVB-NMe cu RD; (c) StDVB-NMe cu GD [104]



(a) **Figura 5.3** Mostre de StDVB (a) înainte și după adsorbția coloranților (b) StDVB-NMe+RD (c) StDVB-NMe+GD

Caracterizarea microsferelor de copolimer înainte și după adsorbție a fost făcută prin microscopie electronică cu scanare (SEM) folosind un aparat Quanta 200 (Figura 5.2). Estimarea cantității de azot din StDVB-NMe/ probele de colorant atașate pe copolimer a fost făcută prin analiză elementară EDX (Energy Dispersive X-ray) utilizând microscopul electronic Quanta 200 (FEI) echipat cu un sistem EDX. De asemenea, s-a înregistrat spectrul FTIR al microsferelor de copolimer înainte și după adsorbție folosind spectroscopul Bruker Vertex 70, utilizând pastile de KBr, la o rezoluție de 4 cm^{-1} pe domeniul $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ [104].

În urma studiilor de adsorbție, copolimerul a prezentat o colorație uniformă (Figura 5.3). Imaginile SEM (Figura 5.2) prezintă microsferă de StDVB-NMe sferice și uniforme cu o structură aproximativ compactă și o suprafață netedă. Analiza elementară a copolimerului înainte și după adsorbție confirmă creșterea conținutului de azot de la 4.9% pentru StDVB-NMe la 6.9% în StDVB-NMe+RD, respectiv 5.4% în StDVB-NMe+GD [104]. Spectrul FTIR prezintă benzi specifice grupărilor cu conținut în azot:

- Spectrul StDVB-NMe prezintă benzile caracteristice nucleului aromatic pe domeniul $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ și o bandă largă pe domeniul $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ caracteristică vibrațiilor grupărilor amino/amoniu.
- Banda situată la 2782 cm^{-1} , corespunzătoare vibrației de întindere a grupării amoniu este dovada că reacția de aminare a avut loc [190].
- Spectrele FTIR ale copolimerului după adsorbția coloranților prezintă o bandă situată la aproximativ 1400 cm^{-1} ce confirmă prezența legăturii N-N ca urmare a procesului de adsorbție (Figura 5.4 și Figura 5.5).

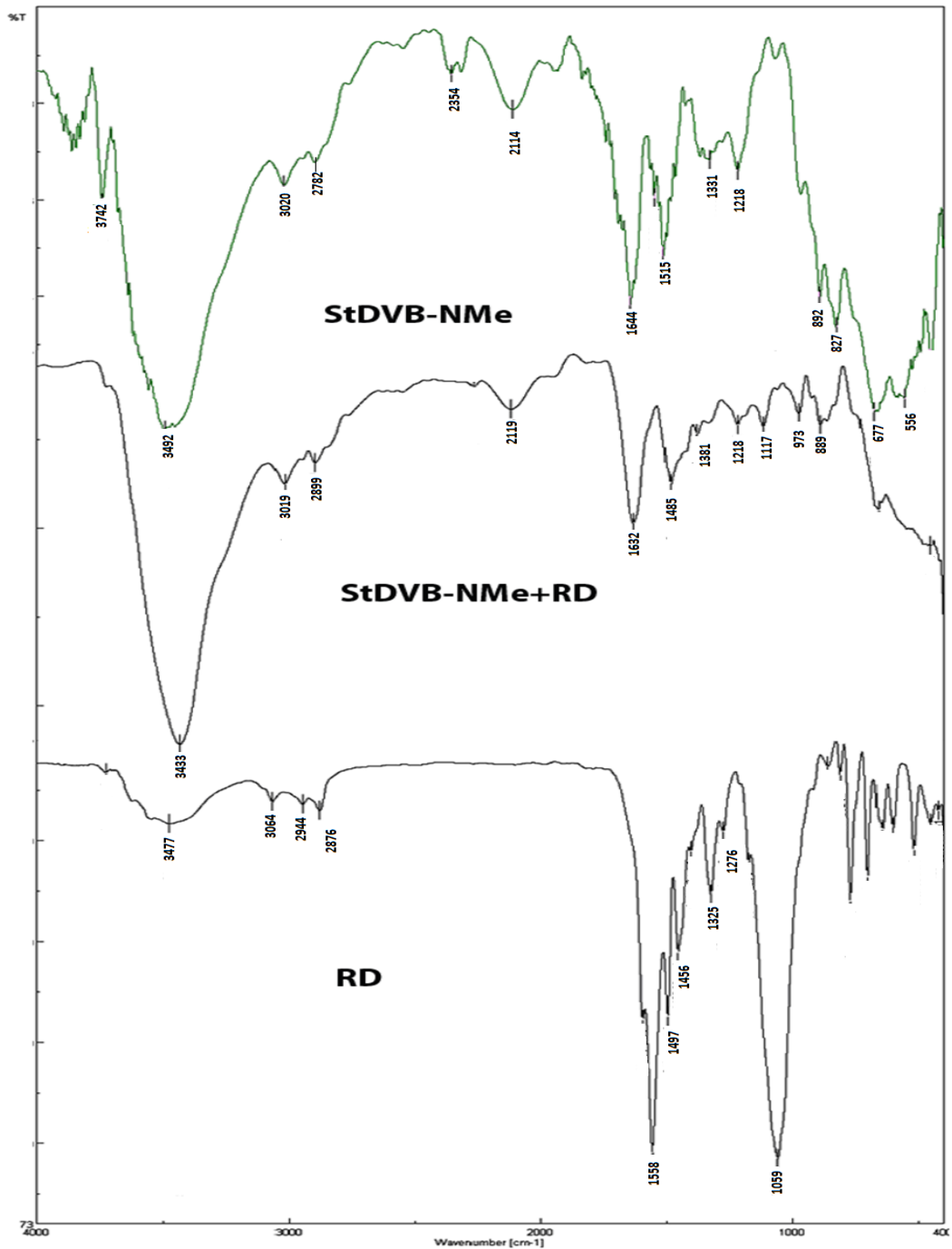


Figura 5.4 Spectrul FTIR pentru copolimerul StDVB-NMe, colorantul RD, respectiv StDVB-NMe+RD.

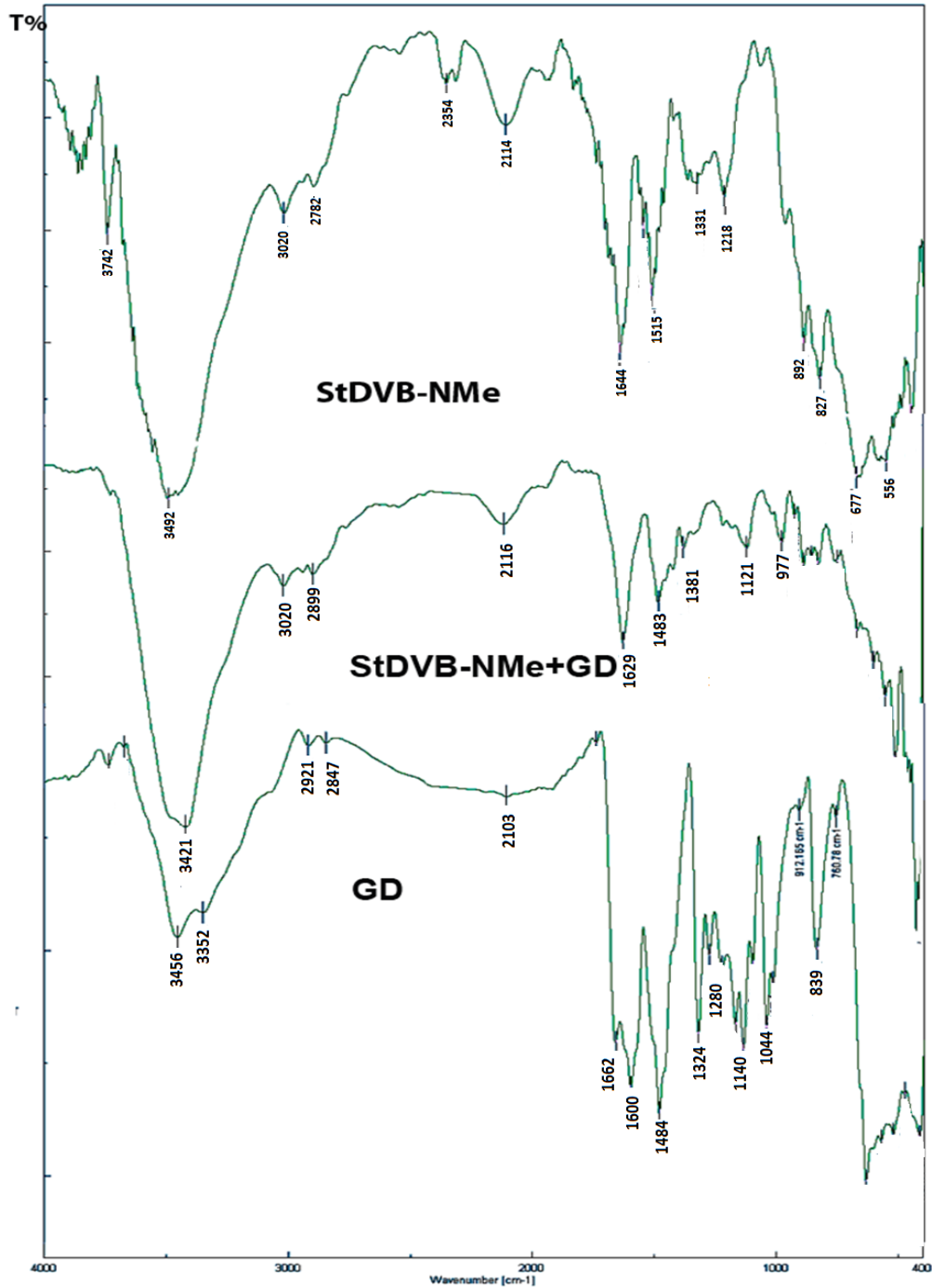


Figura 5.5 Spectrul FTIR pentru copolimerul StDVB-NMe, colorantul GD, respectiv StDVB-NMe+GD.

5.2. Stabilirea influenței parametrilor asupra adsorbției coloranților direcți pe suport polimeric de sinteză

Efectul valorii pH-ului asupra adsorbției

pH-ul mediului este un factor important în controlul procesului de adsorbție și asupra capacității de adsorbție [191,192]. Coloranții direcți sunt compuși ionici ce disociază în soluție formând ioni. De asemenea valoarea pH-ului soluției de colorant influențează încărcarea în sarcini ionice a suprafeței copolimerului [103].

Pentru a determina valoarea pH-ului cât mai adecvată pentru îndepărtarea coloranților RD și GD cu randamente bune, s-au realizat studii experimentale pentru o variație a pH-ului 4.1 ÷ 10.4. Condiții de lucru: temperatură 30°C, cantitate adsorbant 1 g L⁻¹, concentrație colorant 40 mg L⁻¹ (Figura 5.6 și Figura 5.7).

În cazul acestor coloranți capacitatea de adsorbție crește odată cu creșterea pH-ului din mediu acid în mediu neutru, urmată de o ușoară scădere când pH-ul mediului este bazic, însă diferențele dintre mediu neutru și bazic nu sunt mari. Astfel, pentru a obține eficiența maximă pentru îndepărtarea coloranților direcți studiați pe suport macromolecular de tip stiren-divinilbenzen funcționalizat cu săruri cuaternare de trimetil amoniu, este indicat un pH neutru.

StDVB este o rășină schimbătoare de ioni cu grupări funcționale pozitive de trimetilamoniu. Coloranții investigați sunt încărcăți negativ în soluții apoase, prezentând afinitate pentru materialele încărcate pozitiv. Excesul de ioni H⁺ duce la protonarea grupărilor sulfonice ale coloranților, grupări care conduc la interacții electrostatice între colorant și adsorbant. Scăderea ușoară a capacității de adsorbție în mediu bazic se poate datora excesului de ioni OH⁻ care intră în competiție pentru situsurile de adsorbție ale StDVB-NMe cu coloranții aflați în formă anionică [104]. Rezultate similare au fost raportate în literatura de specialitate [193,194].

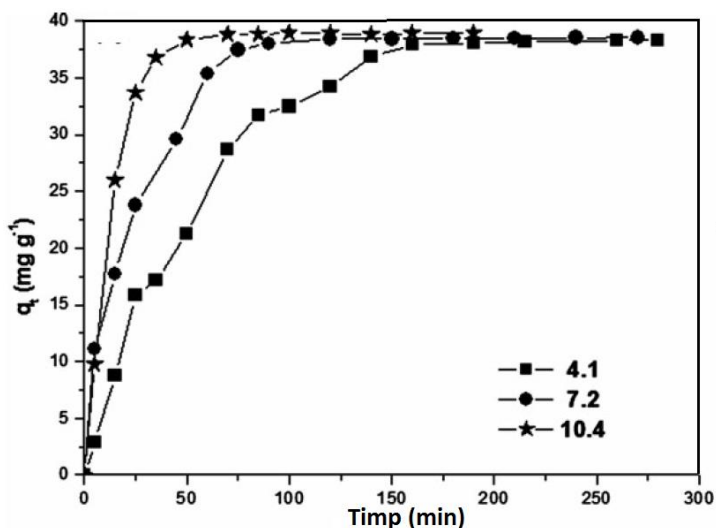


Figura 5.6 Efectul pH-ului soluției de colorant RD asupra adsorbției pe StDVB-NMe

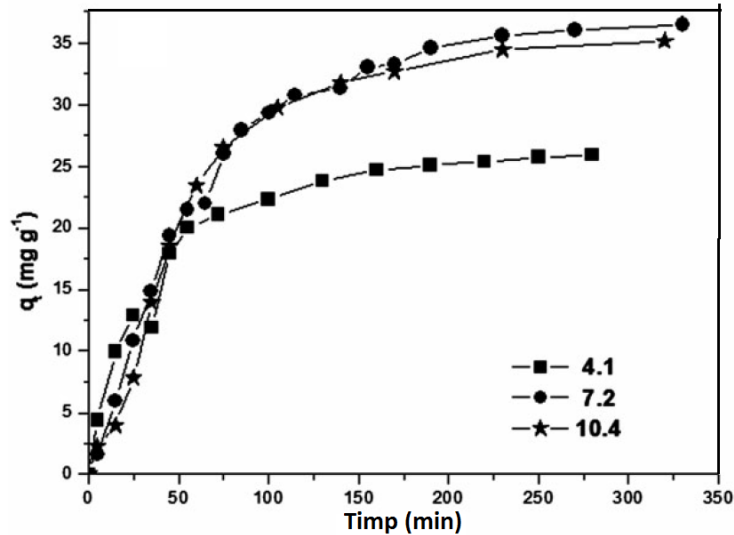


Figura 5.7 Efectul pH-ului soluției de colorant GD asupra adsorbției pe StDVB-NMe

Efectul temperaturii asupra adsorbției coloranților direcți

Pentru a stabili cea mai adecvată valoare a temperaturii pentru îndepărtarea coloranților RD și GD cu randamente bune, influența temperaturii a fost studiată pe domeniul 30-60°C, condiții de lucru: cantitate adsorbant 1 g L⁻¹, concentrație colorant 40 mg L⁻¹, pH 7.2. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în Figura 5.8 și Figura 5.9.

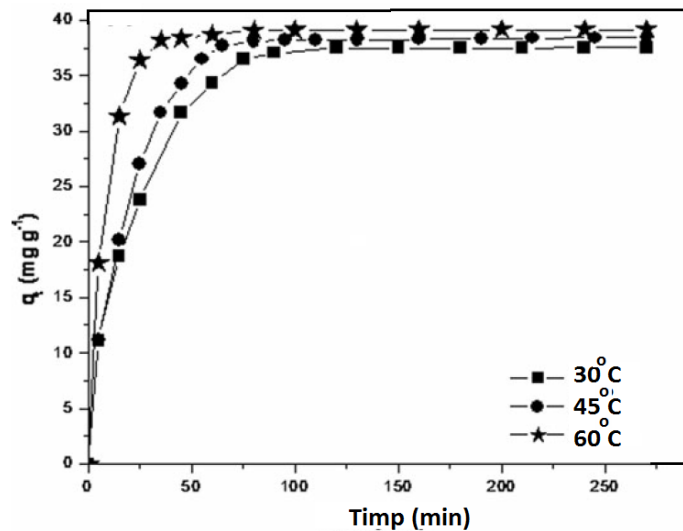


Figura 5.8 Efectul temperaturii asupra adsorbției colorantului RD pe StDVB-NMe

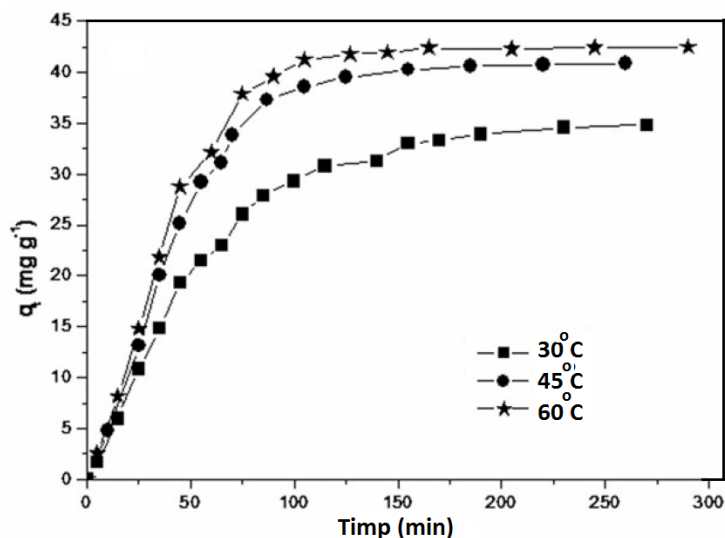


Figura 5.9 Efectul temperaturii asupra adsorbției colorantului GD pe StDVB-NMe

Conform rezultatelor prezentate în Figura 5.8 și Figura 5.9 cantitatea de colorant adsorbită crește odată cu creșterea temperaturii, aceasta fiind evidentă în cazul colorantului triazolic GD, procesul de adsorbție fiind endoterm. De asemenea, momentul atingerii echilibrului scade odată cu creșterea temperaturii de la 120 la 60 min pentru RD, respectiv de la 210 la 105 min pentru GD. Rezultate asemănătoare au fost raportate de Al-Ghouti și colaboratorii [195]. Creșterea temperaturii determină o creștere a randamentului procesului de la 84.00 la 91.31% pentru RD și de la 96.58 la 97.91% pentru GD. Acest fapt poate fi datorat interacțiunilor ce au loc între grupele funcționale ale adsorbantului și colorantului.

Influența concentrației inițiale și a timpului de contact

Din punct de vedere al protecției mediului înconjurător este foarte important ca, adsorbantul folosit să poată îndepărta atât coloranții din soluții concentrate cât și din soluții diluate.

După cum se poate observa în Figura 5.10 și Figura 5.11, adsorbția este rapidă în prima parte a procesului, viteza de adsorbție scăzând cu apropierea echilibrului. Timpul necesar atingerii echilibrului crește cu creșterea concentrației inițiale și cu creșterea masei molare a colorantului ($M_{RD} < M_{GD}$) [104]. Acest fapt se poate datora adsorbției atât pe suprafața și în porii polimerului cât și adsorbției în porii interni ai polimerului datorită creșterii gradientului de concentrație.

Pe de altă parte randamentul de îndepărtare al coloranților scade cu creșterea concentrației inițiale (Figura 5.12). Rezultatele obținute sunt în acord cu literatura de specialitate [196]. Se observă randamente foarte bune obținute pentru valori scăzute de concentrație: 90.14% pentru RD, respectiv 98.53% pentru GD [104].

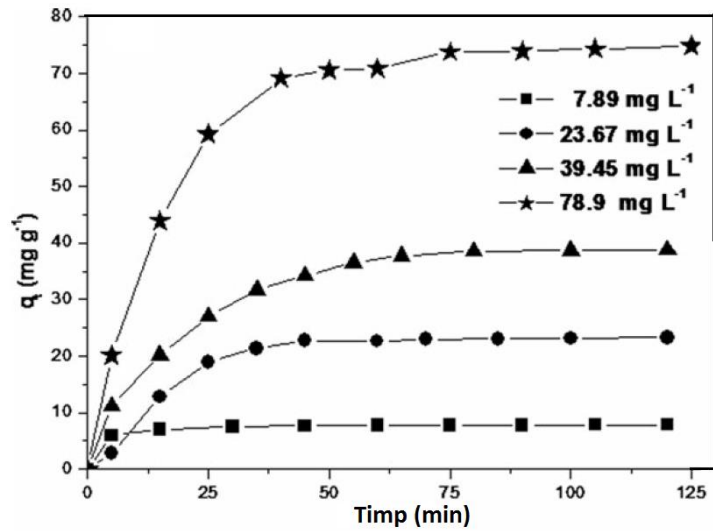


Figura 5.10 Efectul concentrației inițiale de RD asupra adsorbției pe StDVB-NMe

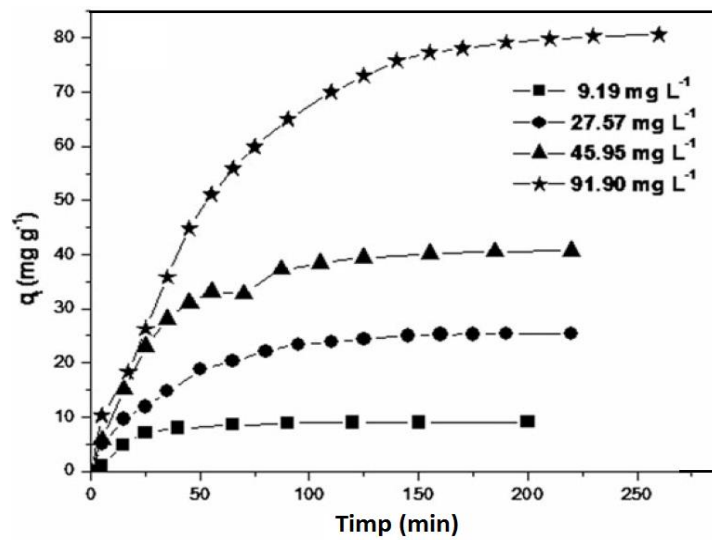


Figura 5.11 Efectul concentrației inițiale de GD asupra adsorbției pe StDVB-NMe

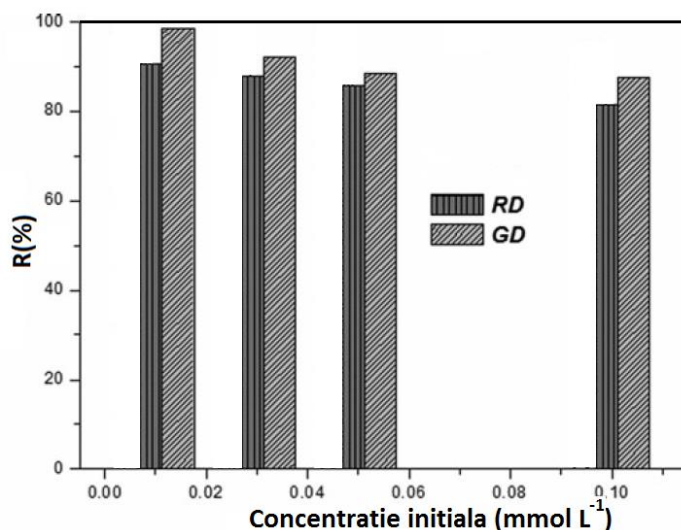


Figura 5.12 Randamentele de adsorbție în funcție de concentrația inițială a celor doi coloranți direcți.

5.3. Prelucrarea datelor experimentale

Studiul cinetic al adsorbției

Pentru studiul cinetic al adsorbției coloranților direcți RD și GD pe suport polimeric de sinteză, rezultatele experimentale obținute pentru cele trei temperaturi studiate au fost prelucrate folosind cele mai utilizate două modele cinetice: ecuația de pseudo-ordin I, respectiv ecuația de pseudo-ordin II.

Au fost folosite formele liniare ale celor două ecuații (vezi Capitol 3), iar datele obținute au fost prelucrate folosind softul ORIGIN 6.1. Stabilirea modelului cinetic care descrie cel mai bine procesul de adsorbție s-a realizat prin compararea valorilor coeficienților de corelare (R^2) a dreptelor corespunzătoare pseudo-ordinului I, respectiv pseudo-ordinului II. Pentru ecuația de pseudo-ordin I, valorile pentru R^2 sunt scăzute (Figura 5.13, Figura 5.14, Tabelul 5.1), în timp ce, pentru ecuația de pseudo-ordin II, coeficienții de corelare sunt aproape unitari (Figura 5.15, Figura 5.16, Tabelul 5.1) ceea ce confirmă că adsorbția coloranților RD și GD pe suportul polimeric StDVB-NMe se desfășoară după o cinetică de pseudo-ordin II.

Tabelul 5.1 Parametrii cinetici ai adsorbției coloranților direcți RD și GD pe suport polimeric StDVB-NMe

	T (°C)	Pseudo ordin I		Pseudo ordin II			R^2
		$k_1 \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	R^2	$k_2 \cdot 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)		
					calc	exp	
RD	30	3.31	0.9371	2.23	9.49	9.34	0.9983
	45	2.59	0.8445	2.94	9.20	9.26	0.9985
	60	3.89	0.8479	10.09	8.78	8.85	0.9998
GD	30	1.25	0.9642	0.31	34.82	36.36	0.9789
	45	2.05	0.9632	1.48	40.89	43.88	0.9947
	60	2.86	0.9504	1.90	42.50	42.97	0.9929

În Tabelul 5.1 sunt prezentate comparativ valorile capacităților de adsorbție obținute experimental respectiv teoretic din modelul de pseudo-ordin II, acestea fiind foarte apropiate.

Creșterea temperaturii conduce la creșterea valorii constantei k_2 , indicând scăderea timpului necesar atingerii echilibrului cu creșterea temperaturii [104].

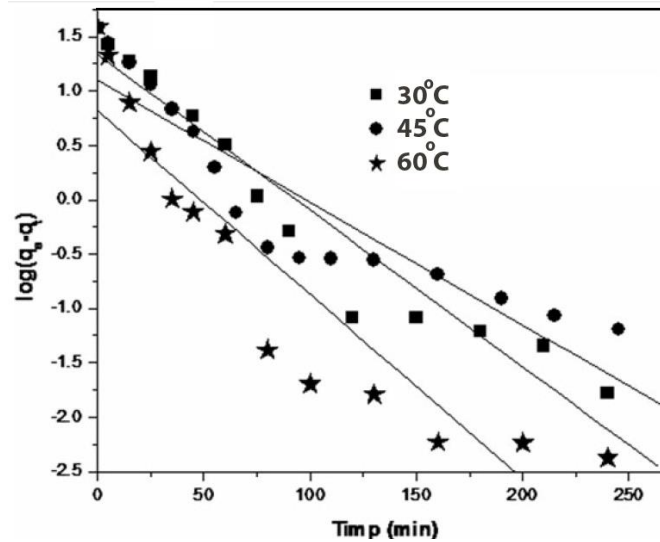


Figura 5.13 Modelul cinetic de pseudo-ordin I pentru adsorbția RD pe StDVB-NMe.

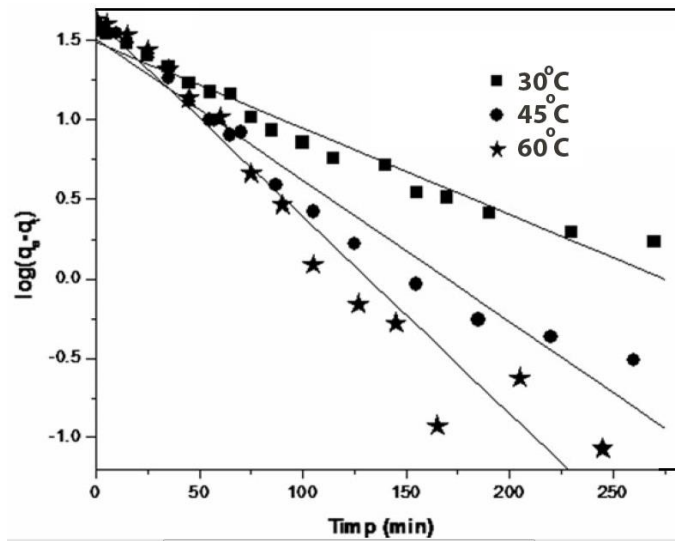


Figura 5.14 Modelul cinetic de pseudo-ordin I pentru adsorbția GD pe StDVB-NMe.

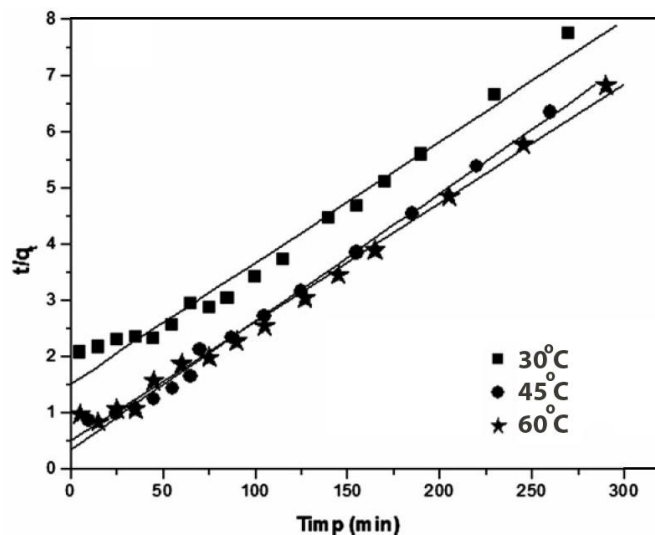


Figura 5.15 Modelul cinetic de pseudo-ordin II pentru adsorbția RD pe StDVB-NMe.

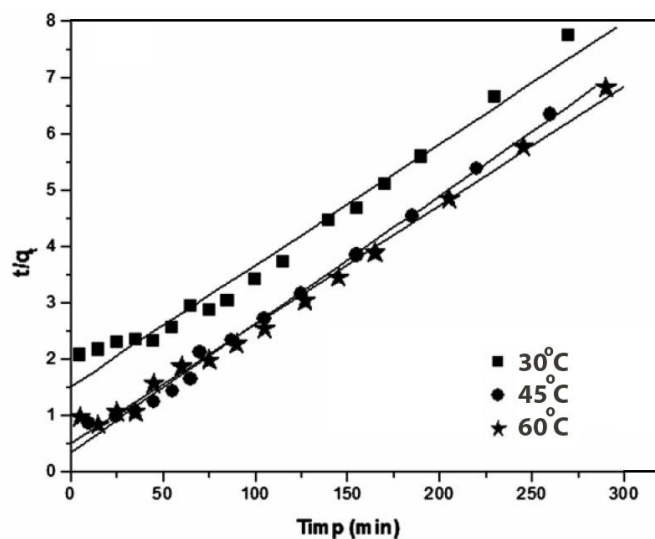


Figura 5.16 Modelul cinetic de pseudo-ordin II pentru adsorbția GD pe StDVB-NMe.

Studiul izotermelor de echilibru

Pentru o mai bună înțelegere a procesului de adsorbție a celor doi coloranți pe suport polimeric, rezultatele experimentale obținute la echilibru au fost analizate folosind patru izoterme de adsorbție, două ecuații cu doi parametri – Langmuir și Freundlich, respectiv două ecuații cu trei parametri - Sips și Redlich-Peterson. Datele experimentale au fost obținute în următoarele condiții: pH 7.2, temperatură 45°C, cantitate adsorbant 1 g L⁻¹.

Au fost folosite formele neliniare ale ecuațiilor (vezi Capitol 3), datele fiind analizate prin regresie neliniară folosind softul ORIGIN 6.1. Datele obținute

experimental cât și fitările neliniare corespunzătoare izotermelor studiate sunt prezentate în Figura 5.17 și Figura 5.18.

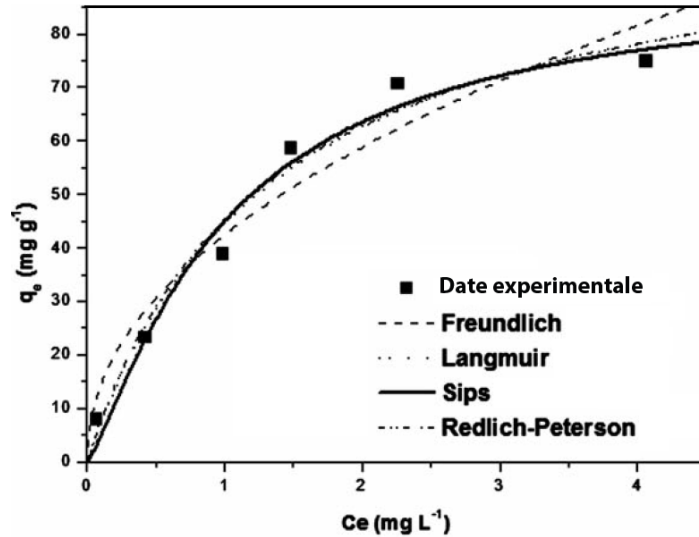


Figura 5.17 Izotermele de adsorbție ale colorantului direct RD pe suport polimeric de tipul StDVB-NMe

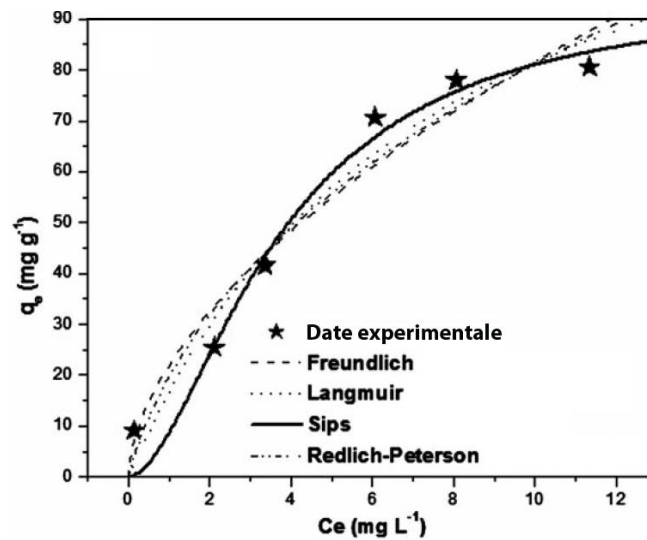


Figura 5.18 Izotermele de adsorbție ale colorantului direct GD pe suport polimeric de tipul StDVB-NMe

Valorile coeficienților de corelare și a parametrilor izotermelor sunt prezentate în Tabelul 5.2.

Conform rezultatelor obținute, modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție al coloranților studiați este izoterma Sips. Acest model combină modelele Langmuir și Freundlich; astfel la concentrații scăzute are loc un proces de adsorbție

difuză, corespunzătoare modelului Freundlich, urmând ca la valori mari de concentrație, acesta să urmeze modelul Langmuir care presupune o valoare de saturație și adsorbție în monostrat [104].

Tabel 5.2 Parametrii izotermelor de echilibru pentru adsorbția coloranților RD și GD pe suport polimeric de tipul StDVB-NMe.

Izoterma	Parametrii și de coeficienții corelare	Valori RD	Valori GD
Langmuir	R^2	0.9229	0.9610
	K_L	0.0999	0.1318
	q_m	114.17	143.40
Freundlich	R^2	0.8861	0.9454
	K_F	13.53	21.87
	n	1.625	1.7489
Redlich-Peterson	R^2	0.9242	0.9494
	K_R	11.46	35.24
	a_R	0.0918	0.7832
	β	1.0373	0.6299
Sips	R^2	0.9719	0.9758
	K_S	0.2345	0.2678
	q_m	65.35	95.55
	n	0.3352	0.5729

5.4. Concluzii

S-au prezentat contribuții originale în studiul experimental și teoretic al adsorbției a doi coloranți direcți derivați ai 4,4'-diaminobenzanilidei (RD și GD) pe un nou adsorbant polimeric și anume, clorura de trimetilamoniu a stiren-divinilbenzenului.

S-a investigat influența pH-ului, a temperaturii, a concentrației inițiale și a timpului de contact asupra capacității de adsorbție.

S-a stabilit că cele mai bune valori ale capacității de adsorbție au fost obținute la pH neutru, cea ce convine atât din punct de vedere economic cât și din punct de vedere al efectului asupra mediului înconjurător. La aceste valori de pH, adsorbantul investigat este încărcat pozitiv, iar coloranții investigați negativ, adsorbția survenind prin forțe de atracție electrostatică.

S-a demonstrat eficiența foarte bună a adsorbantului polimeric la valori scăzute ale concentrației inițiale a soluțiilor de coloranți. Pentru valori scăzute ale concentrației, procesul a fost cantitativ și rapid, cu un randament de 90.14% pentru RD, respectiv 98.53% pentru GD, cea mai mare parte a coloranților fiind adsorbită în primele 45 de minute. Aceste rezultate sunt foarte importante deoarece, o mare problemă întâlnită în procesele de adsorbție este îndepărtarea concentrațiilor foarte scăzute, a urmelor de coloranți, datorită gradientului scăzut de concentrație.

Procesul studiat este endoterm, creșterea temperaturii având un efect pozitiv asupra randamentului și cantității adsorbite.

Studiile cinetice au indicat faptul că adsorbția celor doi coloranți pe adsorbantul polimeric urmează modelul de pseudo-ordin II, iar datele obținute

experimental pentru cantitatea adsorbită la echilibru sunt foarte apropiate de cele obținute prin calcul. De asemenea valoarea coeficienților de corelare R^2 este aproape 1.

Studiul izotermelor de echilibru a demonstrat că procesul este descris de modelul Sips, capacitățile maxime de adsorbție determinate prin calcul fiind de 65.35 mg g⁻¹ pentru RD, respectiv 95.55 mg g⁻¹ pentru GD.

Având în vedere capacitățile bune de adsorbție și randamentele ridicate putem propune StDVB-NMe ca posibil adsorbant pentru îndepărtarea coloranților direcți din soluții apoase, dar și a altor coloranți anionici.

Deși procesul este endoterm, acesta poate fi condus cu randamente bune și la temperatură ambientală și pH neutru, neimplicând costuri suplimentare de compuși chimici sau energie, ceea ce este foarte important în sistemele reale.

6. Biosorbția colorantului cationic Methylene Blue. Modelarea procesului de sorbție

Biosorbția este un proces complex, intens studiat dar asupra căruia nu se poate emite o teorie unitară, acest proces depinzând foarte mult de natura adsorbantului (biosorbant) și a sorbatului, de natura forțelor ce se stabilesc între aceștia, dar și de condițiile de mediu.

Așa cum am precizat în capitolele anterioare, biosorbția este o soluție viabilă pentru îndepărtarea diverselor clase de poluanți din ape reziduale, utilizarea adsorbantilor ieftini pentru îndepărtarea diverselor clase de poluanți fiind intens studiată în literatură de specialitate.

Urmărind literatura de specialitate, principalul inconvenient observat este factorul geografic, și anume faptul că majoritatea adsorbantilor studiați au o suprafață de cultivare restrânsă de condițiile climatice și de relief. Acest fapt face ca acești adsorbanti să poată fi utilizați doar pe plan local, transportul lor pe distanțe mari ar face procesul nerentabil din punct de vedere economic. De aceea în acest studiu se propune spre utilizare un deșeu agricol rezultat din cultivarea uneia dintre cele mai utilizate plante pentru hrana omului și a animalelor: porumbul.

Porumbul, este intens cultivat pe toată suprafața Terei, acesta prezentând o arie de cultivare foarte largă, în condiții climatice foarte variate.

Conform FAOSTAT (Food and Agriculture Organization of the United Nations) porumbul este, cea mai cultivată cereală, producția mondială a fost de $844 \cdot 10^6$ tone în 2010, din care $9 \cdot 10^6$ tone a reprezentat producția de pe teritoriul României. De aceea putem afirma că pănușii de porumb pot fi considerați ca un potențial biosorbant, fiind un deșeu agricol, fără valoare economică.

Acesta este un material lignocelulozic, având toate proprietățile specifice pentru această clasă de compuși. Un avantaj remarcabil al pănușilor de porumb este suprafața specifică mare raportată la volum, ușurința de colectare, tratare (spălare, uscare și măcinare) și depozitare.

Din considerente economice și de mediu s-a urmărit utilizarea lui după un tratament minim care a presupus spălare de praf/noroi, uscare, măcinare și depozitare. După utilizare acesta poate fi folosit ca sursă de energie prin incinerare.

Studiul a presupus investigarea capacității de adsorbție a pănușilor de porumb pentru îndepărtarea coloranților cationici din ape reziduale. În acest scop, colorantul Methylene Blue a fost ales pentru testare. Acesta este un colorant solubil în soluții apoase când ionizează.

Din considerente economice și de mediu, nu au fost folosiți compuși chimici suplimentari, de aceea procesul a decurs la pH-ul soluției de colorant, 6.5.

Realizarea acestui studiu a presupus următoarele etape:

- Caracterizarea substratului folosit.
- Determinarea experimentală a condițiilor optime de lucru: cantitatea de adsorbant, temperatura la care are loc procesul, concentrația inițială de colorant în soluție și timpul de contact.
- Comparație între capacitatea de adsorbție a pănușilor de porumb și cea a cărbunelui activ.

- Prelucrarea datelor experimentale; studiul cinetic și alegerea izotermei care descrie cel mai bine procesul de adsorbție.
- Prelucrarea datelor folosind designul experimental.
- Comparație între utilizarea experimentelor clasice și designul experimental al procesului de biosorbție.

Pănușii de porumb au fost obținuți de la o mică fermă din apropierea Timișorii, România. Aceștia au fost spălați abundant cu apă de robinet pentru îndepărtarea prafului, iar la final cu apă distilată. Pasul următor a constat în uscarea lor la etuvă la o temperatură de 80°C, până la obținerea unei mase constante. Biomaterialul uscat a fost mărunțit folosind o râșniță și cernut. Pentru studiu au fost alese particulele cu dimensiuni mai mici de 630 μm. Pudra astfel obținută a fost depozitată pentru utilizări ulterioare, fără a aplica o altă modificare fizică sau chimică.

Cărbunele activ a fost procurat de la UTCHIM-ROMANIA. Pentru o mai bună comparație cu pănușii de porumb și acesta a fost mărunțit și cernut, fiind alese pentru studiu particulele cu dimensiuni mai mici de 630 μm.

Pentru determinarea condițiilor optime de lucru și a izotermelor de adsorbție, s-au urmărit principalii factori care influențează procesul de biosorbție: masa de biosorbant (W), temperatura (T), concentrația inițială (C_0), timpul necesar atingerii echilibrului (t). Procesul a constat în determinarea cantității de colorant de pe fibră pe parcursul procesului și la echilibru (q_t , q_e) și respectiv a cantității de colorant din soluție la finalul procesului (C_e) [197,198].

- Volumul soluției de colorant utilizat pentru studii a fost de 50 mL.
- Studiile de biosorbție au fost făcute la pH-ul soluției apoase de colorant MB, și anume pH 6.5. Valoarea pH-ului nu a fost urmărită/controlată pe parcursul procesului de adsorbție sau la finalul acestuia.
- Soluția de colorant și biosorbantul au fost introduse în pahare Erlenmeyer de 100 mL cu dop, și supuse agitării folosind un shaker termostatat. Pe toată durata experimentelor, viteza de agitare s-a păstrat constantă la 200 rpm.
- Cantitatea de biosorbant utilizată a variat între 1 și 3 g L⁻¹;
- Temperaturile de lucru: 25, 40 și 60°C;
- Concentrațiile inițiale de colorant au variat între 20 și 100 mg L⁻¹ pentru stabilirea influenței concentrației; respectiv 20 și 200 mg L⁻¹ pentru determinarea izotermei de echilibru.
- După atingerea echilibrului probele au fost separate prin filtrare.

6.1. Caracterizarea biosorbentului

Caracterizarea biosorbantului a fost făcută prin înregistrarea spectrului FTIR cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21, pe domeniul 400-4000 cm⁻¹, în pastile de KBr și o rezoluție de 4 cm⁻¹. Compoziția chimică a pănușilor de porumb este specifică compușilor celulozici și anume: 82.7% carbohidrați și 6.6% lignină [199], ceea ce determină existența a numeroase grupe hidroxilice și nuclee aromatice. Spectrul FTIR al pănușilor de porumb este prezentat în Figura 6.1.

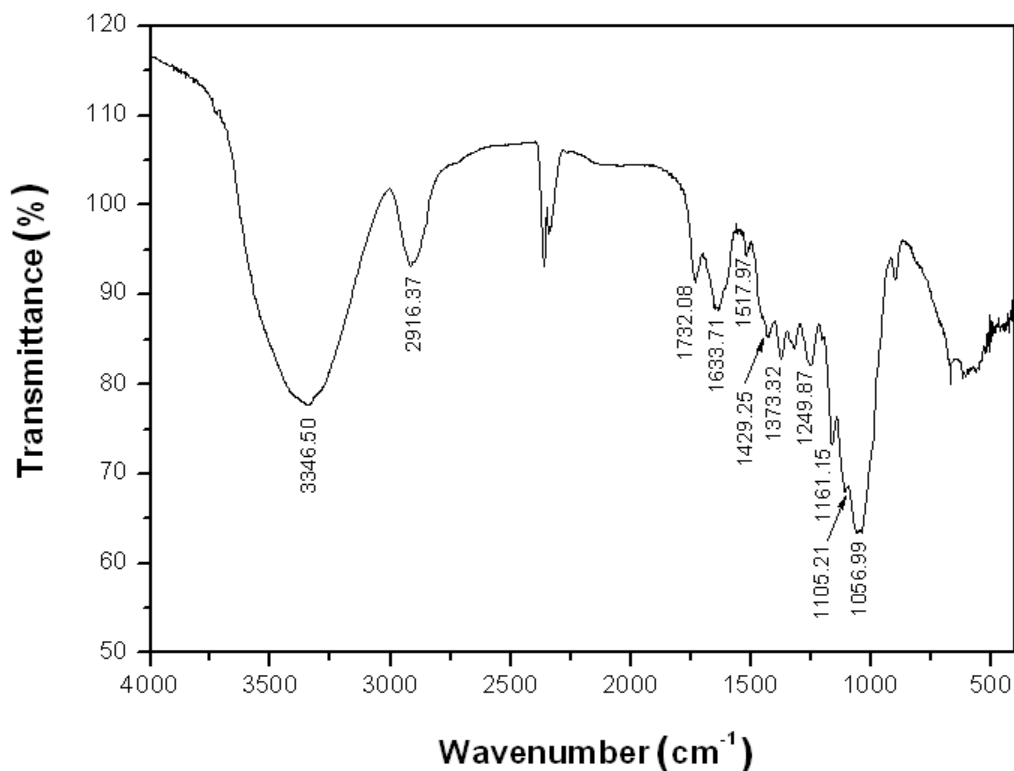


Figura 6.1 Spectrul FTIR al pănuișilor de porumb.

Banda largă de la 3200-3500 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere O-H din structurile alifaitice și aromatice [200,201]. Banda prezentă la 2916.37 cm^{-1} este atribuită vibrației de întindere C-H din grupări metoxil aromatice dar și din metil și metilen de lanțuri secundare [201]. Banda de la 1732.08 cm^{-1} indică prezența vibrațiilor de întindere C=O a grupării carbonil în timp ce benzile de la 1633.71 cm^{-1} , 1517.97 cm^{-1} și 1429.25 cm^{-1} sunt caracteristice vibrațiilor scheletului aromatic. Banda de la 1373.32 cm^{-1} poate fi atribuit vibrațiilor de deformare din C-H-ul alifatic și gruparea O-H fenolică [200]. Banda de la 1249.87 cm^{-1} poate fi atribuită vibrației antisimetrice de întindere C-O-C, iar cea situată la 1055.99 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor simetrice C-O-C și C-OH din alcooli primari [200,202,203]. Benzile de la 1161.15 cm^{-1} și 1105.25 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de întindere C-OH din fenol, respectiv din alcooli secundari [200,203]. Acest rezultat este în concordanță cu compoziția de materiale lignocelulozice. Spectrul FTIR indică faptul că pănuișii de porumb prezintă diferite grupări funcționale, care pot fi potențiale centre de legare prin biosorbție pentru colorantul MB.

După extragerea din soluția finală, adsorbantul încărcat cu colorant a fost uscat la temperatura camerei.

6.2. Stabilirea influenței parametrilor asupra procesului de biosorbție

Stabilirea parametrilor optimi de lucru joacă un rol important în optimizarea procesului, atât din punct de vedere al randamentului de adsorbție cât și al costurilor economice. De aceea s-a ales pentru optimizare studierea factorilor care au o influență majoră în ambele cazuri: cantitate de biosorbant, temperatură și concentrație inițială. Având în vedere scopul urmărit, și anume de găsire a unui adsorbant care să îndeparteze cu succes coloranții cationici din ape reziduale cu costuri cât mai scăzute și condiții cât mai prietenoase cu mediul înconjurător, studiile au fost făcute la pH-ul soluției de colorant. Aceasta deoarece:

- Se urmărește reducerea consumului suplimentar de orice alți compuși chimici;
- În momentul în care are loc modificarea pH-ului mediului de reacție, după finalizarea acestuia este necesară introducerea unei etape suplimentare care să aibă ca scop neutralizarea apelor obținute înainte de deversare.

Influența cantității de biosorbant

Cantitatea de biosorbant utilizată reprezintă un factor important care influențează capacitatea de adsorbție a biosorbentului pentru o concentrație inițială dată de colorant [136]. Pentru acest studiu condițiile de lucru au fost: concentrație inițială de colorant 20 mg L^{-1} ; temperatura 25°C ; pH 6.5; agitare 200 rpm. Cantitatea de pănuși de porumb a fost variată între 1 și 3 g L^{-1} . În Figura 6.2 sunt prezentate variațiile în timp ale cantității de colorant adsorbită pentru trei cantități diferite de biosorbent.

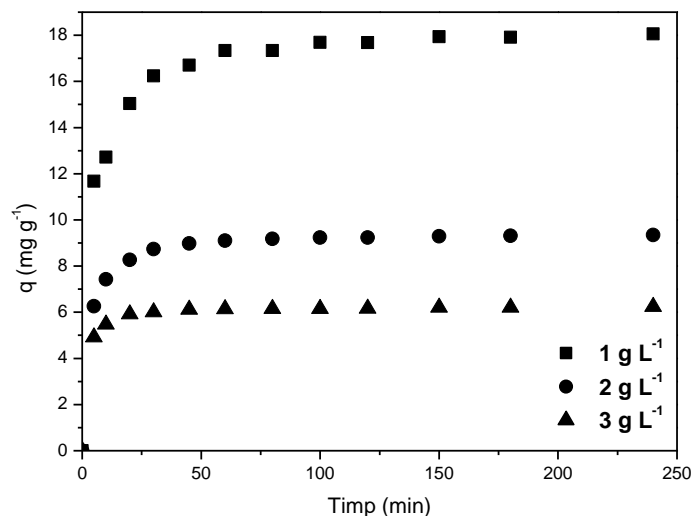


Figura 6.2 Efectul cantității de biosorbent în adsorbția colorantului MB pe pănuși de porumb; C_0 20 mg L^{-1} , 25°C , pH 6.5

Cantitatea de colorant adsorbită crește în timp, până la o limită, după care rămâne practic constantă la atingerea echilibrului. Creșterea cantității de biosorbent duce la o scădere a timpului necesar atingerii echilibrului. După cum se poate observa din Figura 6.2, cantitatea de colorant adsorbită per unitate de masă adsorbant, scade cu creșterea cantității de biosorbent. Acest fapt se datorează

scăderi raportului cantitate colorant/cantitate biosorbent [116,118,174]. Cu toate acestea, creșterea cantității de biosorbent duce la o creștere a randamentului de biosorbție (Tabelul 6.1), acest fapt datorându-se creșterii numărului centrelor active de adsorbție de pe suprafața biosorbentului, ca rezultat al creșterii cantității. Având în vedere diferența mică dintre randamentele de adsorbție pentru 2 g L^{-1} , respectiv 3 g L^{-1} biosorbent, pentru studiile următoare s-a stabilit ca și cantitate optimă de biosorbent valoarea de 2 g L^{-1} .

Influența temperaturii

Din punct de vedere cinetic, creșterea temperaturii conduce la scăderea timpului de atingere al echilibrului, însă este de dorit ca procesul să se desfășoare cu randamente bune la temperaturi ambientale de $20\text{-}30^\circ\text{C}$, pentru reducerea costului procesului [175] și realizarea unor condiții cât mai prietenoase cu mediul înconjurător. Temperatura este un parametru important al procesului de adsorbție. Urmărind influența temperaturii asupra cantității de colorant îndepărtată putem stabili natura procesului: endoterm sau exoterm.

De aceea, influența temperaturii asupra procesului de adsorbție a fost studiată pentru trei valori, și anume la 25 , 40 și 60°C , utilizând soluții de MB de concentrație inițială 20 mg L^{-1} și pH 6.5. Cantitatea de biosorbent utilizată a fost de 2 g L^{-1} . Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 6.3.

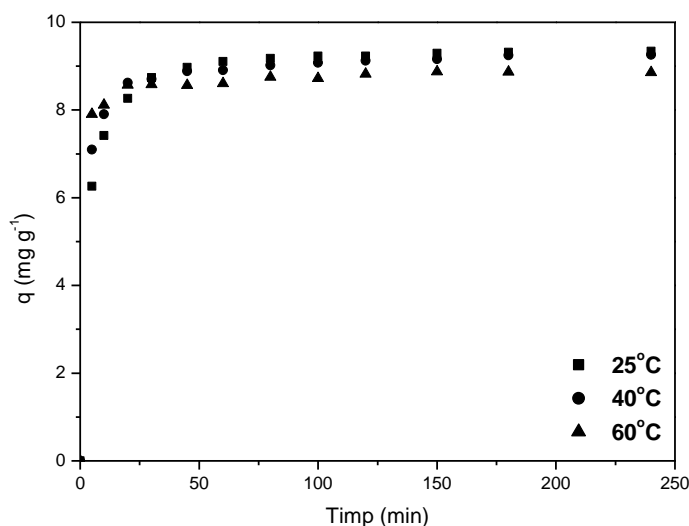


Figura 6.3 Influența temperaturii asupra adsorbției MB pe pănuși de porumb; $C_0 20 \text{ mg L}^{-1}$, pH 6.5, $W 2 \text{ g L}^{-1}$

Se poate observa că timpul necesar atingerii echilibrului scade de la 80 minute la 45 minute odată cu creșterea temperaturii. De asemenea și randamentul de adsorbție scade cu creșterea temperaturii, sugerând că procesul de biosorbție este exoterm (Tabelul 6.1). Acest fapt este avantajos din punct de vedere economic și al impactului asupra mediului înconjurător; astfel procesul poate fi realizat cu succes la temperatura ambientală (25°C), fără costuri energetice suplimentare.

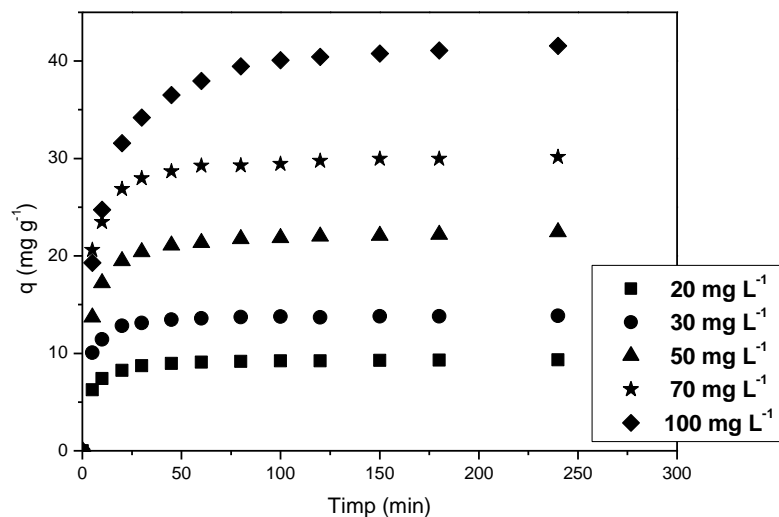
Tabelul 6.1 Influența parametrilor de lucru asupra adsorbției MB pe pănuși de porumb

Temperatură	Concentrație inițială	Cantitate de adsorbant	Cantitatea de colorant adsorbită la echilibru	Randamentul de adsorbție
T (°C)	C_0 (mg L ⁻¹)	W (g L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R (%)
25	20	1	18.06	90.30
25	20	2	9.34	93.40
25	20	3	6.24	93.60
25	30	2	13.86	92.39
25	50	2	22.44	89.74
25	70	2	30.14	86.12
25	100	2	41.55	83.10
40	20	2	9.26	92.55
60	20	2	8.85	88.54

Influența concentrației inițiale și a timpului de contact

Evoluția cantității de colorant adsorbită funcție de timpul de contact pentru diferite concentrații inițiale este prezentată în Figura 6.4. Rezultatele obținute demonstrează creșterea cantității adsorbite odată cu creșterea concentrației inițiale și în același timp scăderea randamentului de adsorbție de îndepărtare a colorantului (Tabelul 6.1), fiind în concordanță cu datele din literatura de specialitate [122].

De asemenea, timpul de atingere a echilibrului crește cu creșterea concentrației inițiale. Cea mai mare parte a colorantului se adsorbe în prima parte a procesului (prima oră), iar procesul de adsorbție devine mai lent în apropierea echilibrului. Acest fapt poate fi explicat prin existența unui număr mare de centre active vacante disponibile la începutul procesului, care pe parcurs se ocupă.

**Figura 6.4** Influența concentrației inițiale a soluției de MB în adsorbția pe pănuși de porumb; pH 6.5, W 2 g L⁻¹, T 25°C

Creșterea concentrației are ca efect creșterea numărului de grupări ionice, și prin urmare, creșterea numărului de interacții între grupările ionice ale colorantului și ale sorbentului [118]. Tot prin creșterea concentrației are loc creșterea gradientului de concentrație, care acționează împotriva forței de rezistență la transferul de masă din faza apoasă în faza solidă, conducând la deplasarea echilibrului de sorbție spre adsorbant, până la saturarea acestuia [136].

Comparația capacității adsorbante a pănușilor de porumb raportată la cărbunele activ

Studiul biosorbanților a început din nevoia de a găsi un material capabil să înlocuiască cărbunele activ, care este cel mai utilizat adsorbant pentru îndepărtarea poluanților din ape reziduale. De aceea acest studiu a urmărit comparativ, capacitatea de adsorbție în timp a pănușilor de porumb și a cărbunelui activ (Figura 6.5). Este de notat faptul că cele două materiale prezintă capacități de adsorbție apropiate: 9.34 mg g^{-1} pentru pănușii de porumb, respectiv 9.83 mg g^{-1} pentru cărbunele activ. Având în vedere acestea, plus avantajul economic al utilizării pănușilor de porumb, pănușii de porumb se recomandă ca și o alternativă viabilă pentru îndepărtarea coloranților bazici din ape reziduale.

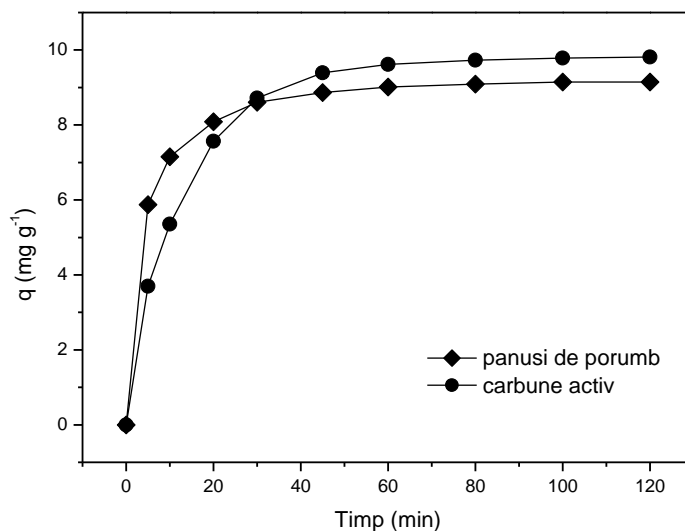


Figura 6.5 Capacitatea de adsorbție funcție de timp a cărbunelui activ și a pănușilor de porumb; C_0 20 mg L^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6.5, W 2 g L^{-1}

6.3. Prelucrarea datelor experimentale

Studiul cinetic al biosorbției colorantului MB

Așa cum a fost precizat în capitolele anterioare, studiul cinetic oferă informații despre mecanismul procesului de biosorbție, informații importante pentru proiectarea sistemelor de adsorbție.

Pentru studiul cinetic al adsorbției colorantului MB folosind pănușii de porumb, rezultatele experimentale au fost prelucrate folosind patru modele cinetice: pseudo-ordin I, pseudo-ordin II, Elovich și difuzia între particule. Aceste ecuații au fost detaliate și discutate în Capitolul 3. Studiul cinetic a fost realizat la cele trei

temperaturi de lucru: 25, 40 și 60°C. Timpul necesar atingerii echilibrului a fost stabilit la 100 minute.

Evaluarea cantității de colorant adsorbită pe fibră pe parcursul procesului de adsorbție q_t (mg g^{-1}) și la echilibru q_e (mg g^{-1}), pentru o concentrație inițială de colorant, ne permite reprezentarea cineticilor de adsorbție.

În Tabelul 6.2 sunt prezentate datele experimentale obținute la studiul influenței temperaturii, date care au fost folosite pentru studiile cinetice.

Analiza datelor s-a făcut folosind forma liniară a ecuațiilor cinetice, ecuații prezentate în capitolele anterioare. Datele au fost analizate folosind regresia liniară. Reprezentarea grafică a acestor funcții este prezentată în Figura 6.6, Figura 6.7, Figura 6.8 și Figura 6.9. Valorile parametrilor cinetici sunt prezentate în Tabelul 6.3, respectiv Tabelul 6.4. Analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor din ecuațiile ce descriu modelele teoretice, s-a efectuat folosind programul ORIGIN versiunea 6.1.

Pe baza coeficienților de corelare prezentați în Tabelul 6.3 și Tabelul 6.4, se poate afirma că cinetica procesului de adsorbție a colorantului MB este descrisă de ecuația de pseudo-ordin II. În acest caz valorile experimentale pentru q_e sunt similare cu cele obținute folosind modelul cinetic, iar valorile coeficienților de corelație pentru toate cele trei temperaturi sunt aproape unitare. Rezultate similare s-au obținut în literatura de specialitate când s-au folosit biosorbenții: rumeguș de meranti [122], turtă de măslină și cărbune lemnon [121], deșeuri de palmier [124] sau scolymus hispanicus [123].

Tabelul 6.2 Valori experimentale ale cantității de colorant MB adsorbită pe pănușii de porumb funcție de timp și temperatură

Timp (min)	Cantitatea adsorbită q_t (mg g^{-1})		
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
	25	40	60
0	0	0	0
5	6.26	7.10	7.90
10	7.42	7.90	8.11
20	8.27	8.62	8.57
30	8.74	8.70	8.58
45	8.97	8.89	8.56
60	9.11	8.91	8.60
80	9.17	9.02	8.75
100	9.23	9.08	8.73

Tabelul 6.3 Parametrii cinetici ai adsorbției colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuațiile de pseudo-ordin I și pseudo-ordin II

T ($^{\circ}\text{C}$)	Pseudo-ordin I		Pseudo-ordin II				
	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1}) calc	q_e (mg g^{-1}) exp	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
25	0.0520	0.9824	0.0393	9.49	9.34	3.539	0.99998
40	0.0422	0.9241	0.0687	9.20	9.26	5.817	0.99996
60	0.0319	0.5656	0.1524	8.78	8.85	11.760	0.99989

Tabelul 6.4 Parametrii cinetici ai adsorbției colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuația Elovich și modelul difuziei între particule

T (°C)	Modelul Elovich			Modelul difuziei între particule	
	a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R ²	k _D (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ²
25	180.693	1.027	0.9320	0.341	0.7945
40	18240.096	1.605	0.9016	0.217	0.7552
60	3.037E+11	3.674	0.8824	0.096	0.7575

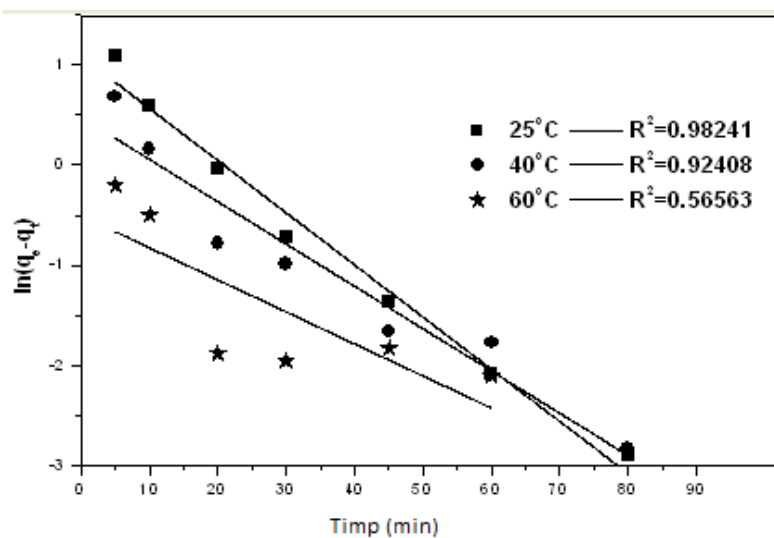


Figura 6.6 Modelele cinetice pentru biosorbția colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuația de pseudo-ordin I

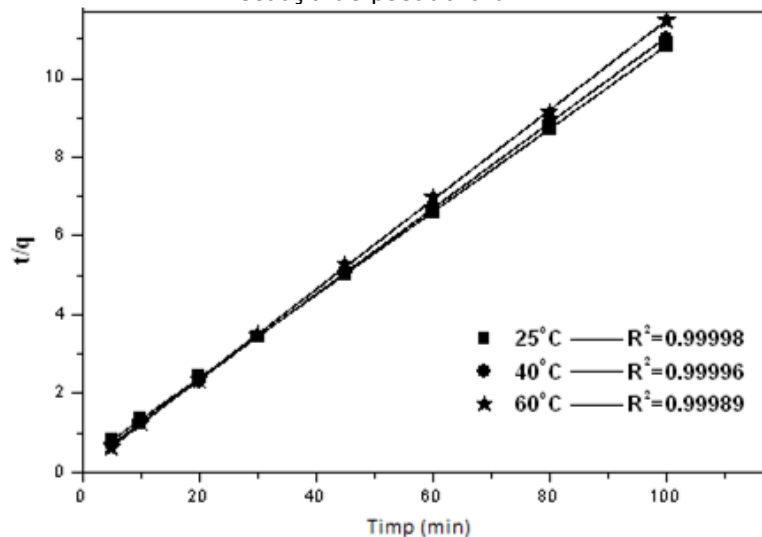


Figura 6.7 Modelele cinetice pentru biosorbția colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuația de pseudo-ordin II

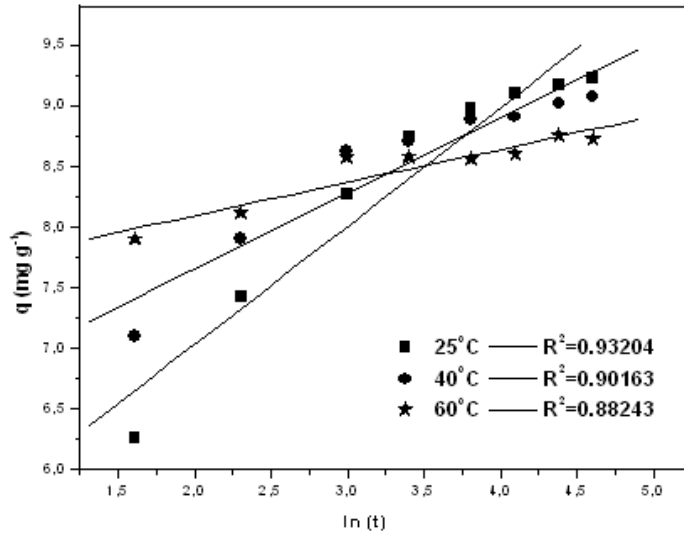


Figura 6.8 Modelele cinetice pentru biosorbția colorantului MB pe pănuși de porumb: ecuația Elovich

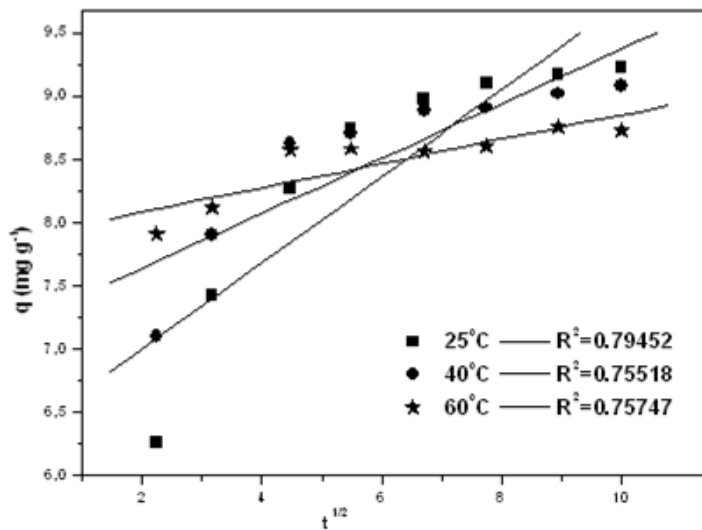


Figura 6.9 Modelele cinetice pentru biosorbția colorantului MB pe pănuși de porumb: modelul difuziei între particule

Studiul izotermelor de echilibru pentru biosorbția colorantului cationic MB

Studiul izotermelor de adsorbție oferă informații importante privind mecanismul de adsorbție, proprietățile suprafeței adsorbantului, afinitatea dintre adsorbant și adsorbit precum și o evaluare cantitativă a performanței procesului de adsorbție.

În cazul adsorbției colorantului MB folosind pănuși de porumb, datele experimentale au fost analizate utilizând 6 izoterme de echilibru:

- 3 izoterme cu 2 parametri (Langmuir, Freundlich, Temkin);

- 3 izoterme cu 3 parametri (Redlich-Peterson, Toth, Sips).

Primul pas în stabilirea izotermelor de echilibru îl reprezintă evaluarea cantității de colorant adsorbită la echilibru q_e (mg g^{-1}) și a concentrației de colorant din soluție la echilibru (cantitatea neadsorbită) C_e (mg L^{-1}). Studiul a fost făcut ținând cont de condițiile oprime stabilite anterior, și anume: cantitate de adsorbant 2 g L^{-1} , temperatura 25°C . Având în vedere că timpul necesar atingerii echilibrului crește cu creșterea concentrației, s-a stabilit ca timpul de contact între soluția de colorant și biosorbent este pentru toate soluțiile de 180 minute. Domeniul pentru concentrația inițială de colorant luat în studiu a fost $20\text{--}200\text{ mg L}^{-1}$. În Tabelul 6.6 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute.

Tabelul 6.5 Valori experimentale ale cantității adsorbite la echilibru (q_e), respectiv în soluție (C_e), pentru adsorbția colorantului MB pe pănuși de porumb

Concentrație inițială	Concentrația soluției la echilibru	Cantitatea adsorbită la echilibru
C_0 (mg L^{-1})	C_e (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})
20	0.99935	9.50033
30	2.24138	13.8793
50	4.83871	22.5806
70	9.29976	30.3501
100	21.5042	39.2479
120	38.9343	40.5329
150	63.8719	43.0641
170	79.6843	45.1578
200	104.15	47.9248

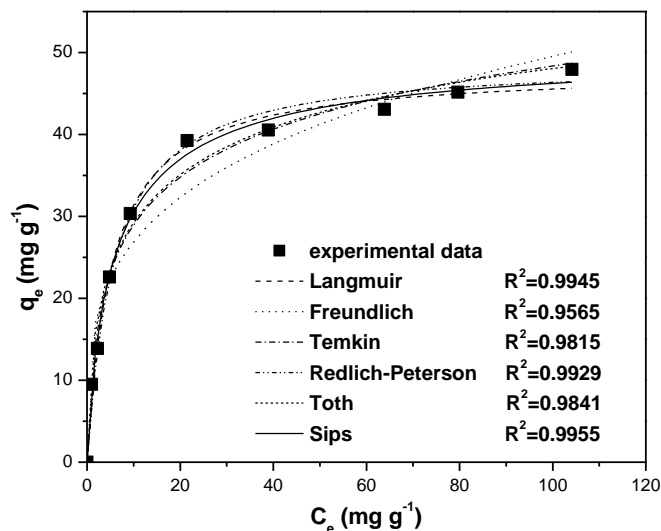


Figura 6.10 Corelarea datelor experimentale conform celor șase izoterme studiate; $T\ 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}\ 6.5$, $W\ 2\text{ g L}^{-1}$.

În vederea stabilirii modelului optim, datele experimentale obținute la echilibru, și prezentate în Tabelul 6.5, au fost corelate cu ecuațiile corespunzătoare celor șase modele propuse spre studiu, a căror ecuații au fost prezentate anterior, în

Capitolul 3. Pentru studiu au fost folosite formele neliniarizate ale celor șase izoterme iar analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor ecuațiilor ce descriu modelele teoretice, s-a efectuat cu programul ORIGIN versiunea 6.1.

Figura 6.10 prezintă rezultatele obținute folosind cele șase izoterme pentru adsorbția colorantului MB pe pănuși de porumb în condițiile prezentate anterior.

Parametrii izotermelor de adsorbție studiate și rezultatele analizei statistice a datelor obținute sunt prezentate în Tabelul 6.6.

Tabelul 6.6 Parametrii izotermelor de echilibru pentru adsorbția colorantului MB pe pănuși de porumb

Izoterma	Parameteri și coeficienții de corelare	Valori
Langmuir	R^2	0.9945
	R_L	0.026 ÷ 0.209
	K_L	0.1893
	q_m	47.945
Freundlich	R^2	0.9565
	K_F	14.5784
	n	3.765
Temkin	R^2	0.9815
	K_D	3.1113
	b	294.141
Redlich-Peterson	R^2	0.9929
	K_R	8.2373
	a_R	0.163
	β	1.006
Toth	R^2	0.9841
	K_t	1.1168
	q_m	78.047
	t	0.346
Sips	R^2	0.9955
	K_S	0.1639
	q_m	50.695
	n	1.197

Comparând coeficienții de corelare ai izotermelor analizate, rezultă că modelul Sips corelează cel mai bine datele experimentale de echilibru. Rezultate similare au fost raportate pentru adsorbția colorantului MB folosind biosorbanții: fructul pasiunii sau coaja fructelor de pin Brazilian [130,132]. Conform rezultatelor prezentate în Tabelul 6.6, modelele izotermelor de echilibru corelează datele experimentale, în următoarea ordine: Sips > Langmuir > Redlich-Peterson > Toth > Temkin > Freundlich.

Modelul Sips îmbină caracteristicile izotermelor Langmuir și Freundlich. Valoarea coeficientului n obținută pentru analiza neliniară a izotermei Sips, cât și valorile apropiate dintre coeficienții de corelare ai izotermei Langmuir și Sips confirmă că deși suprafața biopolimerului studiat nu este uniformă, ea prezintă un număr finit de centri de adsorbție iar adsorbția colorantului studiat are loc în monostrat.

În Tabelul 6.7 sunt prezentate comparativ date din literatura de specialitate, privind adsorbția colorantului MB pe diferiți biosorbenți. Pănușii de porumb prezintă o capacitate de adsorbție foarte bună, de 50.695 mg g⁻¹ astfel încât putem afirma că

acesta poate fi considerat un material promițător pentru biosorbția coloranților bazici din ape reziduale.

Tabelul 6.7 Adsorbția colorantului cationic MB pe diverși adsorbanți ieftini

Biosorbent	Capacitate de adsorbție (mg g ⁻¹)	Referință
Pănuși de porumb	50.695	Acest studiu
Rumeguș de Meranti	120.48	[122]
Cocos	70.92	[204]
Turtă de măslină	42.3	[121]
Cărbune lemnos	62.7	[121]
Coji de grâu	21.50	[125]
Tulpina bananier	243.90	[127]
Fructul pasiunii	44.70	[130]
Gulmohar	186.24	[131]
Deșeu de palmier	39.5	[124]

Studiu termodinamic al biosorbției colorantului MB

Datele termodinamice au fost calculate pe baza formulelor prezentate în Capitolul 2. Valorile parametrilor termodinamici ai procesului de adsorbție sunt redați în Tabelul 6.8. Valorile entalpiei ΔH° și entropiei ΔS° procesului de biosorbție au fost estimate din panta și ordonata la origine pentru fitarea liniară a funcției $\ln K$ versus $1/T$ (figura nu este prezentată).

Tabel 6.8 Parametrii termodinamici ai biosorbției colorantului MB pe pănuși de porumb

T (K)	K	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	14.1515	-6.5651	-4.3792	15.9408
313	12.5135	-6.5755		
333	7.6957	-5.6497		

Valorile negative pentru ΔG° corespunzătoare celor trei temperaturi confirmă faptul că procesul de biosorbție este termodinamic posibil și spontan. De asemenea, valorile negative pentru ΔH° confirmă natura exotermă a procesului de adsorbție iar valoarea pozitivă a entropiei, ΔS° , reflectă dezordinea crescută de la interfața solid-soluție în timpul biosorbției colorantului MB pe pănușii de porumb [184].

6.4. Modelarea procesului de adsorbție

Designul experimentelor (DOE) sau designul experimental presupune prelucrarea tuturor datelor obținute într-un proces în care variația este prezentă, urmărindu-se influența acestora. Cu toate acestea, în statistică datele folosite sunt obținute în urma unor experimente controlate, în care se urmărește efectul anumitor factori asupra unităților experimentale [205].

Optimizarea unui proces implică stabilirea și verificarea unui model matematic care poate prezice un răspuns, folosind un număr minim de date experimentale [155].

Pentru modelarea procesului de biosorbție a colorantului MB pe pănuși de porumb s-a folosit designul experimental factorial complet cu două nivele (minim și maxim) și trei factori principali (2^3) [133,206]. Procesul de modelare presupune găsirea unei funcții relaționale între variabilele de răspuns (ieșire) și un set de variabile de design (intrare); acest proces implică o colecție de tehnici statistice [119].

În vederea modelării adsorbției colorantului MB pe pănuși de porumb au fost aleși:

- factorii independenți, sau de intrare: cantitatea de adsorbant W ($1-2 \text{ g L}^{-1}$), temperatura T ($25-60^\circ\text{C}$) și concentrația inițială a soluției de colorant C_0 ($20-100 \text{ mg L}^{-1}$);
- factorii dependenți, sau de ieșire: cantitatea de colorant adsorbită per unitate de biosorbent q_e (mg g^{-1}), respectiv randamentul procesului de biosorbție R (%).

Parametrii de intrare se aleg pe baza unor experimente preliminare; astfel se stabilesc limitele de minim și de maxim ale acestora.

Detaliile nivelelor designului experimental și a factorilor de codare sunt prezentate în Tabelul 6.9. Rezultatele obținute au fost analizate folosind softul Minitab 15, determinând efectele principale ale factorilor, dar și efectul interacțiunilor dintre aceștia asupra răspunsului.

Pe baza factorilor de intrare se construiește o matrice care conține toate combinațiile posibile dintre cei 3 factori de intrare iar pe baza datelor experimentale obținute pentru aceste valori se construiește vectorul ieșire. Matricea corespunzătoare designului experimental, valorile de ieșire măsurate și prezise folosind softul Minitab 15 sunt prezentate în Tabelul 6.11.

Tabel 6.9 Factori și nivele utilizați pentru designul factorial 2^3

Factori, unități	Simbol	Nivel	
		Minim (-1)	Maxim (+1)
Cantitatea de adsorbant (g L^{-1})	A	1	2
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	B	25	60
Concentrația soluției (mg L^{-1})	C	20	100

Tabel 6.10 Matricea valorilor de intrare, valorile experimentale de ieșire și valorile prezise pentru q_e și R

Valoarea factorilor de intrare			q_e (mg g^{-1})	$q_{e \text{ pred}}$ (mg g^{-1})	R (%)	R_{pred} (%)
Cantitate de adsorbant (g L^{-1})	Temperatură ($^\circ\text{C}$)	Concentrația soluției (mg L^{-1})				
2	25	20	9.34	9.78	93.40	93.28
1	60	100	43.65	44.84	43.65	43.01
2	25	100	41.55	41.62	83.10	84.48
1	25	100	48.24	47.99	48.24	50.01
1	25	20	18.06	18.87	90.30	89.21
2	60	100	39.78	40.57	79.56	80.28
2	60	20	8.85	8.73	88.54	89.08
1	60	20	16.18	15.72	80.9	82.21

Pe baza matricii de intrare și a vectorului răspuns se construiește o „funcție răspuns” folosind regresia multiplă. Funcția răspuns este o funcție polinomială de forma:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_j X_j + \sum \beta_{ij} X_i \cdot X_j + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (6.1)$$

unde β_0 este coeficientul de regresie pentru ordonata la origine, β_i , sunt coeficienții de regresie pentru factorii primari, β_{ij} , β_{123} sunt coeficienții de regresie pentru interacțiunile apărute între factorii primari; X_i , X_j , X_1 , X_2 , X_3 sunt factorii independenți; Y este vectorul răspuns, sau factorul dependent. Acuratețea modelului de regresie este evaluată prin calcularea coeficientului de determinare, R^2 .

Stabilirea funcțiilor polinomiale de răspuns, a influenței factorilor principali și a interacțiunilor dintre aceștia asupra răspunsului

Folosind softul Minitab 15, primul pas a fost determinarea modelelor de regresie liniară care corelează răspunsul (q_e și R) cu factorii de intrare (A,B,C). În acest caz s-a ținut cont de influența tuturor interacțiunilor dintre factorii de intrare și anume A-B, A-C, B-C, respectiv A-B-C. Ecuațiile obținute sunt:

$$q_e(mg \cdot g^{-1}) = 2,134 - 9,97 \cdot A - 0,064B + 0,39C + 0,030AB + 0,013AC \quad (6.2)$$

$$- 0,001BC + 0,0005ABC$$

$$R(\%) = 11,7094 - 8,71A - 0,46B - 1,00C + 0,15AB + 0,43AC \quad (6.3)$$

$$+ 0,003BC - 0,001ABC$$

unde A, B, C sunt valorile codate pentru factorii de intrare: cantitate de adsorbant (A), temperatură(B), respectiv concentrație inițială a soluției de colorant (C).

Conform ecuației (6.2), cantitatea de adsorbant (A) are efectul cel mai mare asupra răspunsului q_e , urmată de concentrația inițială (C); influență extrem de redusă asupra q_e , aproape neglijabilă are interacțiunea dintre temperatura la care se desfășoară procesul (B) și concentrația inițială a soluției de colorant, precum și interacțiunea celor trei factori.

Conform ecuației (6.3) randamentul procesului (R) este puternic influențat de aceiași factori ca și cantitatea adsorbită: cantitatea de adsorbant (A) și concentrația inițială (C); de asemenea interacțiunile dintre temperatură (B) și concentrația inițială de colorant (C), respectiv interacțiunile dintre cei factori au un efect neglijabil.

Pentru a simplifica aceste ecuații polinomiale obținute anterior, factorii a căror influență s-a determinat a fi neglijabilă, au fost eliminați. Noile ecuații determinate sunt:

$$q_e(mg/g) = 25,11 - 1,27A - 0,15B + 0,33C + 0,060AB + 0,034AC \quad (6.4)$$

$$R(\%) = 10,954 - 5,53A - 0,28B - 0,87C + 0,080AB + 0,038AC \quad (6.5)$$

Factorii care influențează procesul de adsorbție, și interacțiunile acestora au fost evaluate statistic utilizând reprezentarea grafică factorială: efectul factorilor principali, efectul interacțiunilor, reprezentarea grafică a probabilităților normale, diagrama Pareto și reprezentarea grafică de suprafață.

Efectul factorilor principali și a interacțiunilor pentru fiecare parametru a fost analizat utilizând regresia liniară. Efectele estimate ale acestora asupra procesului de biosorbție a MB pe pănuși de porumb sunt prezentate în Tabelul 6.12.

Valorile pozitive ale coeficienților sunt corelate cu o creștere a răspunsului, când valoarea factorului de intrare crește, iar o valoare negativă a acestor coeficienți determină o scădere a răspunsului cu creșterea factorului de intrare [64].

Conform datelor prezentate în Tabelul 6.11 rezultă că:

- cantitatea de colorant adsorbită este influențată puternic, pozitiv, de creșterea concentrației inițiale de colorant (C);
- cantitatea de colorant adsorbită este influențată negativ de creșterea cantității de adsorbant (A) și a temperaturii (B);

- randamentul procesului este influențat puternic, pozitiv, de creșterea cantității de adsorbant (A);
- randamentul procesului este influențat puternic, negativ, de creșterea concentrației inițiale de colorant (C), dar și de creșterea temperaturii (B);
- interacțiunea dintre cantitatea de adsorbant (A) și creșterea concentrației inițiale are un efect puternic asupra cantității adsorbite și a eficienței procesului;
- valoarea negativă pentru efectul estimat al temperaturii (B) indică caracterul exoterm al procesului.

Tabel 6.11 Valoarea estimată a efectelor în procesul de biosorbție

Variable	Efecte estimate	
	Cantitate adsorbită (q_e)	Randament (R)
A	-6.65	20.38
B	-2.18	-5.60
C	30.20	-24.65
AB	1.053	1.40
AC	1.37	15.01

Identificarea efectelor reale ale factorilor asupra răspunsului (q_e , R) este realizată prin construirea graficului probabilităților normale (Figura 6.11). Punctele care sunt aproape de linia de fitare, reprezintă acei factori a căror influență nu are un efect semnificativ asupra variabilelor de răspuns. Pe de altă parte, punctele aflate la depărtare de linia de fitare au un efect important în procesul de adsorbție [64]. Așa cum se poate observa din Figura 6.11, capacitatea de adsorbție este influențată puternic negativ de creșterea cantității de adsorbant (A), respectiv puternic pozitiv de creșterea concentrației inițiale (C). Influența acestor factori asupra randamentului este opusă.

În Figura 6.12 sunt prezentate diagramele Pareto pentru capacitatea de adsorbție și randamentul procesului. Această diagramă prezintă importanța relativă a efectelor principale și a interacțiunilor dintre acestea asupra procesului de biosorbție. Linia verticală din diagramă specifică efectul cu cea mai mică influență asupra procesului de biosorbție, considerându-se un nivel de siguranță de 95%. Astfel, valorile care depășesc această linie corespund acestui interval de siguranță și reprezintă valorile semnificative cu influență asupra răspunsului. Rezultatele obținute folosind diagrama Pareto confirmă rezultatele obținute folosind analiza probabilităților normale.

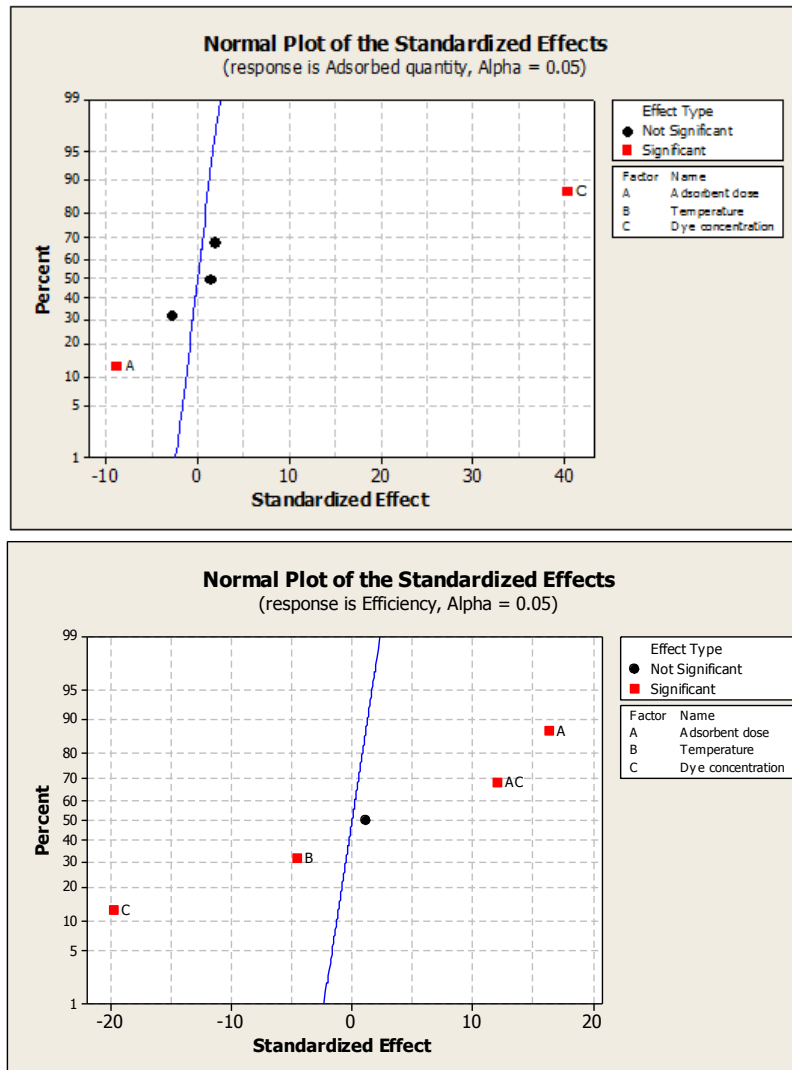


Figura 6.11 Reprezentarea grafică a probabilităților normale asupra adsorbției MB pe pănuși de porumb

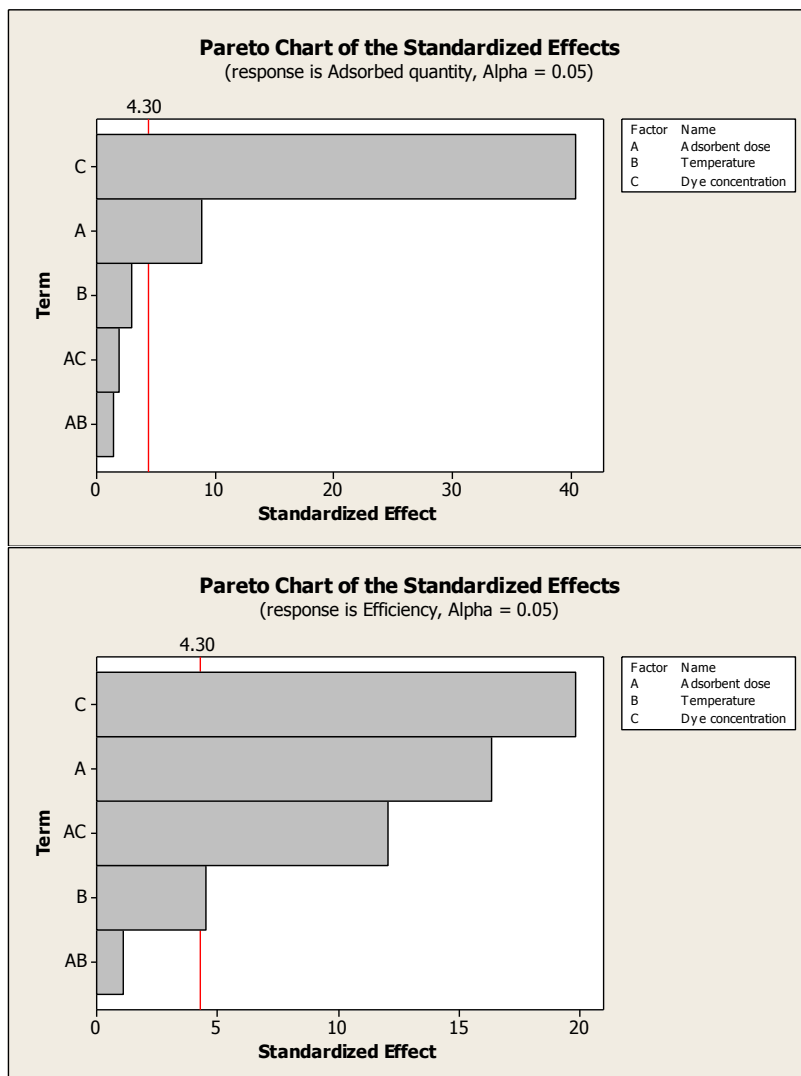


Figura 6.12 Diagramele Pareto pentru adsorbția MB pe pănuși de porumb

Reprezentarea grafică de suprafață utilizează un răspuns tridimensional (3D) și este reprezentarea grafică a ecuației de regresie. În Figura 6.13 sunt prezentate curbele de răspuns pentru cantitatea adsorbită q_e și randament R . Construirea acestora ia în considerare cei doi factori de intrare a căror variație are efectul cel mai pronunțat asupra răspunsului, iar al treilea factor se menține constant. În cazul biosorbției colorantului MB pe pănuși de porumb, factorii de intrare cu cel mai pronunțat efect sunt cantitatea de adsorbant, respectiv concentrația inițială a colorantului în soluție, iar factorul temperatură este menținut constant la 25°C. Acest grafic furnizează informații privind relațiile dintre cei doi factori și pot fi de ajutor în a înțelege efectele factorilor principali și a interacțiunilor dintre aceștia [64]. Se poate observa din grafice că prin creșterea cantității de adsorbant se produce o scădere a cantității de colorant adsorbită, dar o creștere a randamentului de adsorbție. Pe de

altă parte, creșterea concentrației inițiale produce o creștere a cantității adsorbite, dar o scădere a randamentului.

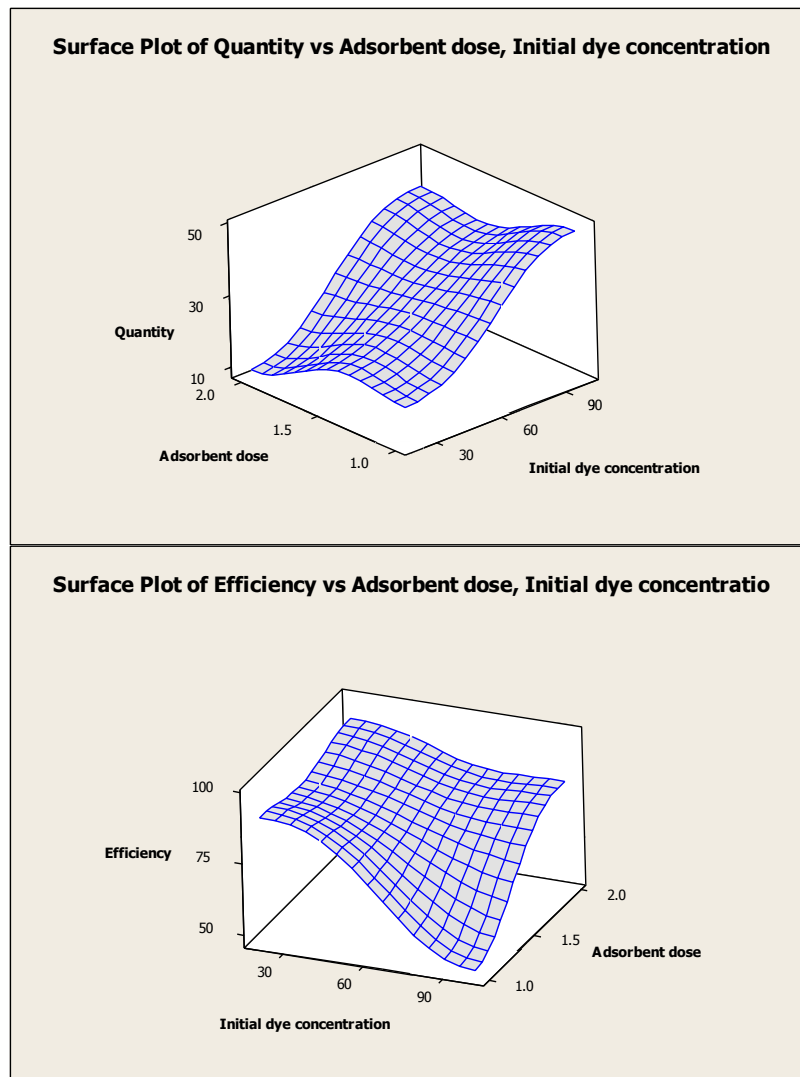


Figura 6.13 Graficele de suprafață pentru cantitatea adsorbită și randament

Pentru a garanta estimarea factorilor importanți care afectează adsorbția, se utilizează analiza de variație ANOVA. Deoarece factorii utilizați în acest studiu prezintă două nivele (minim și maxim), efectele principale și efectele interacțiunilor vor prezenta un grad de libertate.

Valoarea P este definită ca fiind cel mai scăzut nivel de semnificație care duce la respingerea ipotezei de nul. Efectele factorilor principali și a interacțiunilor dintre aceștia prezintă semnificație statistică când valoarea lui P este mai mică de 0.05. Modelele precise folosind regresia liniară prezintă un coeficient de corelare R^2 de 99.59% pentru cantitatea adsorbită, q_e , și 99.15% pentru randamentul procesului de

adsorbție R. Putem astfel afirma că modelele statistice propuse prezintă o bună corelare față de datele experimentale.

În Tabelul 6.12 și Tabelul 6.13 sunt prezentate analizele de variație utilizate pentru estimarea factorilor. Rezultatele obținute confirmă influența scăzută a interacțiunilor dintre factori asupra capacității de adsorbție, când probabilitatea $P > 0.05$ determinând un nivel de încredere mai mic de 95% [64]. Acest fapt vine să confirme rezultatele obținute folosind reprezentarea grafică a probabilităților normale sau diagrama Pareto.

Tabelul 6.12 Analiza de variație pentru cantitatea de colorant MB adsorbită

Sursă	SS	DF	MS	F-value	Prob>F
Efecte Principale	1921.82	3	640.605	570.54	0.002
Efectul interacțiilor de ordinul 2	5.98	2	2.992	2.66	0.273
Erori reziduale	2.25	2	1.123		
Total	1930.04	7			
S = 1.05963 PRESS = 35.93 R-Sq = 99.88% R-Sq(pred) = 98.14% R-Sq(adj) = 99.59%					

Tabelul 6.13 Analiza de variație pentru randamentul adsorbției colorantului MB

Sursă	SS	DF	MS	F-value	Prob>F
Efecte Principale	2108.15	3	702.716	225.97	0.004
Efectul interacțiilor de ordinul 2	454.36	2	227.178	73.05	0.014
Erori reziduale	6.22	2	3.110		
Total	2568.72	7			
S = 1.76347 PRESS = 99.514 R-Sq = 99.76% R-Sq(pred) = 96.13% R-Sq(adj) = 99.15%					

6.5. Concluzii

S-a demonstrat posibilitatea utilizării unui biosorbant, pănușii de porumb, pentru eliminarea cu randamente foarte bune, comparabile cu cele ale cărbunelui activ a colorantului Methylene blue din soluții apoase.

S-a investigat influența cantității de biosorbant, a temperaturii, a concentrației inițiale și a timpului de contact asupra capacității de adsorbție.

S-a demonstrat că prin creșterea cantității de biosorbant are loc creșterea randamentului și respectiv scăderea cantității de MB adsorbite per unitate de adsorbant.

S-a stabilit efectul favorabil al creșterii concentrației inițiale a soluției de colorant asupra cantității adsorbite. Pe domeniile investigate, capacitățile de adsorbție și randamentele de proces au fost foarte bune cu valori ale randamentului de aproximativ 90% pe tot domeniul de concentrație. Timpul de stabilire a echilibrului a fost 80 minute.

Procesul studiat este exoterm, creșterea temperaturii având un impact negativ asupra adsorbției. Acest fapt este avantajos atât din punct de vedere economic cât și din punct de vedere al impactului asupra mediului înconjurător, procesul desfășurându-se la temperatura ambientală.

Din punct de vedere cinetic procesul este descris de ecuația de pseudo-ordin II, când valorile obținute pentru cantitățile adsorbite la echilibru sunt aproape egale

cu cele obținute din calcul matematic, iar valorile coeficienților de corelare R^2 sunt aproape unitari.

Procesul la echilibru este descris de izoterma Sips, cu o valoare a coeficientului de corelare aproape unitară. Având în vedere valoarea coeficientului $n > 1$ și valorile apropiate ale coeficienților de corelare ai izotermelor Langmuir și Sips se poate afirma că, deși suprafața biopolimerului studiat nu este uniformă, adsorbția colorantului MB are loc în monostrat și acesta prezintă un număr finit de centri de adsorbție.

Datele termodinamice confirmă natura spontană a procesului, cu existența unei dezordini crescute la interfața solid-soluție în timpul adsorbției colorantului MB pe pănuși de porumb.

S-a demonstrat avantajul utilizării analizei factoriale în studiul proceselor de adsorbție.

Analiza factorială a procesului a confirmat datele obținute prin experimente clasice, valorile obținute fiind foarte apropiate. Acestea reduc mult nivelul de muncă, materiale consumate, energie, timp, etc. Această metodă este de recomandat unui grup care are experiența proceselor de adsorbție realizate în mod obișnuit, astfel încât acesta să poată alege factorii și nivelele care influențează procesul cu un număr minim de încercări. De asemenea acest proces poate fi aplicat cu succes în momentul în care se cunoaște comportamentul la adsorbție a unei anumite clase de coloranți, atunci când procesul este aplicat pentru îndepărtarea unui colorant nou din aceeași clasă.

Disponibilitatea pe o arie geografică mare, cantitatea mare de deșeu de pănuși de porumb generată anual, prețul de achiziție, prelucrare și depozitare scăzut, la care se adaugă randamentele foarte bune obținute la temperatură ambientală și pH-ul soluției de colorant, recomandă utilizarea acestor biopolimeri pentru adsorbția coloranților cationici din ape reziduale.

7. Utilizarea nanopudrelor magnetice în tratarea apelor reziduale colorate

Anterior s-a demonstrat posibilitatea eliminării, cu randamente foarte bune, a unor coloranți din soluții apoase folosind ca adsorbant un copolimer funcționalizat respectiv un deșeu agricol ușor accesibil, pănușii de porumb.

Chiar dacă eficiența celor doi adsorbant este foarte bună, utilizarea lor pe scară largă prezintă numeroase dezavantaje legate în special de separarea fazelor la care se adaugă problemele legate de reutilizarea în mai multe cicluri adsorbție-desorbție, precum și dificultăți privind neutralizarea/îndepărtarea deșeurii reprezentat de adsorbantul uzat.

Nanoparticulele cu proprietăți magnetice au atras atenția cercetătorilor în soluționarea problemelor de mediu, datorită numeroaselor avantaje pe care le prezintă, cum sunt: separarea ușoară cu ajutorul unui magnet a fazelor, posibilitatea de regenerare și reutilizare în mai multe cicluri adsorbție-desorbție, stabilitate chimică, costuri reduse, iar adsorbantul uzat se poate valorifica fără probleme, de exemplu prin înglobarea în matrici vitroase.

În cadrul acestui studiu s-a urmărit investigarea unei noi nanopudre cu proprietăți magnetice pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale. Această pudră a fost sintetizată printr-o metodă nouă, neprezentată în literatură de specialitate și anume metoda combustiei. Pudra a fost obținută în cadrul Facultății de Chimie și Ingineria Mediului, Universitatea Politehnică din Timisoara, în cadrul grupului condus de Robert Ianoș. Această metodă presupune obținerea directă a magnetitei acoperită cu resturi organice rezultate din combustia glucozei, utilizată ca și combustibil. Schema instalației de obținere este simplă, procesul este ușor, rapid și decurge cu randamente mari.

Pentru a evidenția avantajele utilizării magnetitei ca și adsorbant, comparativ cu alte clase de adsorbant, o parte importantă a acestui studiu o reprezintă studiile de desorbție și reutilizare ale nanopudrei. Aceste studii sunt foarte importante în vederea reducerii costurilor de proces și posibilității de a-l aplica la scară largă.

De asemenea, având în vedere caracterul amfoter al magnetitei cu o valoare a $pH_{pZC}=7.9$, acest studiu a demonstrat posibilitatea utilizării aceluiași adsorbant în eliminarea a două clase diferite de coloranți și anume:

- coloranți cationici, utilizând ca și colorant test MB;
- coloranți anionici, utilizând ca și colorant test CR.

Realizarea acestui studiu a presupus următoarele etape:

- Caracterizarea substratului folosit.
- Determinarea experimentală a condițiilor optime de lucru.
- Prelucrarea datelor experimentale; alegerea izotermei care descrie cel mai bine procesul.

Determinarea condițiilor optime de lucru și a izotermelor de echilibru, s-a făcut urmărit principalii factori care influențează procesul de adsorbție: pH-ul inițial al soluției, cantitatea de adsorbant (W), temperatura (T), concentrația inițială (C_0), timpul necesar atingerii echilibrului (t).

Procesul a constat în determinarea cantității de colorant adsorbită pe pudră pe parcursul procesului și la echilibru (q_t , q_e) și a cantității de colorant rămasă în soluție la finalul procesului (C_e).

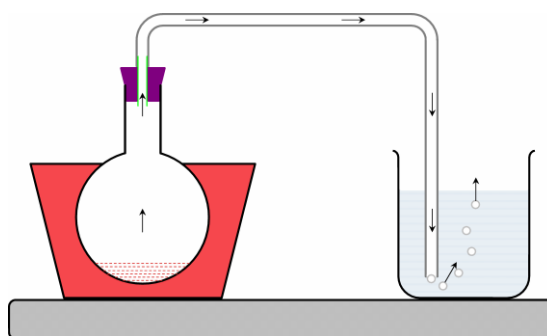
- Volumul soluției de colorant utilizată pentru studii a fost de 50 mL. Soluții stoc de 1000 mg L^{-1} au fost preparate pentru cei doi coloranți prin dizolvare în apă distilată, urmând ca soluțiile de concentrație dorită să fie obținute prin diluare.
- Valoarea pH-ului a fost variată folosind soluții de NaOH (1M), pentru soluții bazice, respectiv HCl (1M), pentru soluții acide. Valoarea pH-ului nu a fost urmărită/controlată pe parcursul procesului de adsorbție sau la finalul acestuia.
- Soluția de colorant și adsorbantul au fost introduse în pahare Erlenmeyer de 100 mL cu dop, și supuse agitării folosind un shaker termostatat. Pe toată durata experimentelor, viteza de agitare s-a păstrat constantă la 200 rpm.
- Cantitatea de adsorbant utilizată a variat între 0.5 și 2 g L^{-1} pentru MB, respectiv 0.5 și 3 g L^{-1} pentru CR.
- Temperaturile de lucru au fost: 25 , 45 și 60°C .
- Concentrațiile inițiale de colorant au variat între 20 și 100 mg L^{-1} pentru determinarea influenței concentrației și izotermelor de echilibru pentru colorantului MB; respectiv 20 și 200 mg L^{-1} pentru colorantul CR.
- După atingerea echilibrului probele au fost separate cu ajutorul unui magnet.

7.1. Obținerea și caracterizarea adsorbantului

Nanopudra de oxid de fier (MNP) s-a obținut folosind metoda combustiei în lipsa aerului, pornind de la o soluție apoasă de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și zaharoză (D-(+)- $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) ca și combustibil, în raport stoechiometric [207]. Soluția apoasă a fost încălzită la 400°C în absența aerului, utilizând un balon cu fund rotund. După evaporarea apei, reacția de combustie începe, cu degajarea unei cantități mari de gaze care sunt barbotate într-un pahar Berzelius cu apă. Produsul de reacție a fost mărunțit folosind un mojar ceramic, spălat în repetate rânduri cu apă pentru îndepărtarea resturilor anorganice (cărbune) și uscat în etuvă la 80°C . Reacția de combustie este prezentată în Schema 7.1, iar instalația utilizată este prezentată în Schema



Schema 7.1 Reacția de obținere a oxidului de fier



Schema 7.2 Instalația utilizată pentru obținerea pudrei de oxid de fier

Pudra a fost caracterizată din punct de vedere al:

- compoziției fazelor (XRD și XPS) ;
- suprafeței (BET, BJH);
- proprietăților magnetice;
- structurii (FTIR);
- conținutului de carbon.

Spectrul FTIR a fost realizat utilizând un spectrofotometru Shimadzu Prestige-21, pe domeniul $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, în pastile de KBr și la o rezoluție de 4 cm^{-1} . Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului au fost efectuate folosind aparatul Micromeritics ASAP 2020 la 77K , după o degazare prealabilă la 100°C sub vacuum timp de 24 ore. Suprafața specifică a fost calculată utilizând metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET), iar distribuția porilor s-a urmărit utilizând metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH) din curba de adsorbție. Conținutul în carbon a fost realizat utilizând Elemental Analyzer EA 1108, conform procedurii test standard ASTM D 5373-08.

În Figura 7.1 sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului. Așa cum se poate observa, izotermele pentru MNP sunt de tipul II cu o curbă de histereză de tip H3, conform clasificării IUPAC. Acest rezultat este în acord cu distribuția porilor prezentată în Figura 7.2.

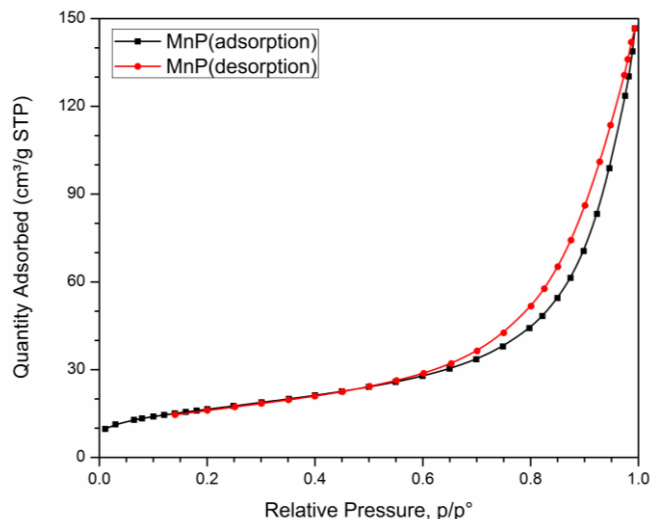


Figura 7.1 Izotermele de adsorbție-desorbție ale N_2 pentru MNP

Analiza BJH demonstrează prezența majoritară a mezoporiilor cu un diametru mediu de 14.23 nm și un volum cumulativ de $0.23\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Suprafața specific BET a MNP este de $59.58\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Cu toate acestea, în distribuția porilor poate fi observată și prezența unor macropori, ceea ce este în acord cu izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 .

Spectrul FT-IT al MNP este prezentat în Figura 7.3. Acesta prezintă o bandă intensă la 580.6 cm^{-1} , atribuită vibrației Fe-O în Fe_3O_4 [208-210] ceea ce confirmă prezența magnetitei. Banda prezentă la 3412.7 cm^{-1} este atribuită vibrației de întindere O-H. Poate fi observată și o bandă de intensitate medie la 1678.1 cm^{-1} atribuită vibrației de întindere a grupării C=O, iar banda situată la 1413.8 cm^{-1} poate fi asociată cu vibrația de deformare C-H [211]. Prezența benzilor din domeniul 1400-

3500 cm^{-1} certifică existența unor grupări reziduale organice rezultate în urma reacției de combustie. Aceste rezultate sunt în acord cu cele obținute din analiza elementară, prin care s-a stabilit un conținut de carbon în probă de 8.85%.

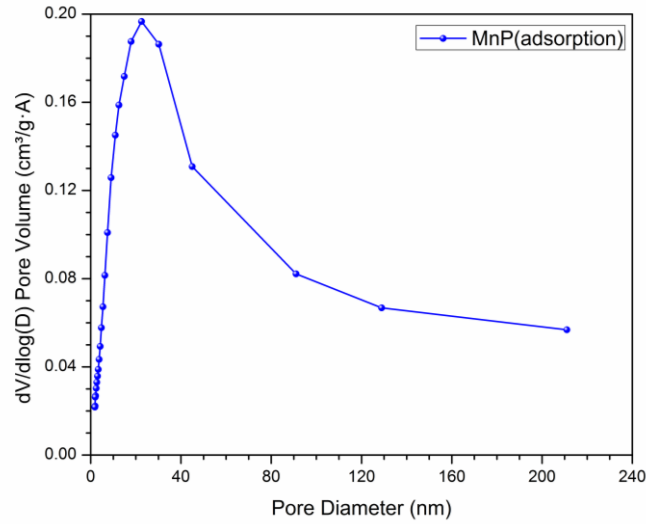


Figura 7.2 Distribuția porilor pentru MNP

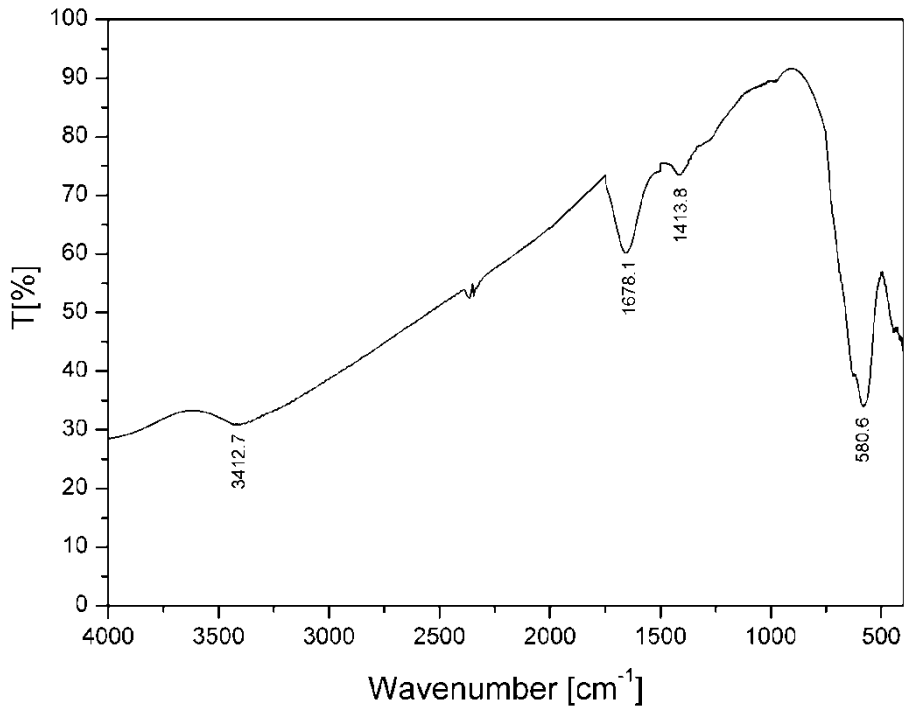


Figura 7.3 Spectrul FTIR al MNP

Principalele caracteristici ale adsorbantului magnetic obținut prin metoda combustiei sunt prezentate în Tabelul 7.1.

Tabelul 7.1 Caracterizarea adsorbantului MNP

Compoziția de faze XRD	Suprafața specifică BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumul porilor ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diametrul mediu al porilor (nm)	Conținutul în carbon (%)
Fe_3O_4	59.58	0.23	14.23	8.85

Stabilitatea pudrei magnetice în soluții apoase cu diverse valori ale pH-ului a fost verificată prin măsurarea cantității de fier eliberată în soluție. În acest sens, 2 g L^{-1} de MNP a fost dispersată în 25 mL soluție apoasă cu valori ale pH-ului cuprinse între 3 și 7. Amestecul a fost supus agitării la 200 rpm timp de 2 h la 25°C . Concentrația ionilor de fier din supernatant a fost determinată prin spectroscopie de absorbție atomică, utilizând aparatul Varian SpectrAA 110. Concentrația ionilor de fier este practic constantă și neglijabilă la valori ale pH-ului mai mari decât 6, și crește semnificativ cu scăderea valorii pH-ului. Dependența dintre concentrația de ioni de fier eliberată în soluție și pH-ul soluției este prezentată în Figura 7.4. Se consideră astfel ca și domeniu de stabilitate al pudrei magnetice, domeniul de pH mai mare decât 6.

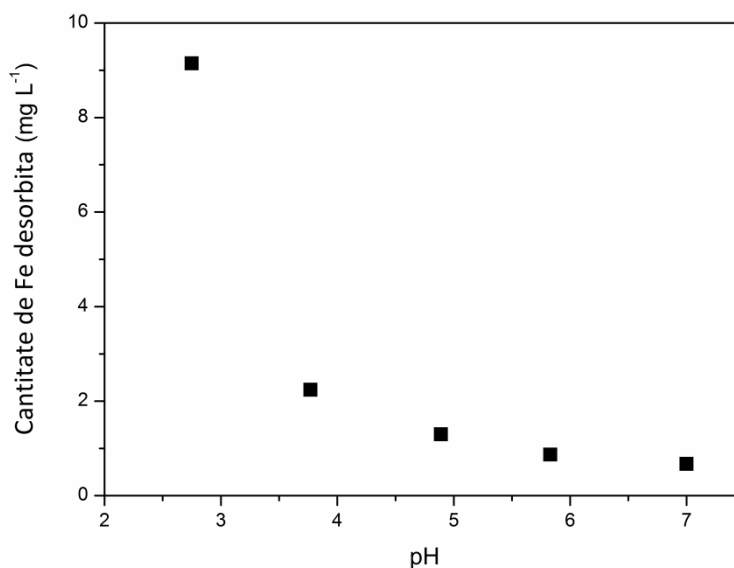


Figura 7.4 Concentrația ionilor de Fe eliberată în soluție din MNP ca funcție de valoarea pH-ului

7.2. Stabilirea influenței parametrilor asupra procesului de adsorbție pentru colorantul Methylene Blue

Influența pH-ului soluției inițiale de colorant

Valoarea pH-ului inițial al soluției de colorant este unul dintre cei mai importanți factori în procesele de adsorbție. Valoarea acestuia afectează în mod

semnificativ atât proprietățile chimice ale moleculelor de colorant cât și ale adsorbantului [36,153,161,212,213]. Conform rezultatelor obținute în investigațiile privind stabilitatea adsorbantului magnetic, valoarea minimă de studiu pentru pH a fost aleasă 6.

Astfel, efectul pH-ului soluției inițiale de colorant MB a fost studiat în intervalul $6 \div 11$ (Figura 7.5); condiții de lucru: timp de contact 4 h, concentrație inițială 20 mg L^{-1} , cantitate adsorbant 1 g L^{-1} , temperatură 25°C [214,215].

Așa cum se poate observa din Figura 7.5, cantitatea de colorant adsorbită este puternic dependentă de valoarea pH-ului, lucru datorat caracterului amfoter al magnetitei (Schema 7.3). Din datele de literatură [216,217], valoarea pH-ului izoelectric pH_{PZC} pentru magnetită este de 7.9. Când valoarea pH-ului este mai mică decât valoarea pH_{PZC} , suprafața adsorbantului este încărcată pozitiv ca urmare a protonării, favorizând adsorbția speciilor anionice prin forțe electrostatice. De asemenea, când valoarea pH-ului este mai mare decât valoarea pH_{PZC} , suprafața adsorbantului este încărcată negativ ca urmare a deprotonării, favorizând adsorbția speciilor cationice prin forțe electrostatice.

MB este un colorant cationic, care în soluții bazice ionizează ușor, devenind un cation solubil. Acest fapt explică creșterea valorii capacității de adsorbție la valori crescute de pH pentru MB, procesul de adsorbție fiind guvernat de forțe electrostatice (Schema 7.4) [218]. Pentru studiile următoare s-a considerat pH-ul 11, ca valoare optimă a pH-ului soluției de colorant MB.

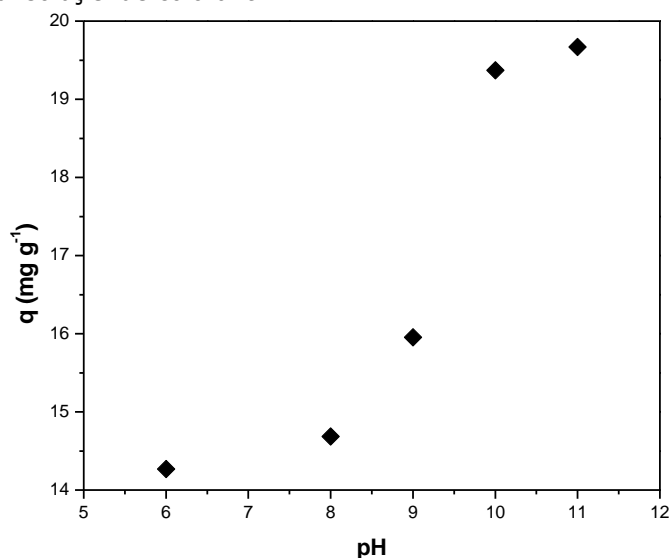
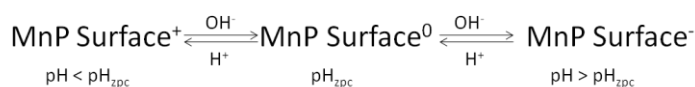
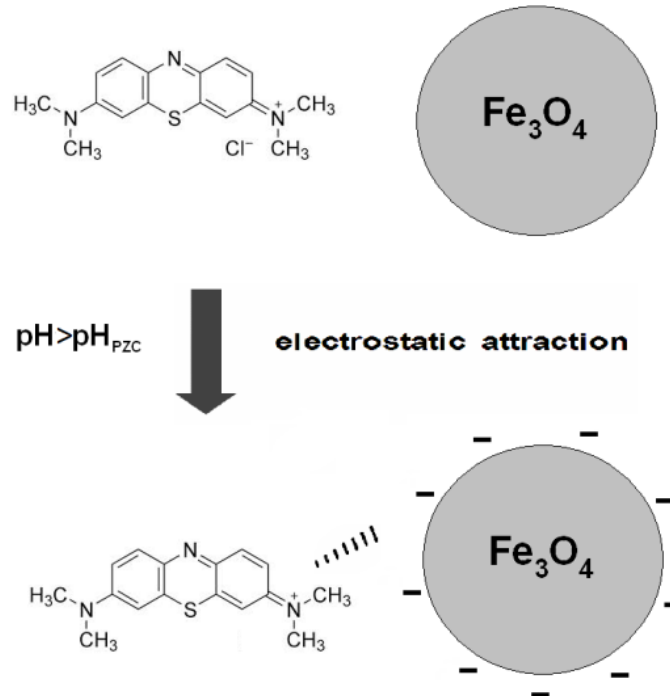


Figura 7.5 Efectul pH-ului asupra adsorbției MB pe nanopudra magnetică, MNP.



Schema 7.3 Efectul pH-ului asupra suprafeței MNP



Schema 7.4 Atracția electrostatică dintre colorantul MB și MNP.

Influența cantității de adsorbant

Așa cum am precizat și în capitolele anterioare, cantitatea de adsorbant folosită influențează atât capacitatea de adsorbție a adsorbantului cât și randamentul procesului.

Pentru studiul influenței cantității de nanoparticule magnetice în adsorbția colorantului MB, s-a utilizat între 0.5 g L⁻¹ și 2 g L⁻¹ MNP. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 7.6.

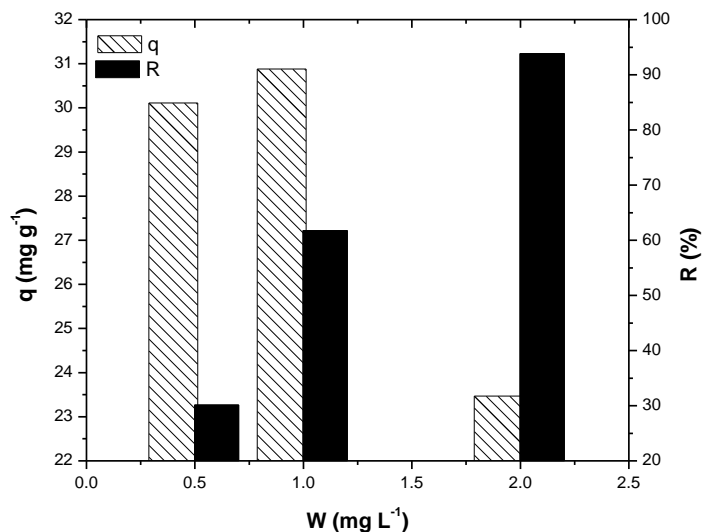


Figura 7.6 Efectul cantității de MNP asupra adsorbției colorantului MB: timp de contact 4 h, concentrație inițială de MB 50 mg L⁻¹, pH 11, temperatură 25°C

După cum se poate observa, eficiența de îndepărtare crește cu creșterea cantității de pudră utilizată, fapt datorat creșterii numărului de centre active disponibile pe suprafața adsorbantului. De asemenea, deși randamentul crește cu creșterea cantității de adsorbant (Figura 7.6), cantitatea adsorbită pe gram de pudră scade cu creșterea cantității de MNP. Acest fapt se datorează scăderii raportului colorant/ cantitate adsorbant. Pentru studiile următoare s-a ales cantitatea de 2 g L⁻¹ adsorbant MNP.

Efectul temperaturii și a timpului de contact asupra adsorbției

Influența temperaturii asupra procesului de adsorbție a fost urmărită la 25, 45 și 60°C. Procesul a fost urmărit în timp, studiindu-se și influența timpului de contact asupra adsorbției MB (Figura 7.7) la cele trei temperaturi. Condiții de lucru: concentrația inițială 50 mg L⁻¹, cantitatea de adsorbant 2 g L⁻¹, pH 11.

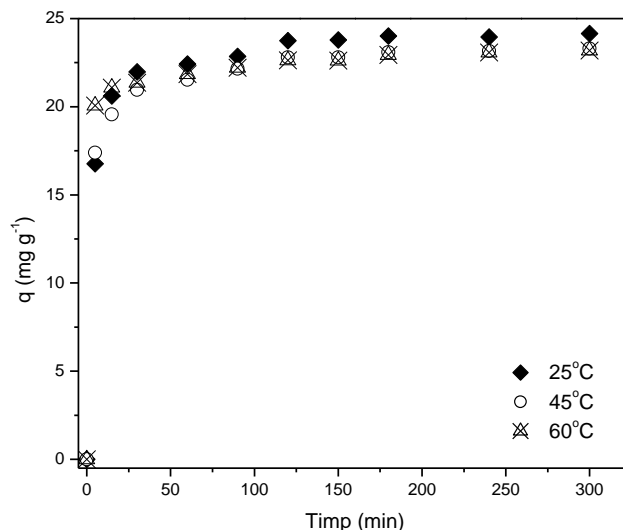


Figura 7.7 Efectul temperaturii și a timpului de contact asupra adsorbției MB

Urmărind procesul de adsorbție în timp se observă două etape: una rapidă în prima parte a procesului și o etapă mai lentă, când sistemul se apropie de echilibru: în primele 30 de minute aproximativ 80% din cantitatea de MB este rapid adsorbită. După 120 de minute randamentul procesului este de peste 90% pentru domeniul de temperaturi studiat. Așa cum am mai precizat, la începutul adsorbției, îndepărtarea coloranților este rapidă, datorită disponibilității ridicate de centri activi vacanți pe suprafața adsorbantului, care sunt ocupați treptat în timp, ca urmare a procesului de sorbție.

Din Figura 7.7 se poate observa că, creșterea temperaturii are un efect ușor negativ asupra adsorbției colorantului MB, sugerând că adsorbția MB pe MNP este un proces exoterm. Un alt efect al creșterii temperaturii este scăderea timpului de atingere a echilibrului. Temperatura optimă pentru realizarea procesului de adsorbție a fost aleasă ca fiind 25°C pentru MB.

Cu cât timpul de contact necesar atingerii echilibrului de adsorbție este mai scurt, cu atât costul operațional va scădea pentru sistemele de adsorbție reale [218]. De asemenea, tot din punct de vedere economic, se urmărește desfășurarea procesului cu costuri energetice cât mai scăzute; de aceea o temperatură cât mai apropiată de cea ambientală este de dorit.

Influența concentrației inițiale

Influența concentrației inițiale a soluției de colorant MB asupra capacității de adsorbție a pudrei magnetice a fost studiată pe intervalul de concentrații 20 – 100 mg L⁻¹. Condiții de lucru: cantitatea de adsorbant 2 g L⁻¹, pH 11, temperatura 25°C.

Așa cum se poate observa din Figura 7.8, capacitatea de adsorbție crește cu creșterea concentrației inițiale, fapt ce se datorează creșterii numărului de grupări ionice odată cu concentrația, ce are ca efect creșterea numărului de interacții între grupările ionice ale colorantului și ale sorbentului.

Din Figura 7.8 se poate observa că dacă pe domeniul de concentrații 20 – 50 mg L⁻¹ capacitatea de adsorbție crește semnificativ, prin creșterea concentrației de la 50 la 100 mg L⁻¹, valoarea acesteia crește foarte puțin.

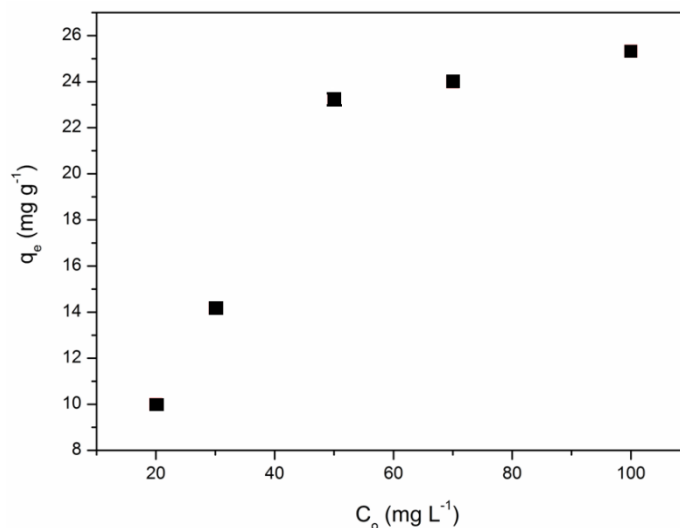


Figura 7.8 Influența concentrației inițiale asupra adsorbției colorantului MB pe pudra magnetică, MNP

La concentrații scăzute, toate moleculele colorantului interacționează cu centrele active de pe suprafața adsorbantului facilitând randamente mari de sorbție, însă cu creșterea concentrației are loc saturarea suprafeței adsorbantului. În Tabelul 7.2 sunt prezentate valorile cantității de colorant adsorbite la echilibru și randamentul procesului în funcție de concentrația inițială a soluției de MB.

Tabel 7.2 Influența concentrației inițiale asupra adsorbției colorantului cationic MB

Colorant	C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R (%)
MB	20	9.99	99.95
	30	14.12	94.18
	50	23.23	92.93
	70	23.99	68.53
	100	25.32	50.64

7.3. Prelucrarea datelor experimentale obținute pentru adsorbția colorantului Methylene Blue

Studiul cinetic al adsorbției colorantului MB folosind pudra magnetică MNP

Studiul cinetic al adsorbției colorantului MB folosind MNP s-a realizat prin prelucrarea rezultatelor experimentale folosind patru modele cinetice: pseudo-ordin I, pseudo-ordin II, Elovich și difuzia între particule. Aceste ecuații au fost detaliate în Capitolul 3. Studiul cinetic s-a realizat pentru cele trei temperaturi de lucru: 25, 45 și 60°C. S-a utilizat forma liniară a ecuațiilor. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare R^2 , au fost determinați folosind regresia liniară.

Studiile cinetice au fost efectuate în următoarele condiții:

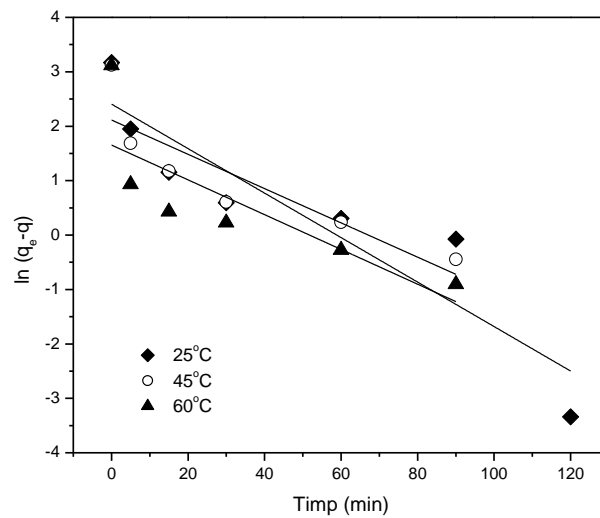
- pH 11, concentrația inițială 50 mg L⁻¹, cantitate de adsorbant 2 g L⁻¹.

În Tabelul 7.3 sunt prezentate datele experimentale obținute în studiul influenței temperaturii, date care au fost folosite pentru studiul cinetic.

Tabelul 7.3 Valori experimentale ale cantității de MB adsorbită pe MNP funcție de timp și temperatură

Timp (min)	Cantitatea adsorbită q_t (mg g ⁻¹)		
	Temperatura (°C)		
	25	40	60
0	0	0	0
5	16.76	17.39	20.07
15	20.61	19.56	21.08
30	21.97	20.97	21.36
60	22.43	21.53	21.85
90	22.86	22.16	22.21
120	23.75	22.80	22.63
150	23.79	22.80	22.61

Reprezentarea grafică a celor patru modele cinetice investigate la cele trei temperaturi este prezentată în Figurile 7.9.-7.12. Valorile constantelor de viteză și a parametrilor cinetici sunt prezentate în Tabelul 7.4. Analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor din ecuațiile ce descriu modelele teoretice, s-a efectuat cu programul expert ORIGIN versiunea 6.1.

**Figura 7.9** Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului MB pe MNP: ecuația de pseudo-ordin I

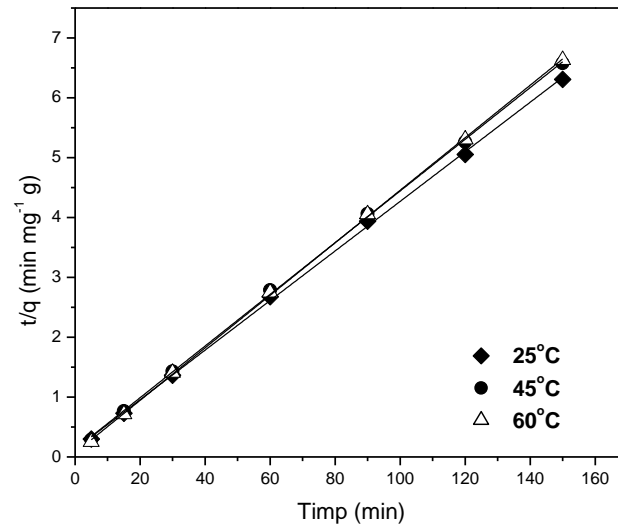


Figura 7.10 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului MB pe MNP: ecuația de pseudo-ordin II

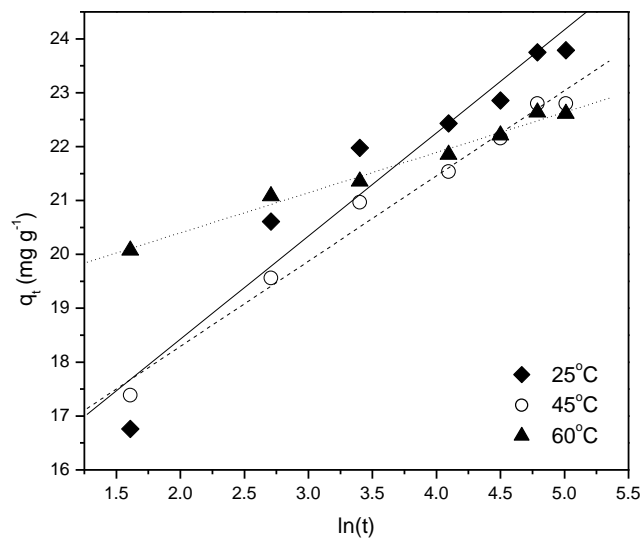


Figura 7.11 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului MB pe MNP: ecuația Elovich

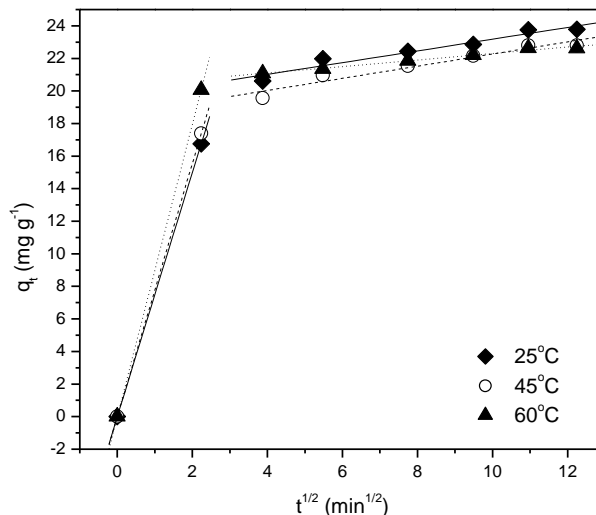


Figura 7.12 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului MB pe MNP: modelul difuziei între particule

Tabelul 7.4 Parametrii cinetici ai adsorbției MB folosind pudra magnetică, MNP

Ecuția cinetică	Parametri		Temperatura (°C)		
			25	45	60
Pseudo-ordin I	k_1	(min^{-1})	0.04087	0.03149	0.03195
	$q_{e(\text{calc})}$	(mg g^{-1})	11.0882	8.2782	5.224296
	R^2		0.8223	0.72783	0.5678
Pseudo-ordin II	k_2	($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.01330	0.01468	0.02806
	$q_{e(\text{calc})}$	(mg g^{-1})	24.15	23.16	22.79
	$q_{e(\text{exp})}$	(mg g^{-1})	23.79	22.80	22.61
	h	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	7.7586	7.8778	14.5794
	R^2		0.9994	0.9996	0.9998
Modelul Elovich	a	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	2.63E+12	3,87 E+10	9,8E+5
	β	(g mg^{-1})	0.5222	0.6326	1.3415
	R^2		0.96372	0.99132	0.99295
Modelul difuziei între particule	$k_{D(I)}$	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	7.49591	7.7754	8.9760
	$C_{(I)}$		0	0	0
	$R^2_{(I)}$		1	1	1
	$k_{D(II)}$	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	0.3603	0.3744	0.1989
	$C_{(II)}$		19.5782	18.5295	20.3071
$R^2_{(II)}$		0.9698	0.9692	0.9902	

În cazul colorantului cationic MB, la aplicarea regresiei liniare generată de modelul difuziei între particule se pot observa două domenii de regresie liniară (Figura 7.12), ceea ce confirmă că procesul de adsorbție are loc în mai multe etape:

- prima etapă reprezintă etapa de difuzie rapidă a colorantului pe suprafața externă a adsorbantului (prima parte a procesului);
- a doua etapă liniară reprezintă adsorbția graduală datorată difuziei între particule [146,219].

Conform rezultatelor prezentate în Tabelul 7.4, se poate afirma că cinetica procesului de adsorbție a colorantului MB este descrisă de ecuația de pseudo-ordin II. În acest caz valorile experimentale pentru q_e sunt foarte apropiate de cele obținute folosind modelul cinetic, iar valorile coeficienților de corelație pentru toate cele trei temperaturi sunt aproape unitare. Creșterea valorii constantei k_2 confirmă scăderea timpului necesar atingerii echilibrului odată cu creșterea temperaturii. Rezultate similare s-au obținut în literatura de specialitate folosind drept adsorbant: nanotuburi de carbon încărcate cu magnetită [160] sau nanocompozite Fe_3O_4 @grafenă [154].

Studiul izotermelor de echilibru

Pentru evaluarea procesului de adsorbție în cazul colorantului cationic MB, folosind nanopudra magnetică MNP, datele experimentale au fost analizate utilizând 6 izoterme de echilibru:

- 3 izoterme cu 2 parametri (Langmuir, Freundlich, Temkin);
- 3 izoterme cu 3 parametri (Redlich-Peterson, Toth, Sips).

Așa cum s-a precizat în Capitolul 3, primul pas în stabilirea izotermelor de echilibru îl reprezintă evaluarea cantității de colorant adsorbită la echilibru q_e ($mg\ g^{-1}$) și a concentrației de colorant din soluție la echilibru (cantitatea neadsorbită) C_e ($mg\ L^{-1}$).

Studiul a fost făcut ținând cont de condițiile optime stabilite anterior și anume: cantitate de adsorbant $2g\ L^{-1}$, temperatura $25^\circ C$, pH 11.

Având în vedere că timpul necesar atingerii echilibrului crește cu creșterea concentrației, s-a stabilit că timpul de contact între soluția de colorant și adsorbant este de 240 minute. Domeniul pentru concentrația inițială de colorant luat în studiu este de $20-100\ mg\ L^{-1}$.

În Tabelul 7.5 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute. Analiza grafică a datelor experimentale este prezentată în Figura 7.13 și Figura 7.14. Pentru studiu au fost folosite formele neliniarizate ale ecuațiilor celor șase izoterme. Analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor din ecuațiile ce descriu modelele teoretice, s-a efectuat cu programul expert ORIGIN versiunea 6.1.

Parametrii izotermelor de adsorbție studiate și rezultatele analizei statistice a datelor obținute sunt prezentate în Tabelul 7.6.

Tabelul 7.5 Valori experimentale ale cantității adsorbite la echilibru (q_e), respectiv ale concentrației la echilibru (C_e), pentru adsorbția colorantului MB pe MNP

Concentrație inițială	Concentrația soluției la echilibru	Cantitatea adsorbită la echilibru
C_0 ($mg\ L^{-1}$)	C_e ($mg\ L^{-1}$)	q_e ($mg\ g^{-1}$)
20	0.010718	9.994641
30	1.747053	14.12647
50	3.536977	23.23151
70	22.02572	23.98714
100	49.35691	25.32154

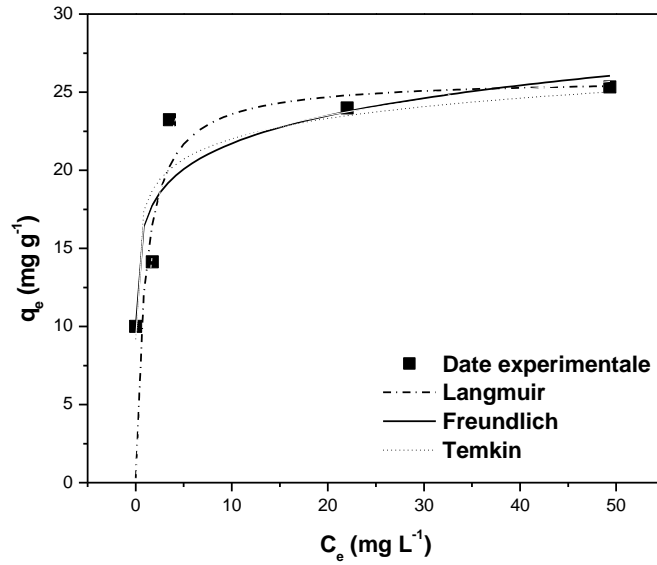


Figura 7.13 Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu 2 parametri pentru adsorbția colorantului MB pe nanopudra magnetică, MNP

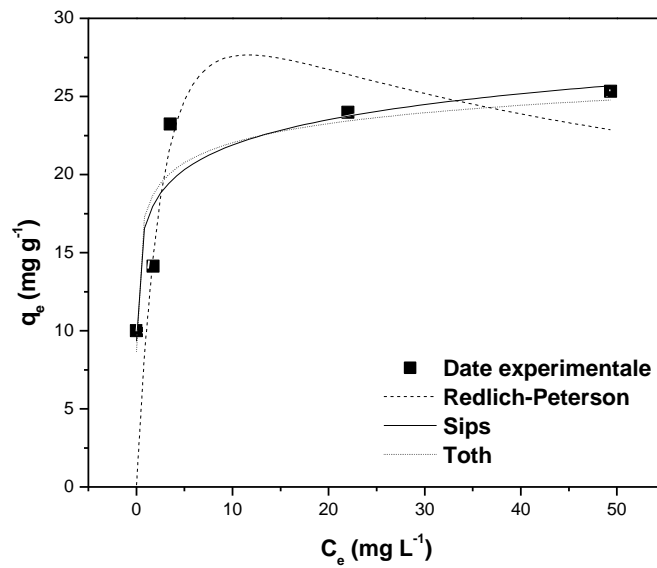


Figura 7.14 Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu 3 parametri pentru adsorbția colorantului MB pe nanopudra magnetică, MNP

Tabelul 7.6 Parametrii izotermelor de echilibru pentru adsorbția colorantului MB pe nanopudra magnetică MNP

Izoterma	Parametri și de coeficienții corelare	Valori MB
Langmuir	R^2	0.9987
	K_L	1.39
	q_m	25.54
	R_L	0.0347÷0.0071
Freundlich	R^2	0.8243
	K_F	16.48
	n	8.67
Temkin	R^2	0.8272
	K_0	12458.3076
	b	1320.5401
Redlich-Peterson	R^2	0.4034
	K_R	11.4127
	a_R	0.1707
	β	1.2645
Toth	R^2	0.8217
	K_t	7.8005
	q_m	38.1778
	t	0.1560
Sips	R^2	0.8423
	K_S	0.0039
	q_m	59.3770
	n	5.9874

Conform valorilor prezentate în Tabelul 7.6, comparând coeficienții de corelare, rezultă că izoterma Langmuir ($R^2=0.9987$), descrie cel mai bine procesul de adsorbție a colorantului MB pe nanopudra magnetică, MNP, capacitatea maximă de adsorbție fiind de 25.54 mg g⁻¹.

Valorile obținute pentru capacitatea maximă de adsorbție pot fi corelate cu structura predominant mezoporoasă a adsorbantului, cu suprafață specific relativ mică (59,58 mp g⁻¹) și volumul total de pori mic (0,23 cm³ g⁻¹). De asemenea, valorile pentru R_L , factorul de separare, scad cu creșterea concentrației inițiale de colorant, sugerând că odată cu creșterea concentrației inițiale, echilibrul procesului de adsorbție este îndreptat spre adsorbție, desorbția devenind tot mai dificilă.

În Tabelul 7.7 sunt prezentate comparativ capacitățile de adsorbție a mai multor adsorbantți de oxid de fier pentru îndepărtarea colorantului MB, raportate în literatură. Astfel se poate observa că adsorbantul propus în acest studiu prezintă o capacitate mai mare de adsorbție decât cea raportată de Gong și colaboratorii [220], care utilizează un nanocompozit magnetic de nanotuburi de carbon cu proprietăți asemănătoare cu cele ale MNP (S_{BET} , 61.74 m² g⁻¹; volum total al porilor 0.2924 cm³ g⁻¹). Pe de altă parte, MNP prezintă o capacitate de adsorbție mai scăzută decât nanotuburile de carbon magnetice propuse spre studiu de către Madrakian și colaboratorii [153], respectiv de către Ai și colaboratorii [160].

Tabelul 7.7 Capacitatea maximă de adsorbție pentru MB utilizând diverși adsorbanți de oxid de fier

Adsorbant	Cantitate adsorbită (mg g ⁻¹)	Referință
MNP	25.54	Această lucrare
MMWCNT	15.74	[220]
MWCNT	15.87	[220]
Pudră magnetică	20.74	[151]
Pudră magnetică acoperită cu PAA	39.1	[151]
MMMWCNT	48.1	[153]
REC-Fe ₃ O ₄	31.18	[162]
M-MWCNT	48.06	[160]

7.4. Studii de desorbție și reutilizare

Unele dintre cele mai importante caracteristici ale unui adsorbant promițător pentru utilizare la scară industrială sunt: capacitate de adsorbție foarte bună, separare ușoară a fazelor și o stabilitate ridicată. Un aspect foarte important din punct de vedere economic îl reprezintă și capacitatea de regenerare a acestuia, deoarece permite recuperarea componentelor valoroși financiar de pe suprafața adsorbantului și de asemenea reutilizarea adsorbantului, ceea ce conduce la scăderea costului de proces [221].

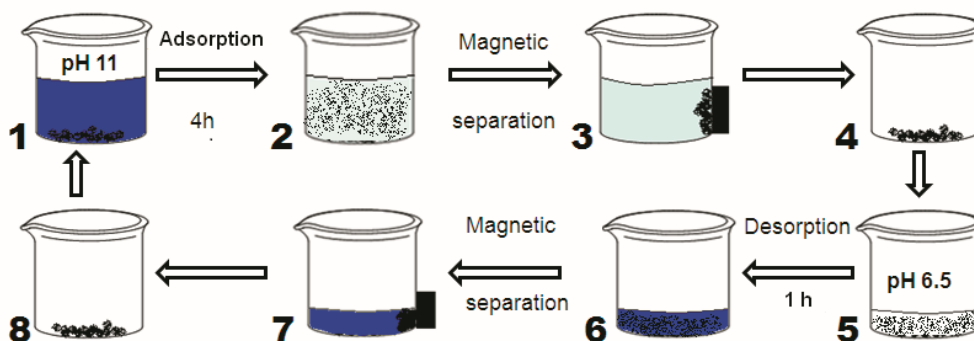
Așa cum am precizat, adsorbția coloranților bazici de tipul MB se datorează interacțiunilor electrostatice dintre colorant și nanopudra magnetică, MNP. Datorită acestui fapt am afirmat că: adsorbția colorantului MB este favorizată de valori ale pH-ului mai mari decât valoarea pH_{PZC} (7.9) prin existența unor forțe de atracție electrostatică, ceea ce duce la concluzia că desorbția va fi favorizată de valori ale $pH < pH_{PZC}$.

Având în vedere domeniul de stabilitate al MNP în funcție de valoarea pH-ului soluției, studiile de desorbție pentru MB au fost făcute utilizând soluție de alcool etilic (raport volumetric alcool etilic anhidru: apă - 1:1), cu o valoare a pH-ului de 6.5. Astfel, prin simpla schimbare a valorii pH-ului, este realizat un ciclu complet de adsorbție-desorbție. Au fost testate mai multe rapoarte volumetrice alcool: apă, acesta fiind considerat optim din punct de vedere al costurilor și al randamentului de desorbție [214].

Realizarea unui ciclu de adsorbție-desorbție este prezentat în Schema 7.5.

Opt cicluri consecutive de adsorbție-desorbție au fost efectuate pentru a evalua posibilitatea de regenerare și reutilizare a adsorbantului MNP pentru îndepărtarea colorantului MB. Eficiența procesului de adsorbție pentru cele opt cicluri adsorbție-desorbție este prezentată în Figura 7.15. Valorile corespunzătoare cantităților adsorbite, precum și randamentele de adsorbție sunt prezentate în Tabelul 7.8.

Se poate observa că, chiar și după cinci cicluri de adsorbție-desorbție, nanopudra magnetică MNP prezintă o eficiență ridicată (87%) de îndepărtare a colorantului. Eficiența de îndepărtare a scăzut continuu în special în ultimele trei cicluri de utilizare, dar este de 58% în al optulea ciclu, indicând o performanță bună de reutilizare a adsorbantului. Randamentul global după opt utilizări este aproximativ 83% (Tabelul 7.8).



Schema 7.5 Ilustrarea schematică a unui ciclu de adsorbție-desorbție pentru colorantul MB utilizând MNP ca și adsorbant. (1) 250 mL soluție MB concentrație inițială 50 mg L^{-1} , cantitate adsorbant 2 g L^{-1} ; temperatura 25°C ; (2) Soluția de colorant după adsorbție; (3) Separarea magnetic a adsorbantului; (4) Separarea adsorbantului încărcat cu MB; (5) 50 mL soluție etanol sunt adăugați peste adsorbantul încărcat cu MB, temperatură de desorbție 25°C ; (6) Eluentul după desorbție; (7) Separarea magnetică a adsorbantului; (8) Adsorbantul separat, este spălat cu apă distilată, uscat la 70°C pentru 60 de minute și gata de reutilizare pentru următorul ciclu

În Figura 7.16 este prezentată evoluția culorii soluției de MB la finalul fiecărui ciclu de adsorbție comparativ cu culoarea soluției inițiale (proba 0).

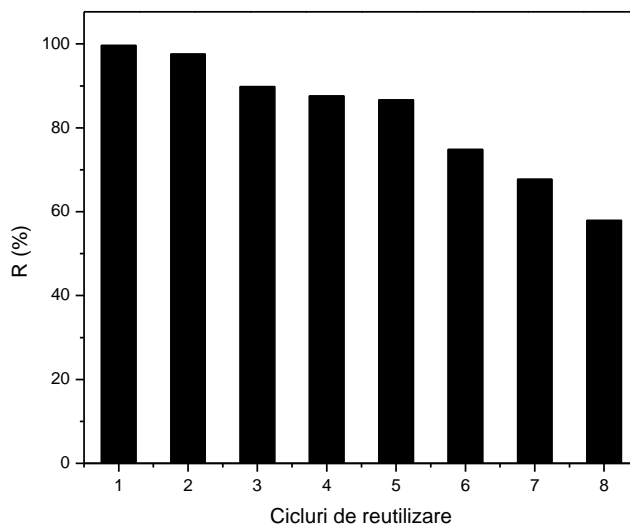
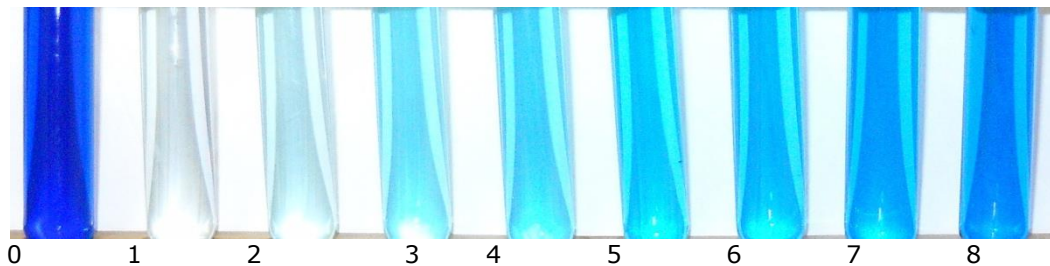


Figura 7.15 Eficiența de îndepărtare a MB pentru cele opt cicluri de adsorbție-desorbție utilizând ca și adsorbant nanopudra magnetică, MNP

Tabel 7.8 Cantitățile adsorbite și randamentele de adsorbție pentru cele opt cicluri de utilizare a nanopudrei magnetice de MNP

Număr probă	Conc. inițială mg L ⁻¹	Conc finală mg L ⁻¹	Cantitate adsorbită mg g ⁻¹	Randament adsorbție %
1	50	0.16	24.92	99.69
2	50	1.18	24.41	97.64
3	50	5.08	22.46	89.84
4	50	6.19	21.90	87.61
5	50	6.65	21.68	86.70
6	50	12.57	18.71	74.86
7	50	16.10	16.95	67.79
8	50	21.01	14.49	57.97
Global				82.76

**Figura 7.16** Culoarea soluției inițiale de colorant (0) și culoarea celor opt soluții la finalul procesului de adsorbție (1-8)

În Figura 7.17 sunt prezentate soluțiile de colorant MB, la începutul și la finalul procesului de adsorbție, evidențiind atât capacitatea de adsorbție foarte bună cât și separarea ușoară cu ajutorul unui magnet a nanopudrei MNP.

**Figura 7.17** Soluțiile de MB (50 mg L⁻¹) înainte și după adsorbție

7.5. Stabilirea influenței parametrilor asupra procesului de adsorbție pentru colorantul anionic Congo Red

Influența valorii pH-ului soluției de colorant CR asupra adsorbției

Conform rezultatelor obținute anterior privind stabilitatea nanopudrei magnetice în funcție de valoarea pH-ului (Figura 7.4), s-a stabilit pH-6, ca valoare minimă de studiu.

Pentru colorantul anionic Congo Red (CR), efectul pH-ului soluției inițiale a fost studiat în intervalul $6 \div 10$ (Figura 7.18); timp de contact 4 h, concentrația inițială 50 mg L^{-1} , masa de adsorbant 2 g L^{-1} , temperatura 25° C .

La fel ca în cazul colorantului MB, valoarea pH-ului soluției de colorant joacă un rol important în capacitatea de adsorbție a nanopudrei magnetice. Astfel, CR este un colorant azoic ce prezintă două grupări sulfonice care ionizează ușor în mediu acid, devenind un anion solubil, fapt ce explică creșterea capacității de adsorbție la valori scăzute de pH. Și în cazul colorantului CR, procesul de adsorbție este guvernat de forțe electrostatice (Schema 7.6) [218]. Pentru studiile următoare s-a considerat ca valoare optimă a pH-ului, valoarea 6.

Influența cantității de adsorbant

Pentru studiul influenței cantității de adsorbant în adsorbția colorantului CR, s-a utilizat între 0.5 g L^{-1} și 3 g L^{-1} MNP. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 7.19.

Și în acest caz, ca și în cazul adsorbției colorantului MB folosind MNP, randamentul de îndepărtare a colorantului crește cu creșterea cantității de adsorbant (Figura 7.19), în timp ce, cantitatea adsorbită pe gram de pudră scade cu creșterea cantității de MNP. Pentru studiile următoare s-a ales cantitatea de adsorbant, MNP de 2 g L^{-1} .

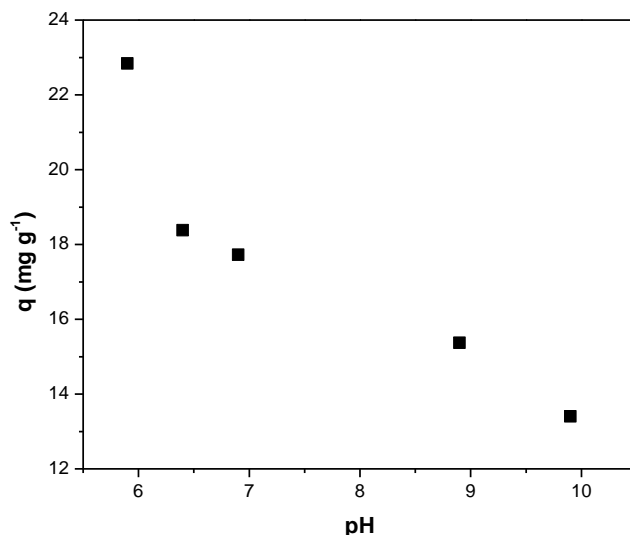
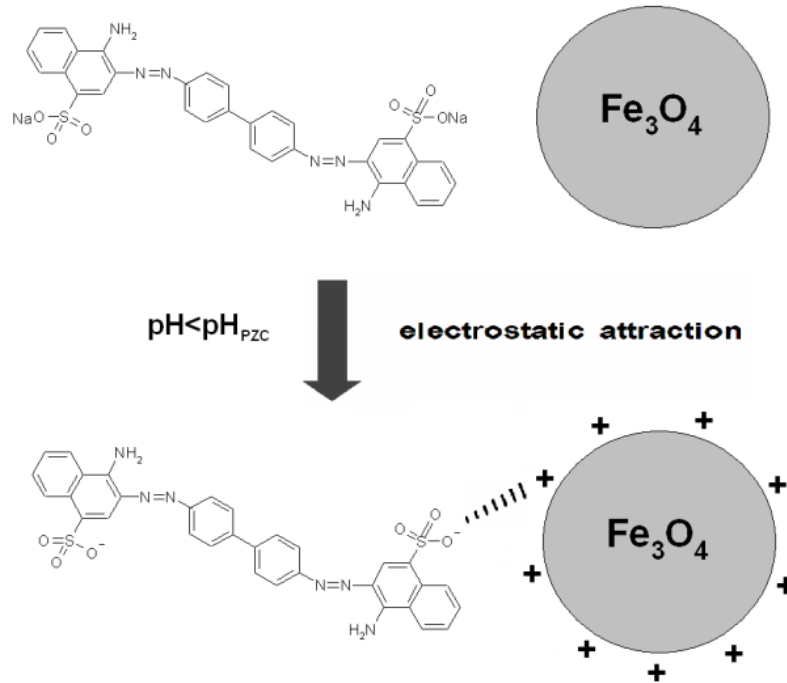
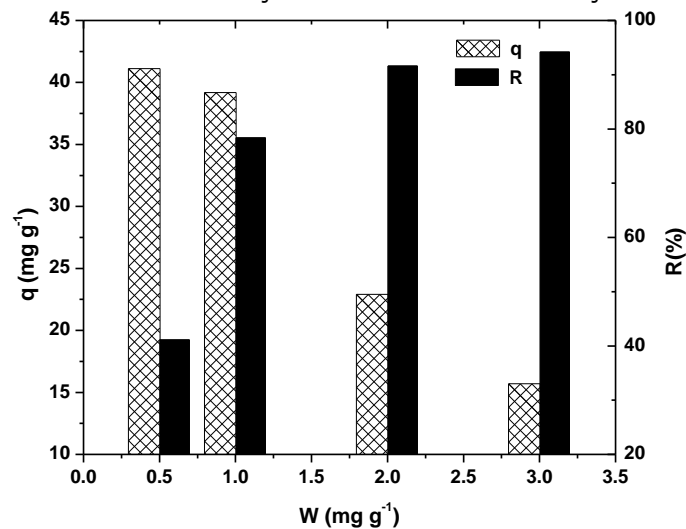


Figura 7.18 Efectul pH-ului asupra adsorbției CR folosind MNP

**Schema 7.6** Atracția electrostatică dintre CR și MNP**Figura 7.19** Efectul cantității de MNP asupra adsorbției colorantului CR: timp de contact 4 h, concentrația inițială de CR, 50 mg L⁻¹, pH 6, temperatura 25° C.**Efectul temperaturii și a timpului de contact asupra adsorbției**

Influența temperaturii asupra adsorbției colorantului CR a fost urmărită pentru trei valori, și anume: 25, 45 și 60°C. De asemenea s-a studiat influența timpului de

contact asupra adsorbției (Figura 7.20) în următoarele condiții de lucru: concentrația inițială de CR, 50 mg L^{-1} , cantitatea de adsorbant 2 g L^{-1} , pH 6.

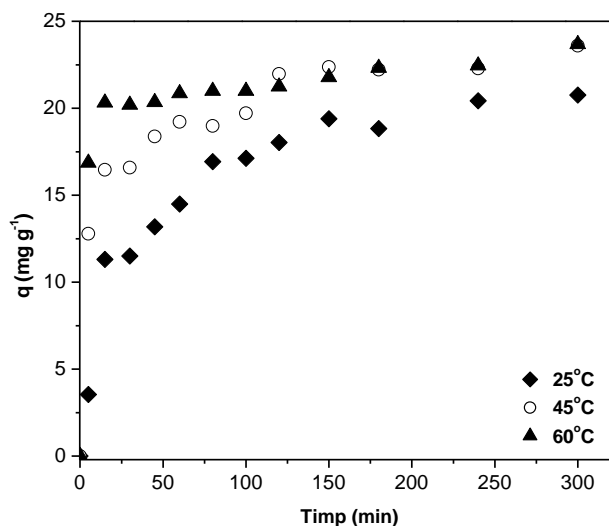


Figura 7.20 Efectul temperaturii și al timpului de contact asupra adsorbției CR pe nanopudra magnetică, MNP

Ca și în cazul adsorbției colorantului MB, și în acest caz se observă două etape ale procesului de adsorbție: una rapidă în prima parte a procesului și o etapă mai lentă, când sistemul se apropie de echilibru: influența temperaturii este puternică în cazul colorantului CR, când după 30 de minute randamentul este de aproximativ 46% pentru 25°C; 66% pentru 45°C și 81% pentru 60°C.

Din Figura 7.20 se poate observa că, după un timp de contact de 100 de minute, creșterea temperaturii are un efect ușor pozitiv asupra adsorbției colorantului CR, sugerând că adsorbția acestuia pe MNP este un proces endoterm.

Creșterea temperaturii are ca și efect scăderea timpului de atingere a echilibrului. Având în vedere diferența foarte mică dintre cantitatea de colorant adsorbită la 45°C în comparație cu cea adsorbită la 65°C, la care se adaugă nevoia unui consum cât mai redus de energie pentru a dezvolta un proces rentabil din punct de vedere economic, temperatura optimă pentru realizarea procesului de adsorbție a colorantului anionic CR a fost aleasă ca fiind 45°C. Diferența nesemnificativă dintre capacitatea de adsorbție la 45°C respectiv 60°C face nerentabil consumul de combustibil pentru încălzirea soluției.

Pentru sisteme reale, cu cât timpul de contact necesar adsorbției este mai scurt, cu atât costul operațional va scădea [218]. De asemenea, tot din punct de vedere economic, se urmărește desfășurarea procesului cu costuri energetice cât mai scăzute; de aceea o temperatură cât mai apropiată de cea ambientală este de dorit.

Influența concentrației inițiale a soluției de CR

Influența concentrației inițiale a colorantului asupra capacității de adsorbție din soluții apoase folosind pudra magnetică MNP a fost studiată pe domeniul 20 – 200 mg L^{-1} . Condiții de lucru: cantitatea de adsorbant 2 g L^{-1} , pH 6, temperatura 45°C.

7.6. Prelucrarea datelor experimentale obținute pentru adsorbția colorantului Congo Red 115

Și în acest caz, capacitatea de adsorbție crește cu creșterea concentrației inițiale. Din Figura 7.21 se poate observa că dacă pe domeniul de concentrație 20 – 180 mg L⁻¹ capacitatea de adsorbție crește cu creșterea concentrației, prin creșterea concentrației de la 180 la 200 mg L⁻¹, capacitatea de adsorbție rămâne practic constantă, intervenind saturația pudrei magnetice.

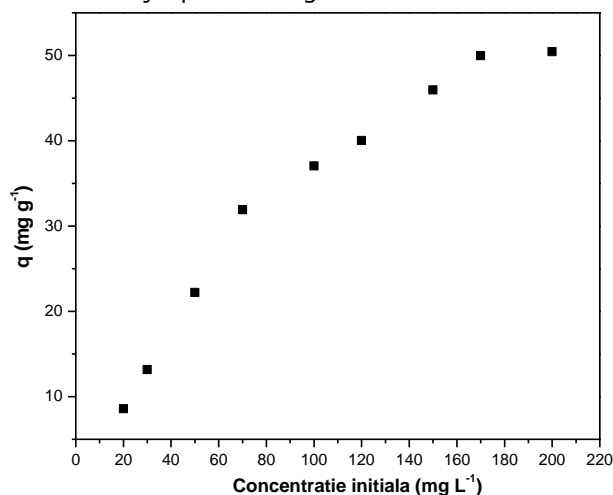


Figura 7.21 Influența concentrației inițiale asupra adsorbției CR pe nanopudra magnetică, MNP

În Tabelul 7.9 sunt prezentate valorile cantității adsorbite la echilibru și randamentul procesului în funcție de concentrația inițială de colorant CR.

Tabelul 7.9 Efectul concentrației inițiale a colorantului CR asupra capacității de adsorbție și a randamentului

Colorant	C ₀ (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R (%)
CR	20	8.58	85.78
	30	13.19	87.72
	50	22.20	88.80
	70	31.90	91.15
	100	37.05	74.10
	120	40.01	66.69
	150	45.96	61.28
	170	49.97	58.78
	200	50.45	50.45

7.6. Prelucrarea datelor experimentale obținute pentru adsorbția colorantului Congo Red

Studiul cinetic al adsorbției colorantului CR folosind nanopudra magnetică MNP

Pentru studiul cinetic al adsorbției colorantului CR folosind nanopudra magnetică, MNP s-au folosit aceleași patru modele cinetice ca și în cazul adsorbției

colorantului cationic MB și anume: pseudo-ordin I, pseudo-ordin II, Elovich și difuzia între particule.

Studiul cinetic a fost făcut pentru cele trei temperaturi de lucru: 25, 45 și 60°C. A fost utilizată forma liniară a ecuațiilor, iar datele au fost prelucrate prin regresie liniară, stabilindu-se astfel parametrii cinetici și coeficienții de corelare, R^2 .

Studiile cinetice au fost efectuate în următoarele condiții: pH 6, concentrația inițială 50 mg L⁻¹, cantitate de adsorbant 2 g L⁻¹.

În Tabelul 7.10 sunt prezentate datele experimentale obținute în studiul influenței temperaturii, date care au fost folosite în studiul cinetic.

Tabelul 7.10 Valori experimentale ale cantității de CR adsorbită pe MNP funcție de timp și temperatură

Timp (min)	Cantitatea adsorbită q_t (mg g ⁻¹)		
	Temperatura (°C)		
	25	45	60
0	0	0	0
5	3.55	12.78	16.87
15	11.31	16.46	20.32
30	11.50	16.59	20.19
45	13.19	18.38	20.35
60	14.49	19.22	20.85
80	16.93	18.98	21.00
100	17.12	19.71	21.00
120	18.03	21.97	21.24
150	18.83	22.22	21.77
180	19.40	22.37	22.32

Reprezentarea grafică a celor patru ecuații cinetice este prezentată în Figurile 7.22-7.25. Valorile constantelor de viteză și a parametrilor cinetici sunt prezentate în Tabelul 7.11. Analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor din ecuațiile ce descriu modelele teoretice, s-a efectuat cu programul expert ORIGIN versiunea 6.1.

Și în cazul colorantului anionic CR, la aplicarea regresiei liniare generată de modelul difuziei între particule se observă două domenii (Figura 7.25), ceea ce confirmă că procesul de adsorbție are loc în mai multe etape:

- prima etapă reprezintă etapa de difuzie rapidă a colorantului pe suprafața externă a adsorbantului;
- a doua etapă liniară reprezintă adsorbția graduală datorată difuziei între particule [146,219].

7.6. Prelucrarea datelor experimentale obținute pentru adsorbția colorantului Congo Red 117

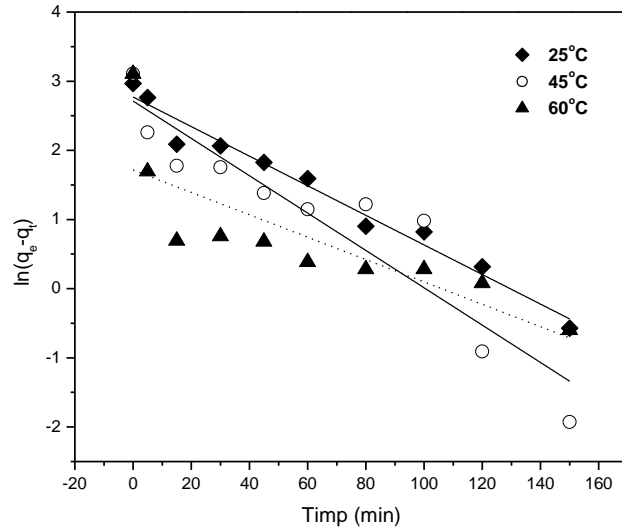


Figura 7.22 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului CR pe MNP: ecuația de pseudo-ordin I

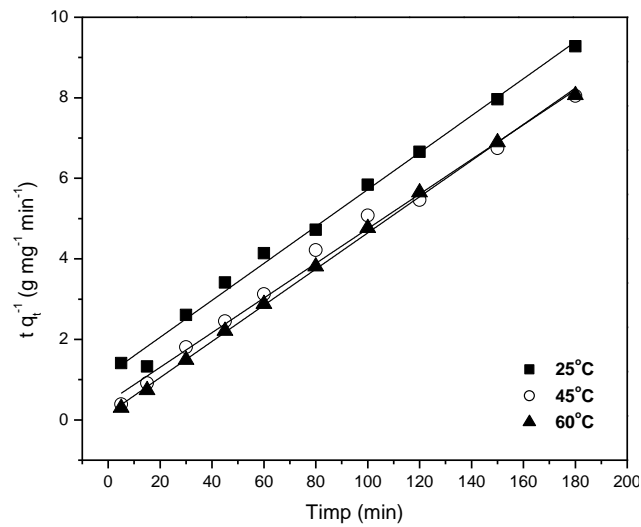


Figura 7.23 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului CR pe MNP: ecuația de pseudo-ordin II

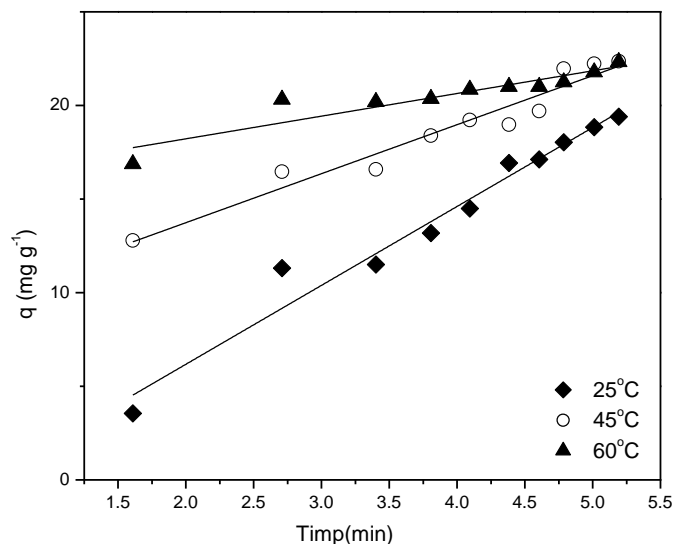


Figura 7.24 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului CR pe MNP: ecuația Elovich

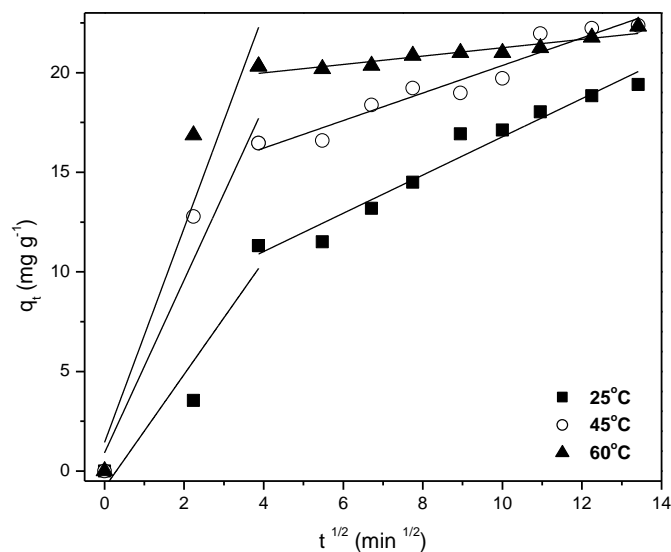


Figura 7.25 Modelele cinetice pentru adsorbția colorantului CR pe MNP: modelul difuziei între particule

Conform rezultatelor prezentate în Tabelul 7.11, se poate afirma că cinetica procesului de adsorbție a colorantului anionic CR este descrisă de ecuația de pseudo-ordin II. În acest caz valorile experimentale pentru q_e sunt apropiate de cele obținute folosind modelul cinetic, iar valorile coeficienților de corelare pentru toate cele trei temperaturi sunt aproape unitare. Rezultate similare s-au obținut în literatură de specialitate folosind ca adsorbantți: nanocompozite Fe₃O₄@grafenă [154], celuloză/Fe₃O₄/carbon activ [146] sau oxid de fier-alumină [36].

Tabel 7.11 Parametrii cinetici și coeficienții de corelare pentru adsorbția colorantului CR pe nanopudra magnetică, MNP

Ecuția cinetică	Parametri		Temperatura (°C)		
			25	45	60
Pseudo-ordin I	k_1	(min^{-1})	0.02139	0.02701	0.01618
	$q_{e(\text{calc})}$	(mg g^{-1})	15.98	15.08	5.55
	R^2		0.9711	0.85902	0.6188
Pseudo-ordin II	k_2	($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.001852	0.004155	0.01319
	$q_{e(\text{calc})}$	(mg g^{-1})	21.81	23.25	22.27
	$q_{e(\text{exp})}$	(mg g^{-1})	19.40	22.37	22.32
	h	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.8808	2.2450	6.5411
	R^2		0.9931	0.9922	0.9986
Modelul Elovich	a	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	2.4701	67.4607	564795.8
	β	(g mg^{-1})	0.2373	0.3821	0.8263
	R^2		0.9616	0.9391	0.8403
Modelul difuziei între particule	$k_{p(\text{I})}$	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	2.8424	4.3371	5.38213
	$C_{(\text{I})}$		0.8334	0.9163	1.4352
	$R^2_{(\text{I})}$		0.8244	0.9048	0.8525
	$k_{p(\text{II})}$	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	2.8424	0.6914	0.2101
	$C_{(\text{II})}$		7.1833	13.4482	13.1522
	$R^2_{(\text{II})}$		0.9515	0.9233	0.8776

Studiul izotermelor de echilibru

Și în cazul adsorbției colorantului anionic CR, folosind nanopudra magnetică, MNP, datele experimentale la echilibru au fost analizate utilizând 6 izoterme de echilibru:

- 3 izoterme cu 2 parametri (Langmuir, Freundlich, Temkin);
- 3 izoterme cu 3 parametri (Redlich-Peterson, Toth, Sips).

Pentru determinarea izotermelor de echilibru, se evaluează cantitatea de colorant adsorbită la echilibru q_e (mg g^{-1}) respectiv concentrația de colorant din soluție la echilibru (cantitatea neadsorbită) C_e (mg L^{-1}). Studiul a fost făcut pentru condițiile optime, și anume: cantitate de adsorbant 2g L^{-1} , temperatura 45°C , pH 6.

Având în vedere că timpul necesar atingerii echilibrului crește cu creșterea concentrației, s-a stabilit că timpul de este de 240 minute. Domeniul pentru concentrația inițială de colorant luat în studiu este de $20\text{-}200\text{ mg L}^{-1}$ [222].

În Tabelul 7.12 sunt prezentate rezultatele experimentale ale cantității adsorbite la echilibru (q_e), respectiv ale concentrației la echilibru (C_e), pentru adsorbția colorantului CR pe MNP.

Analiza grafică a datelor experimentale este prezentată în Figura 7.26(a) și (b). Pentru studiu au fost folosite formele neliniarizate ale ecuațiilor celor șase izoterme. Analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor din ecuațiile ce descriu modelele teoretice, s-a efectuat cu programul expert ORIGIN versiunea 6.1. Datele au fost analizate prin regresie neliniară.

Parametrii izotermelor de adsorbție studiate și rezultatele analizei statistice a datelor obținute pentru adsorbția colorantului CR pe nanopudra magnetică sunt prezentate în Tabelul 7.13.

Tabelul 7.12 Valori experimentale ale cantității adsorbite la echilibru (q_e), respectiv în soluție (C_e), pentru adsorbția colorantului CR pe MNP

Concentrație inițială	Concentrația soluției la echilibru	Cantitatea adsorbită la echilibru
C_0 (mg L^{-1})	C_e (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})
20	2.8443	8.5778
30	3.6826	13.1587
50	5.5988	22.2006
70	9.1617	30.4192
100	25.8982	37.0509
120	38.4730	40.7635
150	58.0838	45.9581
170	70.0599	49.9701
200	99.1018	50.4491

Comparând coeficienții de corelare obținuți pentru cele șase izoterme investigate rezultă că izoterma Temkin ($R^2=0.9721$) descrie cel mai bine procesul de adsorbție a colorantului MB pe nanopudra magnetică, MNP.

Izoterma Temkin ($R^2=0.9721$) prezintă un coeficient de corelare apropiat de cel al izotermei Langmuir ($R^2 = 0.97022$) ceea ce indică natura omogenă a suprafeței adsorbantului. Capacitatea maximă de adsorbție calculată din izoterma Langmuir în cazul colorantului CR este de 54.46 mg g^{-1} . Modelul Temkin presupune că entalpia de adsorbție a moleculelor de colorant scade liniar cu gradul de acoperire.

Valoarea obținută pentru capacitatea maximă de adsorbție poate fi corelată și în acest caz cu structura predominant mezoporoasă a adsorbantului, cu suprafață specifică relativ mică ($59,58 \text{ mp g}^{-1}$) și volumul total de pori mic ($0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Valorile pentru R_L sunt mai mari decât 0, sugerând că adsorbția este favorabilă, dar valoarea acestuia scade cu creșterea concentrației inițiale de colorant, astfel echilibrul procesului de adsorbție-desorbție fiind deplasat înspre adsorbție, desorbția devenind tot mai dificilă.

7.6. Prelucrarea datelor experimentale obținute pentru adsorbția colorantului Congo Red 121

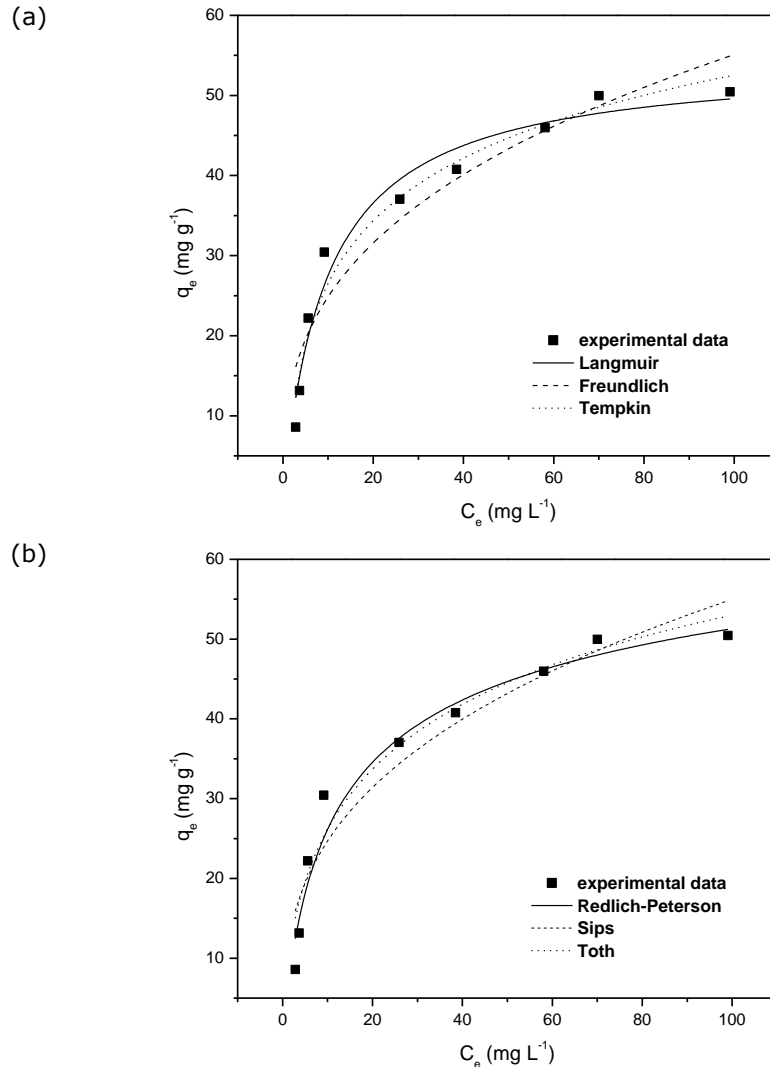


Figura 7.26 Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu: (a) 2 parametri și (b) 3 parametri, pentru adsorbția colorantului CR folosind MNP

În Tabelul 7.14 sunt prezentate comparativ capacitățile de adsorbție a mai multor adsorbantți pe bază de oxid de fier utilizați pentru îndepărtarea colorantului CR. Astfel, se poate observa că adsorbantul propus în acest studiu prezintă o capacitate mai mare de adsorbție decât cea raportată de Yao și colaboratorii săi [154] sau Zhai și colaboratorii [223], dar mult mai mică decât nanopudra magnetică studiată de Giri și colaboratorii [161].

Tabelul 7.13 Parametrii de izotermelor de echilibru pentru adsorbția colorantului CR pe nanoadsorbantul magnetic MNP

Izoterma	Parametrii coeficienți corelare și de	Valori CR
Langmuir	R^2	0.9702
	K_L	0.1021
	q_m	54.46
	R_L	0.329÷0.047
Freundlich	R^2	0.9237
	K_F	11.196
	n	2,89
Temkin	R^2	0.9721
	K_0	1.043
	b	219.13
Redlich-Peterson	R^2	0.9687
	K_R	6.486
	a_R	0.1884
	β	0.8954
Toth	R^2	0.9521
	K_t	0.72
	q_m	115.63
	t	0.3343
Sips	R^2	0.9239
	K_S	0.00049
	q_m	157.12
	n	2.87

Tabelul 7.14 Capacitatea maximă de adsorbție pentru CR utilizând diverși adsorbanți de oxid de fier

Adsorbant	Cantitate adsorbită (mg g^{-1})	Referință
MNP	54.46	Această lucrare
Fe ₃ O ₄ @grafenă	33.66	[154]
Zn-Fe ₂ O ₃	16.10	[165]
MCM	42.0	[223]
MNP	172.41	[161]

7.7. Studii de desorbție și reutilizare

Adsorbția colorantului CR se datorează interacțiunilor electrostatice dintre colorant și nanopudra magnetică, MNP. Datorită acestui fapt am demonstrat că adsorbția colorantului CR este favorizată de valori ale pH-ului mai mici decât valoarea pH_{PZC} (7.9) prin existența unor forțe de atracție electrostatică, ceea ce conduce la concluzia că desorbția va fi favorizată de valori ale $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$.

Pentru studiile de desorbție ale colorantului CR am utilizat soluție de alcool etilic (alcool etilic anhidru: apă - 1:1), cu o valoare a pH-ului de 6.5, urmată de o reactivare a pudrei folosind o soluție de NaOH de pH 11.

Și în acest caz, ca și în cazul colorantului cationic MB, s-a pornit de la premiza că procesul de adsorbție are loc datorită unor forțe de atracție electrostatice; deasemenea etanolul nu reacționează cu hidroxizii alcalini. Astfel, studiile au presupus utilizarea unor amestecuri eluente de alcool:apă:hidroxid de sodiu, cu valori ale pH-ului >7.9. În acest caz cantitatea de colorant desorbită a fost mult mai mare decât în cazul utilizării eluentului alcool:apă. Este de menționat că proprietățile magnetice în acest caz nu au fost modificate, cu toate acestea separarea pe magnet a fost mai greoaie.

Realizarea unui ciclu de adsorbție-desorbție pentru CR a presupus aceiași pași ca și în cazul colorantului MB (Schema 7.5), cu următoarele diferențe:

- pasul (1): condițiile de adsorbție au fost cele stabilite ca fiind optime în studiile anterioare, temperatura 45°C și pH 6;
- pasul (8): după separare, pudra magnetică este spălată cu o soluție de NaOH (pH 11), urmată de o spălare cu apă distilată și uscare în etuvă la 70°C timp de o oră.

Cinci cicluri consecutive de adsorbție-desorbție au fost efectuate pentru a evalua posibilitatea de regenerare și reutilizare a adsorbantului magnetic, MNP pentru îndepărtarea colorantului CR din soluții apoase.

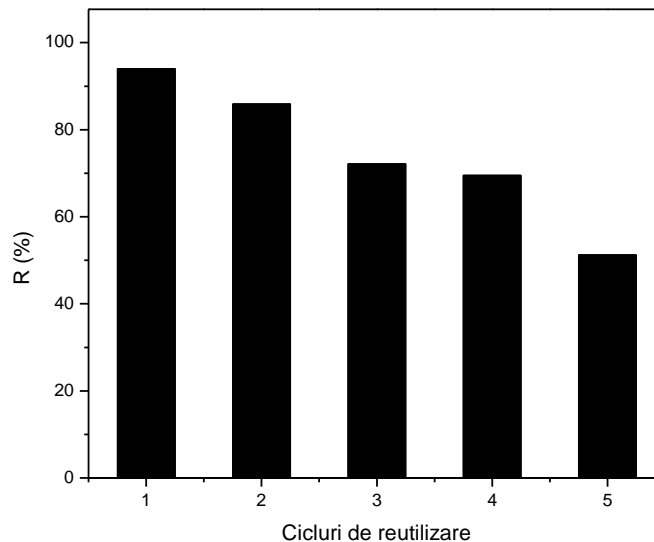


Figura 7.27 Eficiența de îndepărtare a CR pentru cele cinci cicluri de adsorbție-desorbție utilizând ca și adsorbant MNP

Eficiența procesului de adsorbție pentru cele cinci cicluri este prezentată în Figura 7.27 și în Tabelul 7.15. Spre deosebire de adsorbția repetată a colorantului MB (8 cicluri de adsorbție-desorbție), în cazul colorantului CR, randamentul de adsorbție scade mai pronunțat de la un ciclu de utilizare la următorul, astfel încât randamentul pentru ciclul cinci este de 51%. Randamentul global după cinci utilizări este de 74.57% (Tabelul 7.15).

Tabelul 7.15 Randamentele de adsorbție pentru cele cincit cicluri de utilizare a nanopudrei magnetice de MNP în cazul CR

Număr probă	Concentrația inițială	Concentrația finală	Cantitatea adsorbită	Randament adsorbție
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg g ⁻¹	%
1	50	2.98	23.51	94.04
2	50	7.05	21.47	85.90
3	50	13.92	18.04	72.15
4	50	15.25	17.37	69.50
5	50	24.37	12.82	51.27
Global				74.57

În Figura 7.28 este prezentată soluția colorantului anionic CR, în momentul inițial, cât și la finalul procesului de adsorbție, evidențând atât buna capacitate de adsorbție cât și separarea ușoară cu ajutorul unui magnet a nanopudrei MNP.



Figura 7.28 Soluția de CR în momentul inițial (50 mg L⁻¹) și după adsorbție

7.8. Concluzii

S-a demonstrat posibilitatea utilizării cu randamente foarte bune a aceleiași pudre magnetice atât pentru eliminarea coloranților cationici cât și a celor anionici din soluții apoase.

Nanopudra magnetică este stabilă pe domeniul de pH > 6, când trecerea ionilor de Fe din adsorbant în soluție este neglijabilă.

pH-ul este factorul care influențează semnificativ procesul de adsorbție. Astfel, la valori ale pH-ului mai mici decât valoarea pH_{PZC}, (7.9) suprafața adsorbantului este încărcată pozitiv ca urmare a protonării, favorizând adsorbția speciilor anionice prin forțe electrostatice; iar când valoarea pH-ului este mai mare decât valoarea pH_{PZC}, (7.9) suprafața adsorbantului este încărcată negativ ca urmare a deprotonării, favorizând adsorbția speciilor cationice prin forțe electrostatice. Fapt demonstrat și prin studiile întreprinse:

- creșterea valorii pH-ului favorizează adsorbția colorantului cationic MB; valoarea optimă fiind stabilită la 11;
- scăderea valorii pH-ului favorizează adsorbția colorantului anionic CR; valoarea optimă fiind stabilită la 6.

Creșterea cantității de adsorbant a determinat în ambele cazuri o creștere a randamentului de adsorbție.

Din punct de vedere termodinamic, adsorbția colorantului MB este un proces exoterm, defavorizat de creșterea temperaturii, pe când adsorbția colorantului CR este un proces endoterm, favorizat de creșterea temperaturii.

Creșterea concentrației inițiale produce în cazul ambilor coloranți o creștere a cantității adsorbite per unitate de masă de adsorbant, această creștere fiind mai pronunțată în cazul colorantului anionic CR.

Din punct de vedere cinetic ambele procese sunt descrise de ecuația de pseudo-ordin II, cu valori ale coeficientului de corelare, R^2 aproape unitare. Modelul difuziei între particule prezintă pentru ambii coloranți două zone de adsorbție și anume:

- etapa rapidă, prima parte a procesului când este adsorbită cea mai mare parte a colorantului;
 - etapa lentă, a doua parte a procesului care are loc până la stabilirea echilibrului.
- Etapa rapidă este mult mai bine evidențiată în cazul colorantului cationic MB.

Studiul la echilibru al adsorbției celor doi coloranți a demonstrat că:

- adsorbția colorantului cationic MB este descrisă de modelul Langmuir ($R^2=0.9987$);
 - adsorbția colorantului anionic CR este descrisă de modelul Temkin ($R^2=0.9721$);
- coeficientul de corelare fiind foarte apropiat de cel obținut pentru modelul Langmuir ($R^2=0.9702$). Se poate astfel afirma că adsorbantul studiat prezintă o suprafață uniformă iar adsorbția are loc în monostrat.

S-a demonstrat posibilitatea de regenerare și reutilizare a nanopudrei magnetice în mai multe cicluri de adsorbție-desorbție, atât în cazul colorantului cationic (MB) cât și în cazul celui anionic (CR).

În cazul colorantului MB au fost realizate opt cicluri de adsorbție-desorbție, astfel încât randamentul pe etapă să fie mai mare decât 50%. Respectând aceleași considerente, și anume un randament de etapă mai mare de 50%, pentru colorantul CR au fost realizate cinci astfel de cicluri de adsorbție-desorbție. Randamentele globale după ciclurile de adsorbție-desorbție au fost de 82.76% pentru MB, respectiv de 74.57% pentru CR.

Prin urmare, posibilitatea de utilizare a aceleiași pudre magnetice atât pentru eliminarea unor coloranți cationici cât și a unor coloranți anionici din soluții apoase, precum și posibilitatea de regenerare și reutilizare a acesteia în mai multe cicluri adsorbție-desorbție, dovedește că nanopudra preparată prin metoda combustiei este un adsorbant excelent, cu mare potențial de epurare a apelor uzate la scară industrială.

8. Sinteza prin metoda coprecipitării, caracterizarea și testarea unei nanopudre de magnetită acoperită cu acid acrilic ca adsorbant pentru eliminarea coloranților cationici din soluții apoase

În cadrul acestui studiu s-a urmărit investigarea unei noi nanopudre cu proprietăți magnetice pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale. Această pudră a fost sintetizată prin metoda coprecipitării pornind de la un amestec de FeSO_4 și FeCl_3 și a fost stabilizată împotriva oxidării prin acoperire cu un strat de acid acrilic.

Pudra astfel obținută a fost testată pentru adsorbția coloranților cationici din ape reziduale. Pentru a urmări comportarea la adsorbție, a fost ales un colorant test - Methylene Blue.

Realizarea acestui studiu a presupus următoarele etape:

- Sinteza și caracterizarea adsorbantului magnetic.
- Determinarea experimentală a influenței parametrilor de lucru.
- Prelucrarea datelor experimentale; alegerea izotermei care descrie cel mai bine procesul de adsorbție.

Determinarea condițiilor optime de lucru și a izotermelor de echilibru, s-a făcut urmărind principalii factori care influențează procesul de adsorbție: pH-ul inițial al soluției, cantitatea de adsorbant (W), temperatura (T), concentrația inițială (C_0), timpul necesar atingerii echilibrului (t).

Procesul a constat în determinarea cantității de colorant adsorbită pe pudră pe parcursul procesului și la echilibru (q_t , q_e) și a concentrației de colorant rămasă în soluție la echilibru (C_e).

Volumul soluției de colorant utilizată pentru studii a fost de 50 mL. Soluție stoc de 1000 mg L^{-1} a fost preparată pentru colorantul MB prin dizolvare în apă distilată, urmând ca soluțiile de concentrație dorită să fie obținute prin diluare.

Valoarea pH-ului a fost variată folosind soluții de NaOH (1M), pentru soluții bazice, respectiv HCl (1M), pentru soluții acide. Valoarea pH-ului nu a fost urmărită/controlată pe parcursul procesului de adsorbție sau la finalul acestuia.

Soluția de colorant și adsorbantul au fost introduse în pahare Erlenmeyer de 100 mL cu dop, și supuse agitării folosind un shaker termostatat. Pe toată durata experimentelor, viteza de agitare s-a păstrat constantă la 200 rpm.

Cantitatea de adsorbant utilizată a variat între 1 și 4 g L^{-1} .

Temperaturile de lucru: 25, 45 și 60°C .

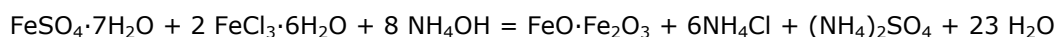
Concentrațiile inițiale de colorant au variat între 20 și 150 mg L^{-1} .

După atingerea echilibrului probele au fost separate cu ajutorul unui magnet și decantare.

8.1. Sinteza și caracterizarea unei nanopudre magnetice obținută prin metoda coprecipitării

Sinteza prin coprecipitare a magnetitei (Fe₃O₄) stabilizată cu acid acrilic

Sinteza pudrei magnetice s-a făcut pornind de la sulfat de fier, FeSO₄·7H₂O (sursă de ioni Fe²⁺) și clorură de fier, FeCl₃·6H₂O (sursă de ioni Fe³⁺), în prezența hidroxidului de amoniu NH₄OH. Reacția de coprecipitare este prezentată în Schema 8.1.



Schema 8.1 Obținerea magnetitei prin metoda coprecipitării

Cantitățile folosite au fost calculate pentru obținerea a 0.1 moli magnetită. Raportul molar dintre ionii de fier Fe²⁺:Fe³⁺ este 1:2. Astfel, s-au dizolvat 30 g FeSO₄·7H₂O și 58,3 g FeCl₃·6H₂O în 150 mL apă distilată, rezultând o soluție care se încălzește la 80°C în scopul obținerii magnetitei.

La temperaturi mai scăzute de 80°C reacția va decurge cu formarea de maghemită (γ-Fe₂O₃). La 80°C, peste amestecul de Fe²⁺/Fe³⁺ se adaugă într-un singur pas și rapid 100 mL NH₄OH 25%; acesta are rolul de agent de precipitare.

Stabilizarea magnetitei s-a realizat prin acoperirea particulelor cu acid acrilic (CH₂=CH-COOH). În acest scop, 7 mL de acid acrilic, preîncălzit la 80°C, se adaugă în fir subțiere sub agitare energetică peste precipitatul de magnetită. Amestecul se menține 30 minute la 80°C și agitare energetică, după care se separă prin decantare, folosind un magnet.

Precipitatul separat se spală de 5 ori cu apă distilată caldă (60-70°C) până la pH neutru după care pudra rezultată (MnP-AA) s-a uscat în etuvă la 60°C.

Caracterizarea pudrei magnetice de magnetită acoperită cu acid acrilic

- Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului au fost efectuate folosind un aparat Micromeritics ASAP 2020 la 77K, după o degazare prealabilă la 100°C sub vacuum timp de 24 ore.
- Suprafața specifică a fost calculată utilizând metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET); iar distribuția porilor s-a urmărit utilizând metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH) din curba de adsorbție.
- Compoziția fazală a probelor a fost determinată prin difracție RX utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV, cu radiația Cu_{Kα}.
- Proprietățile magnetice ale pulberii de magnetită acoperită cu acid acrilic, s-au măsurat cu magnetometrul VSM 880 (DMS/ADE Techn., USA).
- Spectrele FTIR au fost înregistrate folosind un spectrometru Shimadzu Prestige-21, în domeniul 400-4000 cm⁻¹, cu o rezoluție de 4 cm⁻¹, lucrând în pastile de KBr.

În Figura 8.1 sunt prezentate izotermele de adsorbție ale azotului pentru pudra de magnetită neacoperită (MnP). Conform clasificării IUPAC, izotermele pentru pudra neacoperită sunt de tipul IV, caracteristică materialelor mezoporoase, cu histereză de tip H1.

Aceste rezultate sunt în concordanța cu distribuția dimensiunii porilor prezentată în Figura 8.2, din care rezultă că pudra de magnetită conține mezopori cu dimensiuni cuprinse între 5 și 50 nm.

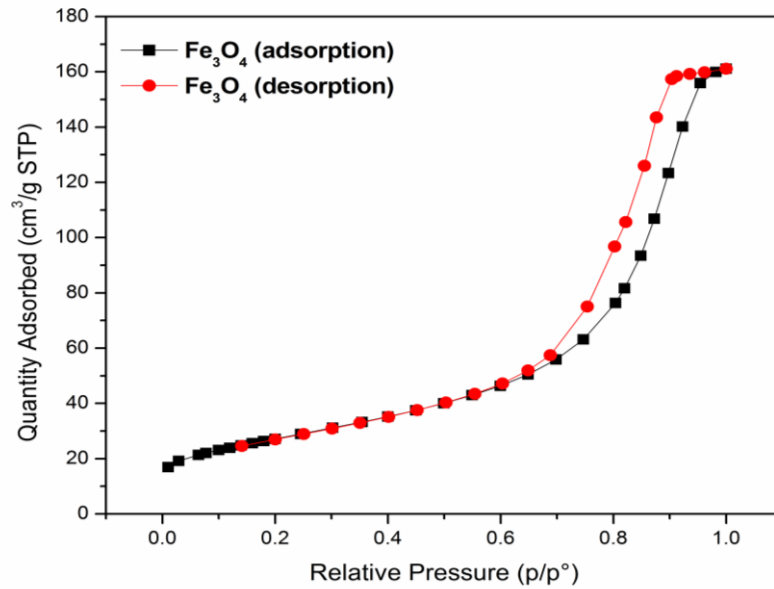


Figura 8.1 Izotermele de adsorbție-desorbție ale N₂ pentru MnP

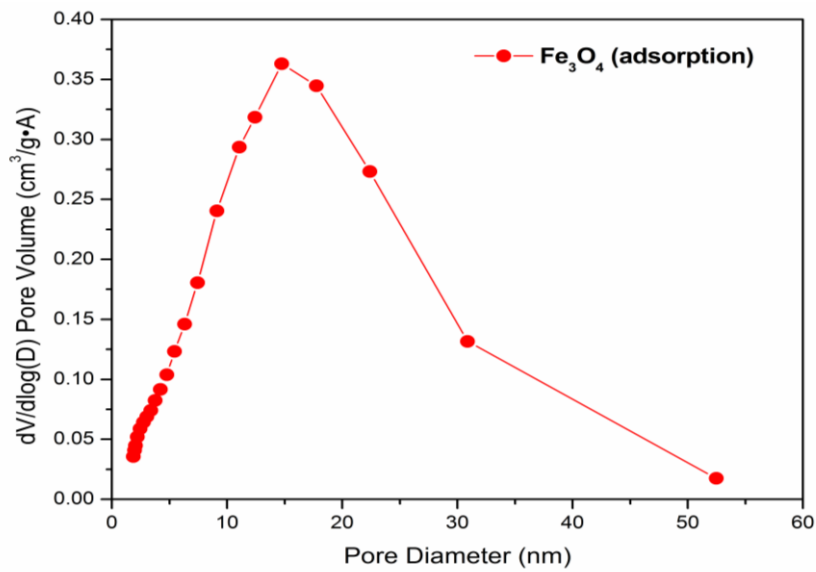


Figura 8.2 Distribuția porilor pentru MnP

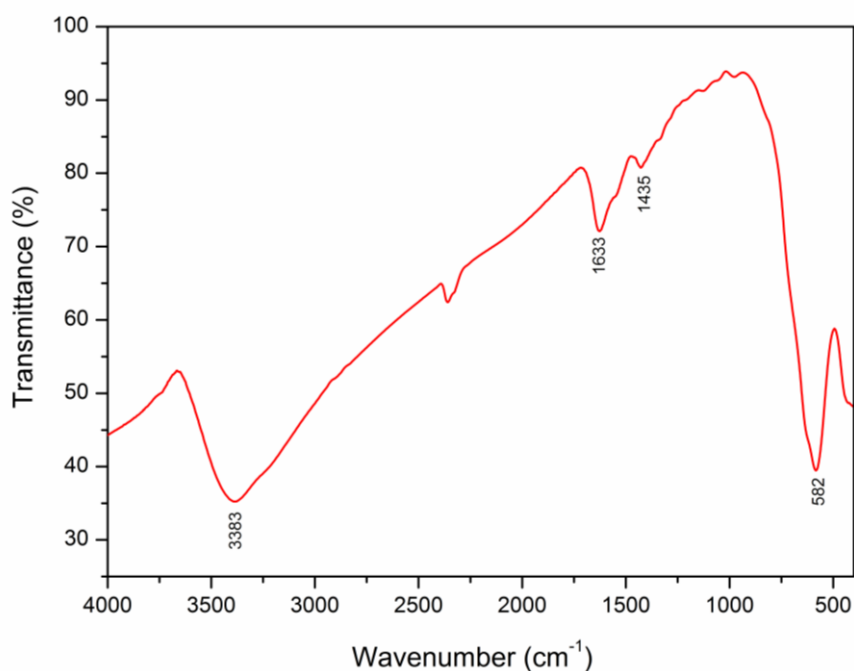
Principalele caracteristici ale nanopudrei neacoperite, MnP, sunt prezentate în Tabelul 8.1.

Tabelul 8.1 Caracteristicile pudrei neacoperite, MnP

Proba	Aria suprafeței specifice BET (m ² g ⁻¹)	Volumul porilor (cm ³ g ⁻¹)	Diametrul mediu al porilor (nm)
Fe ₃ O ₄	97.76	0.25	9.38

După acoperirea pudrei cu acid acrilic (AA), prezența acestuia pe suprafața MnP a fost dovedită cu ajutorul spectroscopiei FTIR. În spectrul FTIR al pudrei de magnetită acoperită cu acid acrilic (MnP-AA), prezentat în Figura 8.3, pe lângă banda situată la 582 cm⁻¹ atribuită vibrației Fe-O din Fe₃O₄ [209], se observă și o serie de benzi suplimentare datorate acidului acrilic ce acoperă particulele de magnetită:

- banda largă situată la 3383 cm⁻¹ este atribuită vibrației de valență O-H;
- banda situată la 1633 cm⁻¹ corespunde vibrației de valență C=O;
- banda situată la 1435 cm⁻¹ corespunde vibrației de deformare C-H [211].

**Figura 8.3** Spectrul FTIR al pudrei de magnetită acoperită cu acid acrilic, MnP-AA.

Curba de magnetizație a pudrei este prezentată în Figura 8.4. Se observă că magnetizația de saturație este foarte bună, de 42.6 emu g⁻¹, ceea ce permite separarea cu ușurință a acesteia din soluții apoase prin folosirea unui magnet obișnuit. De asemenea pudra practic nu prezintă buclă de histereză ceea ce este tipic pentru particule superparamagnetice.

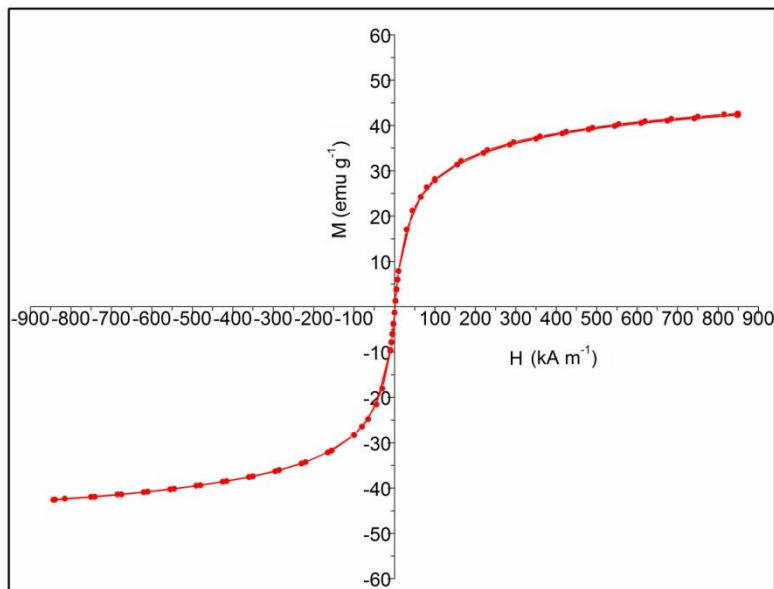


Figura 8.4 Curba de magnetizație a pudrei, MnP-AA la 25°C

8.2. Adsorbția colorantului cationic Methylene Blue folosind nanopudra obținută prin metoda coprecipitării

Pudra de magnetită acoperită cu acid acrilic (MnP-AA) a fost testată ca posibil adsorbant pentru eliminarea colorantului cationic Methylene Blue, MB, din soluții apoase [224,225].

Determinarea condițiilor optime de lucru și a izotermelor de echilibru, s-a făcut urmărind principalii factori care influențează procesul de adsorbție: pH-ul inițial al soluției de colorant, cantitatea de adsorbant utilizată (W), temperatura (T), concentrația inițială a soluției de colorant (C_0) și timpul necesar atingerii echilibrului (t).

Procesul a constat în determinarea cantității de colorant adsorbită pe pudră pe parcursul procesului și la echilibru (q_t , q_e) și a concentrației de colorant rămasă în soluție la echilibru (C_e).

- Volumul soluției de colorant utilizată pentru studii a fost de 50 mL. O soluție stoc de 1000 mg L^{-1} a fost preparată pentru colorantul MB prin dizolvare în apă distilată, urmând ca soluțiile de concentrație dorită să fie obținute prin diluare în apă distilată.
- Valoarea pH-ului a fost variată folosind soluții de NaOH (1M); Valoarea pH-ului nu a fost urmărită/controlată pe parcursul procesului de adsorbție sau la finalul acestuia.
- Soluția de colorant și adsorbantul au fost introduse în pahare Erlenmeyer de 100 mL cu dop, și supuse agitării folosind un shaker termostatat. Pe toată durata experimentelor, viteza de agitare s-a păstrat constantă la 200 rpm.
- Cantitatea de adsorbant utilizată a variat între 1 și 4 g L^{-1} .
- Temperaturile de lucru au fost: 25, 45 și 60°C .
- Concentrațiile inițiale de colorant au variat între 20 și 200 mg L^{-1} .

➤ După atingerea echilibrului probele au fost separate cu ajutorul unui magnet și decantare.

Pentru analiza spectrofotometrică s-a folosit un spectrofotometru UVmini-1240 SHIMADZU și cuve de cuarț cu dimensiuni ce variază între 0.1 și 1 cm. S-a trasat spectrul vizibil al colorantului MB, de concentrație cunoscută și s-a calculat extincția specifică (ϵ) pe baza legii Lambert-Beer la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție.

Studiile au fost facute citind absorbanta pentru soluțiile inițiale de colorant, pe parcursul procesului de adsorbție și la finalul acestuia.

Influența pH-ului soluției inițiale de colorant

pH-ul soluției este un factor important care afectează semnificativ procesul de adsorbție al coloranților, afectând proprietățile chimice și de suprafață ale moleculelor de colorant și ale adsorbantului [36,153,161,212,213]. În acest sens, influența pH-ului a fost testată pe domeniul 6.5-11; condiții de lucru concentrație inițială de colorant 50 mg L⁻¹, cantitate adsorbant 2 g L⁻¹, temperatură 25°C, timp de contact 3 ore, viteză de agitare 200 rpm.

Eficiența adsorbției MB a fost nesemnificativă pe domeniul de pH 6.5÷9.5 (<5%). La pH 10, însă eficiența de eliminare a colorantului este de 58% iar la pH 11 de 86%. În continuare, valoarea de pH 11 a fost aleasă ca valoare optimă pentru adsorbția MB folosind MnP-AA. Acest comportament poate fi explicat prin schimbarea sarcinii adsorbantului cu valoarea pH-ului. Așa cum am precizat în capitolele anterioare, valoarea pH-ului izoelectric pentru magnetită este 7.9 [216,217]; astfel, suprafața adsorbantului este încărcată negativ când pH > pH_{PZC} și pozitiv când pH < pH_{PZC}, ceea ce explică îmbunătățirea capacității de adsorbție la valori mari ale pH-ului datorită forțelor de atracție electrostatice ale acestuia și colorantul cationic MB..

Influența cantității de adsorbant

În scopul de a optimiza cantitatea de pudră utilizată în procesul de adsorbție al MB, patru valori diferite au fost luate în studiu, între 1 și 4 g L⁻¹ adsorbant. Condiții de lucru: concentrația inițială a colorantului 50 mg L⁻¹, pH-ul soluției 11, temperatura 25°C și timpul de contact 3 ore.

Randamentul de adsorbție al MB crește progresiv de la 85.48% la 92.39%, cu creșterea cantității de adsorbant de la 1 la 4 g L⁻¹, însă cantitatea adsorbită scade de la 42.74 la 11.55 mg g⁻¹ (Figura 8.5).

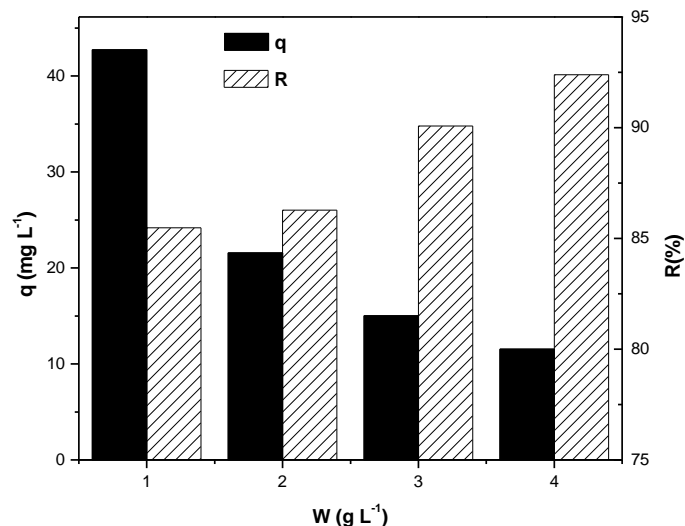


Figura 8.5 Influența cantității de adsorbant MnP-AA asupra adsorbției colorantului, MB

Aceste rezultate pot fi explicate prin existența mai multor centre active disponibile, cu creșterea cantității de adsorbant. Având în vedere diferența mică dintre randamentul pentru 3 g L⁻¹ (90.07%) comparativ cu 4 g L⁻¹ (92.39%), în continuare, din raționamente de cost/rentabilitate, pentru studii a fost aleasă valoarea de 3 g L⁻¹.

Influența temperaturii și a timpului de contact

Studiul influenței temperaturii a fost făcut pentru trei valori, și anume: 25, 45 și 60°C; condițiile de lucru fiind următoarele: concentrația inițială a soluției de MB 50 mg L⁻¹, pH-11 a soluției de MB, cantitatea de adsorbant 3 g L⁻¹.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 8.6. După cum se observă, creșterea temperaturii are un efect ușor negativ asupra cantității de colorant adsorbite, sugerând faptul că adsorbția MB este un proces exoterm. Procesul de adsorbție este foarte rapid, aproximativ 80% din cantitatea de MB fiind adsorbită în primele 10 minute, după care procesul devine mult mai lent, pe măsură ce sistemul se apropie de echilibru.

Această comportare se datorează numărului mare de locuri vacante, disponibile pe suprafața adsorbantului în stadiul inițial, care sunt ocupate gradual, în timp, ca rezultat al procesului de adsorbție.

Un timp de contact scurt pentru atingerea echilibrului va avea ca și efect cost operațional mai scăzut pentru sistemele de adsorbție reale [218]. De asemenea, tot din punct de vedere economic, se urmărește desfășurarea procesului cu costuri energetice cât mai scăzute; de aceea o temperatură cât mai apropiată de cea ambientală este de dorit. Temperatura optimă a sistemului de adsorbție a fost aleasă cea de 25°C.

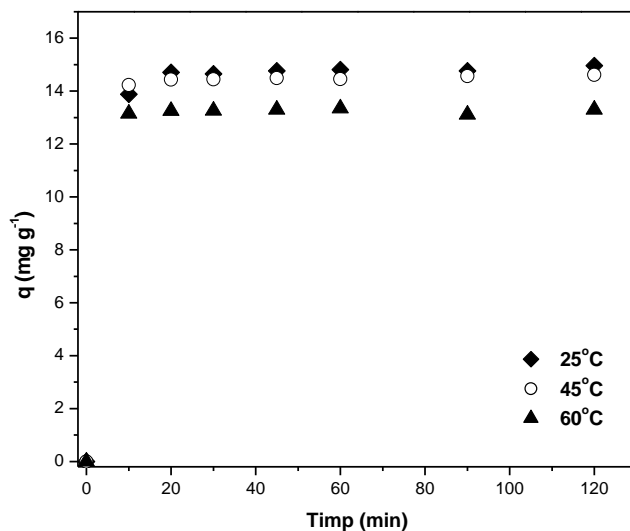


Figura 8.6 Influența temperaturii și a timpului de contact asupra adsorbției MB din soluție folosind MnP-AA

Influența concentrației inițiale asupra adsorbției

Influența concentrației inițiale de colorant asupra procesului de adsorbție a fost studiată în domeniul $20 \div 150 \text{ mg L}^{-1}$, rezultatele fiind prezentate în Figura 8.7 și Tabelul 8.2. Condiții de lucru: cantitate adsorbant 3 g L^{-1} , pH 11, temperatura 25°C , timp de contact 1 oră. Se observă creșterea cantității de colorant adsorbite cu creșterea concentrației inițiale a acestuia.

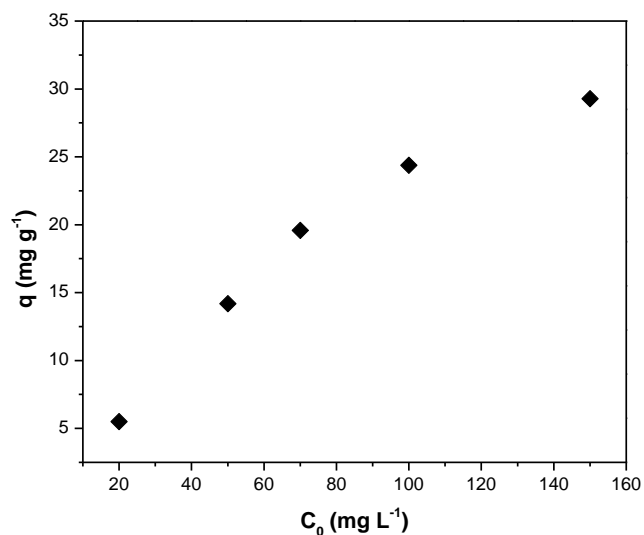


Figura 8.7 Influența concentrației inițiale de MB asupra adsorbției pe MnP-AA

Tabelul 8.2 Influența concentrației inițiale de colorant asupra cantității adsorbite

C_0 (mg L^{-1})	W (g L^{-1})	pH	T ($^{\circ}\text{C}$)	q_e (mg g^{-1})	R (%)
20	3	11	25	5.50	82.57
50	3	11	25	14.19	85.14
70	3	11	25	19.58	83.90
100	3	11	25	24.37	73.11
150	3	11	25	29.29	58.58

8.3. Prelucrarea datelor experimentale

Studiul cinetic al adsorbției MB folosind MnP-AA

Studiul cinetic al adsorbției colorantului MB folosind nanopudra magnetică acoperită cu acid acrilic, MnP-AA s-a realizat prin prelucrarea rezultatelor experimentale folosind formele liniare pentru patru modele cinetice: pseudo-ordin I, pseudo-ordin II, Elovich și difuzia între particule. Aceste ecuații au fost detaliate și discutate în Capitolul 3.

Studiul cinetic a fost făcut pentru cele trei temperaturi de lucru: 25, 45 și 60°C. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare R^2 , au fost determinați folosind regresia liniară.

Studiile cinetice au fost efectuate în următoarele condiții: pH 11, concentrația inițială 50 mg L^{-1} , cantitate de adsorbant 3 g L^{-1} . În Tabelul 8.3 sunt prezentate datele experimentale folosite în studiul cinetic la cele trei temperaturi. Reprezentarea grafică a funcțiilor cinetice este prezentată în Figurile 8.8-8.11. Valorile constantelor de viteză și ale parametrilor cinetici sunt prezentate în Tabelul 8.4. Analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor din ecuațiile ce descriu modelele teoretice, s-a efectuat cu programul expert ORIGIN versiunea 6.1.

Tabelul 8.3 Valori experimentale ale cantității de MB adsorbită pe MnP-AA funcție de timp și temperatură

Timp (min)	Cantitatea adsorbită q_t (mg g^{-1})		
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
	25	45	60
0	0	0	0
10	13.88	14.23	13.14
20	14.70	14.43	13.25
30	14.65	14.44	13.26
45	14.76	14.49	13.29
60	14.81	14.51	13.34

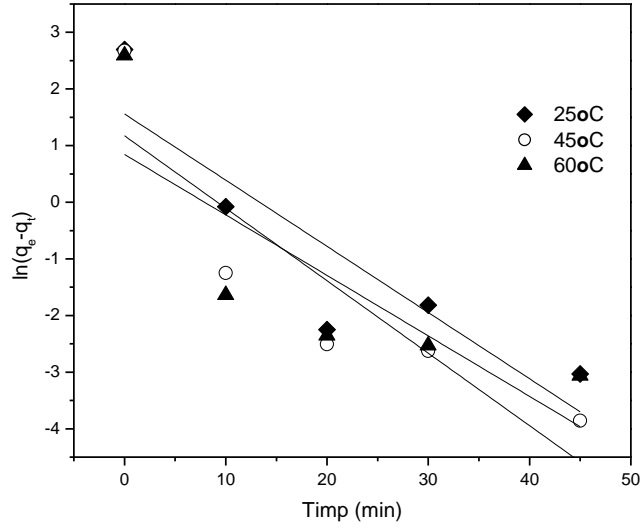


Figura 8.8 Modelele cinetice pentru adsorbția MB pe MnP-AA: ecuația de pseudo-ordin I

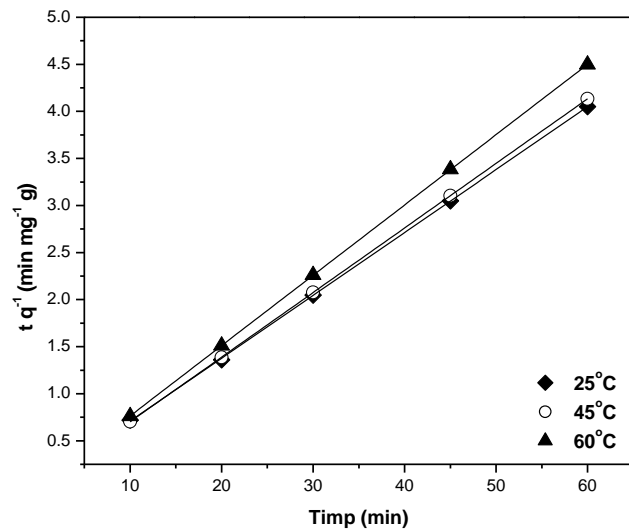


Figura 8.9 Modelele cinetice pentru adsorbția MB pe MnP-AA: ecuația de pseudo-ordin II

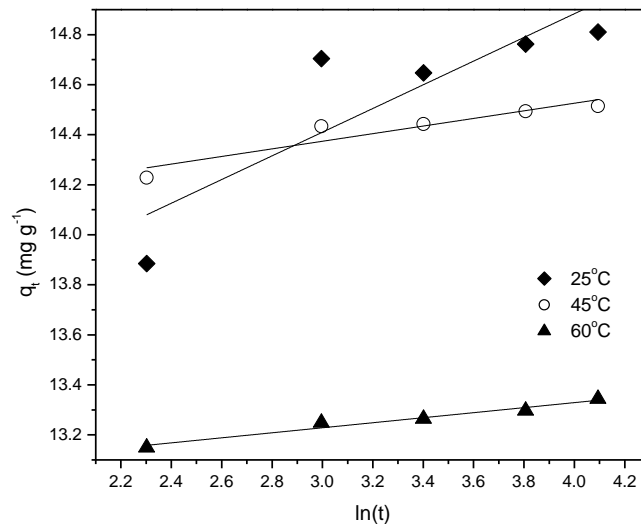


Figura 8.10 Modelele cinetice pentru adsorbția MB pe MnP-AA: ecuația Elovich

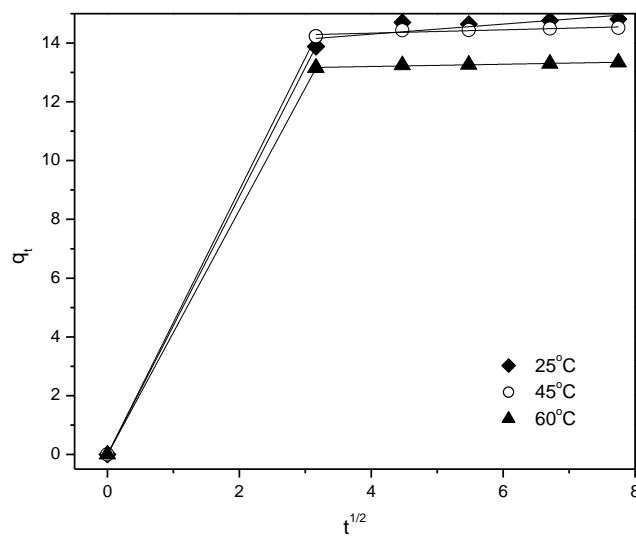


Figura 8.11 Modelele cinetice pentru adsorbția MB pe MnP-AA: modelul difuziei între particule

Din Figura 8.11 se poate observa că la aplicarea regresiei liniare în cazul modelului difuziei între particule există două domenii de regresie liniară, ceea ce confirmă că procesul de adsorbție are loc în mai multe etape:

- prima etapă reprezintă etapa de difuzie rapidă a colorantului pe suprafața externă a adsorbantului (primele 10 minute);
- a doua etapă liniară reprezintă adsorbția graduală datorată difuziei între particule [146,219].

Conform rezultatelor prezentate în Tabelul 8.4 se poate afirma că procesul de adsorbție a colorantului MB este descris de ecuația de pseudo-ordin II. În acest caz valorile experimentale pentru q_e sunt apropiate de cele obținute folosind modelul cinetic, iar valorile coeficienților de corelare pentru toate cele trei temperaturi este aproape unitar. Valoarea constantei k_2 crește cu creșterea temperaturii cea ce sugerează o scădere a timpului necesar atingerii echilibrului odată cu creșterea temperaturii.

Același rezultat s-a obținut și în cazul utilizării nanopudrei magnetice obținută prin combustie (Capitol 7). În Tabelul 8.5 sunt prezentate comparativ datele cinetice pentru ecuația de pseudo-ordin II obținute folosind cei doi adsorbantți (MnP și MnP-AA) la temperatura optimă (25°C).

Tabelul 8.4 Parametrii cinetici ai adsorbției colorantului MB folosind MnP-AA

Ecuția cinetică	Parametri		Temperatura (°C)		
			25	45	60
Pseudo-ordin I	k_1	(min^{-1})	0.1169	0.1280	0.1068
	$q_{e(\text{calc})}$	(mg g^{-1})	4.75	3.24	2.33
	R^2		0.7349	0.7183	0.5532
Pseudo-ordin II	k_2	($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.1100	0.3022	0.3592
	$q_{e(\text{calc})}$	(mg g^{-1})	14.97	14.57	13.3761
	$q_{e(\text{exp})}$	(mg g^{-1})	14.81	14.51	13.3439
	h	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	24.6366	64.1437	64.2674
	R^2		0.9999	1	0.9999
Modelul Elovich	a	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	3.90E+11	8.49E+38	7.03E+54
	β	(g mg^{-1})	2.1124	6.5759	9.9473
	R^2		0.6754	0.8483	0.9537
Modelul difuziei între particule	$k_{p(\text{I})}$	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	4.3908	4.4994	4.1582
	$C_{(\text{I})}$		2.51E-15	1.26E-15	1.26E-15
	$R^2_{(\text{I})}$		1	1	1
	$k_{p(\text{II})}$	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	0.1714	0.059	0.0386
	$C_{(\text{II})}$		13.616	14.11	13.0478
	$R^2_{(\text{II})}$		0.5354	0.7359	0.9132

Tabelul 8.5 Comparație între datele cinetice obținute pentru îndepărtarea colorantului MB folosind MnP și MnP-AA

			Pudra	
			MnP-AA	MnP
Pseudo-ordin II	k_2	($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.1100	0.01330
	$q_{e(\text{calc})}$	(mg g^{-1})	14.97	24.15
	$q_{e(\text{exp})}$	(mg g^{-1})	14.81	23.79
	h	($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	24.6366	7.7586
	R^2		0.9999	0.9994

După cum se poate observa din datele prezentate în Tabelul 8.5, pudra obținută prin metoda combustiei (MnP) prezintă o capacitate de adsorbție mai mare decât cea obținută prin coprecipitare (MnP-AA), dar MnP-AA prezintă o viteză inițială de adsorbție mult mai mare. De asemenea, timpul de atingere a echilibrului este mult mai scăzut pentru MnP-AA, când se obține un randament de aproximativ 80% după 10 minute comparativ cu MnP, când randamentul este de aproximativ 80% după 30 de minute.

Studiul izotermelor de echilibru

Datele experimentale au fost analizate utilizând 6 izoterme de echilibru:

- 3 izoterme cu 2 parametri (Langmuir, Freundlich, Temkin);
- 3 izoterme cu 3 parametri (Redlich-Peterson, Toth, Sips).

Studiul a fost făcut ținând cont de condițiile optime stabilite anterior: cantitate de adsorbant 2 g L^{-1} , temperatura 25°C , pH 11.

Având în vedere că timpul necesar atingerii echilibrului crește cu creșterea concentrației, s-a stabilit că timpul de contact între soluția de colorant și adsorbant este de 100 de minute. Domeniul pentru concentrația inițială de colorant luat în studiu este de $20\text{-}150\text{ mg L}^{-1}$.

Rezultatele experimentale obținute pentru studiul izotermelor sunt prezentate în Tabelul 8.6, iar analiza grafică a acestora este prezentată în Figurile 8.12 și 8.13. Parametrii izotermelor de adsorbție studiate și rezultatele analizei statistice a datelor obținute sunt prezentate în Tabelul 8.7. Pentru studiu au fost folosite formele neliniarizate ale ecuațiilor de echilibru. Analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor din ecuațiile ce descriu modelele teoretice, s-a efectuat cu programul expert ORIGIN versiunea 6.1.

Tabelul 8.6 Valori experimentale ale cantității adsorbite la echilibru (q_e), respectiv ale concentrației la echilibru (C_e), pentru adsorbția colorantului MB folosind MnP-AA

Concentrație inițială	Concentrația soluției la echilibru	Cantitatea adsorbită la echilibru
C_0 (mg L^{-1})	C_e (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})
20	3.48	5.50
50	7.43	14.19
70	11.27	19.58
100	26.89	24.37
150	62.13	29.29

Comparând coeficienții de corelare obținuți pentru cele șase izoterme se constată că izoterma Redlich-Peterson ($R^2=0.9641$) descrie cel mai bine procesul de adsorbție a colorantului MB pe nanopudra magnetică MnP-AA. Valoarea coeficientului de corelare aproape egală cu cea obținută pentru izoterma Langmuir ($R^2=0.9640$) indică natura omogenă a suprafeței adsorbantului.

Izoterma Redlich-Peterson combină elementele izotermelor Langmuir și Freundlich, iar pentru valoarea lui $\beta = 1$, ea se reduce la forma izotermei Langmuir. Din Tabelul 8.7 se observă că valoarea pentru β este de 1.0505 astfel încât se poate considera o natură omogenă a suprafeței adsorbantului și adsorbția în monostrat conform teoriei Langmuir.

Capacitatea maximă de adsorbție calculată din izoterma Langmuir este de 35.20 mg g^{-1} și poate fi corelată cu structura predominant mesoporoasă a adsorbantului cu un volum total mic al porilor ($0.23\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$).

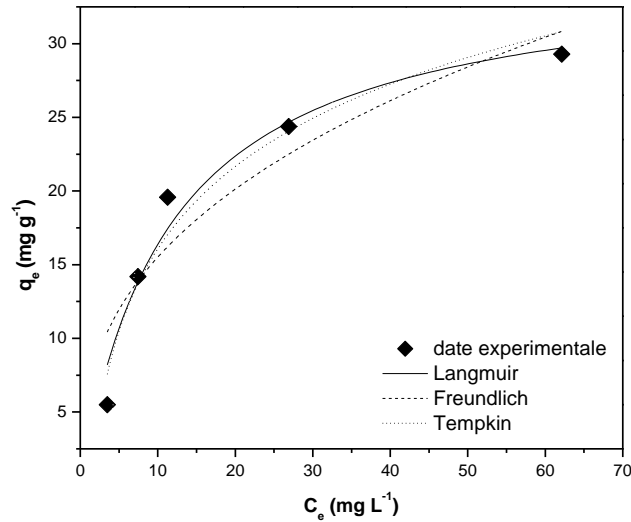


Figura 8.12 Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu 2 parametrii pentru adsorbția colorantului MB din soluții apoase folosind MnP-AA

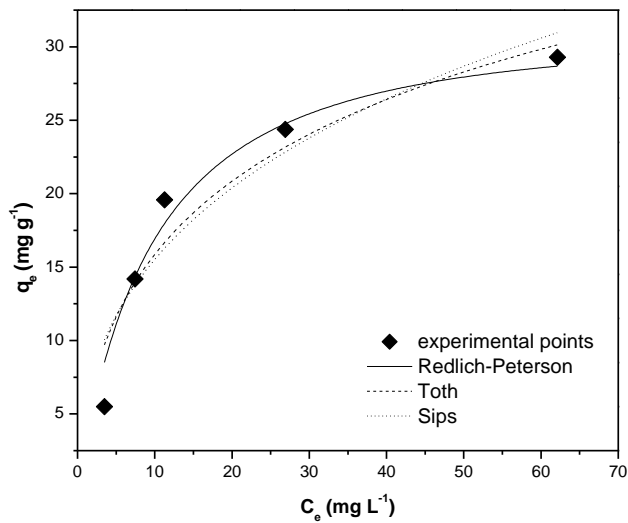


Figura 8.13 Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție cu 3 parametrii pentru adsorbția colorantului MB din soluții apoase folosind MnP-AA

În Tabelul 8.8 sunt prezentate comparativ capacitățile de adsorbție a diverși adsorbânți cu proprietăți magnetice, indicați în literatură, pentru îndepărtarea MB. Se poate observa că, capacitatea maximă de adsorbție a MnP-AA este mai mare decât a pudrei studiată anterior MNP, dar și decât cea raportată de Gong și colaboratorii [220], unde se utilizează un nanocompozit magnetic de nanotuburi de carbon. Capacitatea maximă de adsorbție este însă apropiată de cea pentru magnetita acoperită cu acid poliacrilic și obținută prin metoda coprecipitării [151] și mai mică

decât cele raportate de Madrakian și colaboratorii [153] respectiv Ai și colaboratorii [160].

Tabelul 8.7 Parametrii izotermelor de echilibru pentru adsorbția colorantului MB pe MnP-AA

Izoterma	Parametrii și coeficienți de corelare	Valori
Langmuir	R^2	0.9640
	K_L	0.0871
	q_m	35.20
	R_L	$0.36 \div 0.071$
Freundlich	R^2	0.8776
	K_F	6.5185
	n	2.6569
Temkin	R^2	0.9605
	K_D	0.7320
	b	306.93
Redlich-Peterson	R^2	0.9641
	K_R	3.1242
	a_R	0.0754
	β	1.0505
Toth	R^2	0.9166
	K_t	0.6318
	q_m	81.7392
	t	0.3350
Sips	R^2	0.8914
	K_S	0.0012
	q_m	131.87
	n	2.1925

Tabel 8.8 Capacitatea maximă de adsorbție pentru MB utilizând diverși adsorbânți de oxid de fier

Adsorbant	Cantitate adsorbită (mg g^{-1})	Referință
MnP-AA	35.20	Această lucrare
MNP	25.54	Această lucrare
MMWCNT	15.74	[220]
MWCNT	15.87	[220]
Magnetite Powder	20.74	[151]
Magnetite Powder coated with PAA	39.1	[151]
MMMWCNT	48.1	[153]
REC- Fe_3O_4	31.18	[162]
M-MWCNT	48.06	[160]

8.4. Mecanismul adsorbției

Informații privind mecanismul adsorbției colorantului cationic MB pe pudra de magnetită acoperită cu acid acrilic s-au obținut prin analiza spectrelor FTIR ale adsorbantului (MnP-AA) înainte de adsorbție, a colorantului (MB) și a adsorbantului după adsorbție (MnP-AA+MB) (Figura 8.14).

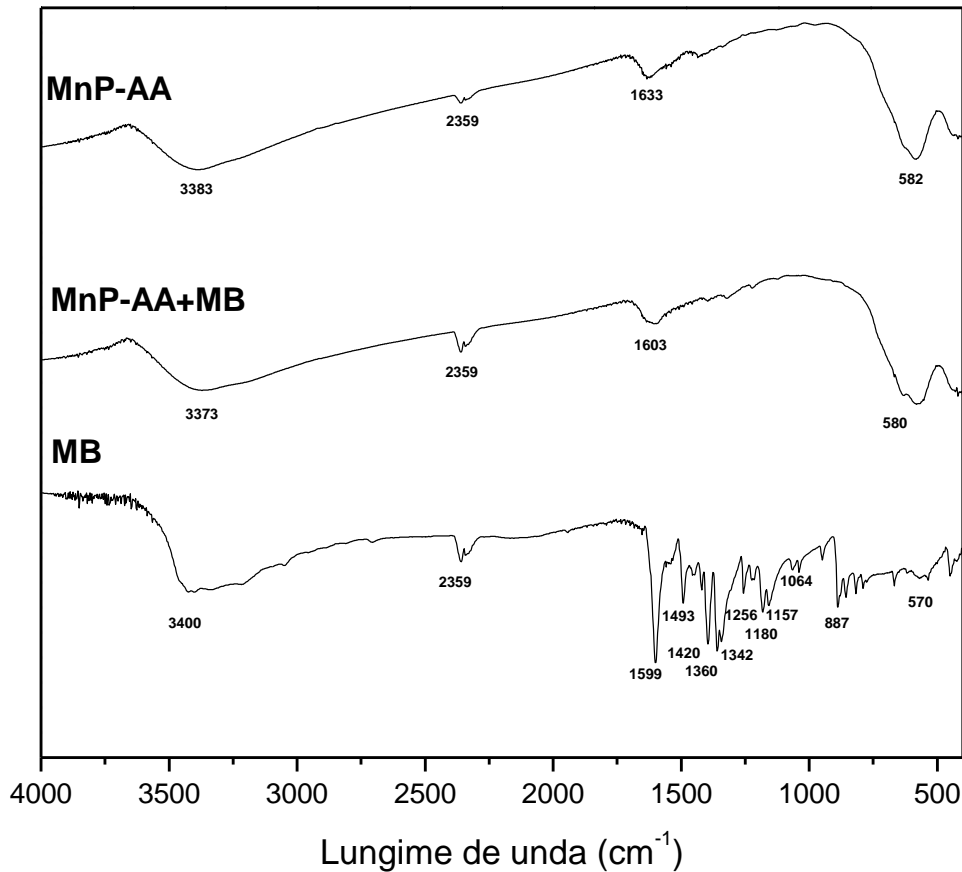


Figura 8.14 Spectrele FTIR pentru MnP-AA, MB și MnP-AA+MB

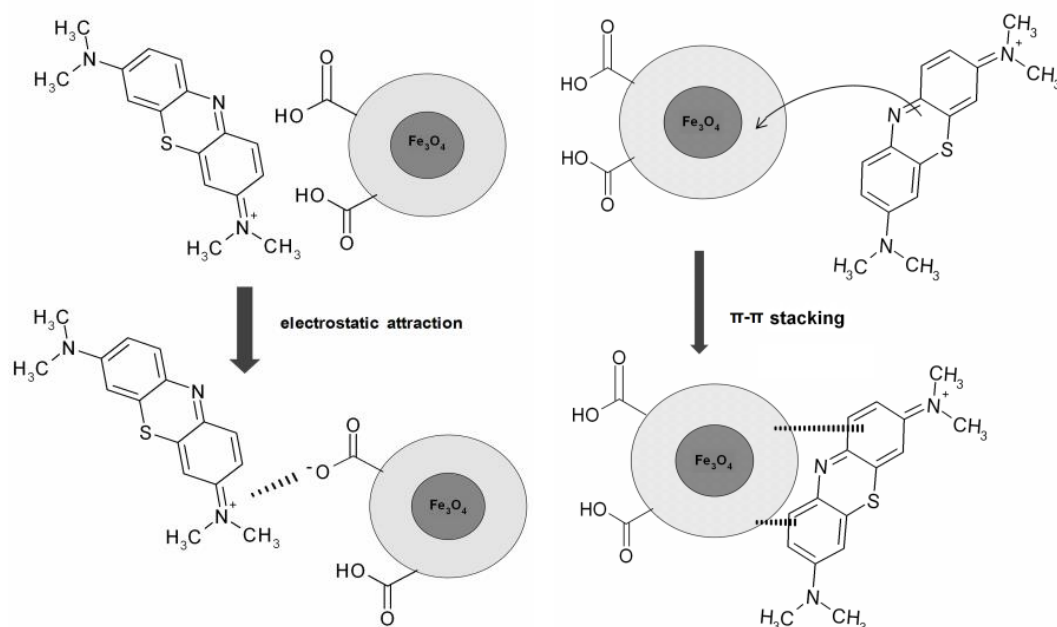
Se observă că în spectrul FTIR al adsorbantului după adsorbție apar benzi noi situate la 1603 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} și 1360 cm^{-1} care pot fi atribuite vibrațiilor nucleului aromatic, precum și vibrațiilor de valență ale grupării C-N din MB. Prezența acestor benzi adiționale în spectrul adsorbantului după adsorbție confirmă faptul că colorantul MB a fost ancorat pe suprafața adsorbantului. De asemenea se observă că banda situată la 1633 cm^{-1} , prezentă în spectrul FTIR al adsorbantului înainte de adsorbție, s-a deplasat spre numere de undă mai mici (1603 cm^{-1}) ceea ce poate fi atribuit formării ionului carboxilat (COO^-), care conform datelor din literatură [211,226] prezintă o bandă caracteristică între 1550 și 1610 cm^{-1} .

Prin urmare se poate afirma că:

- MB este un colorant cationic ce poate fi adsorbit cu ușurință prin forțe electrostatice pe suprafața încărcată cu sarcini negative a adsorbantului;
- MB prezintă o moleculă planară ceea ce ușurează adsorbția prin interacțiuni de tip π - π între scheletul aromatic și suprafața adsorbantului.

Prin urmare, atracția electrostatică și interacțiunile de tip π - π între MB și MnP-AA ar putea fi responsabile pentru capacitatea ridicată de adsorbție dovedită de pudra de magnetită acoperită cu acid acrilic. Ilustrarea schematică a posibilelor interacțiuni

între MB și MnP-AA este prezentată în Schema 8.2.



Schema 8.2 Ilustrarea schematică a posibilelor interacțiuni între MB și MnP-AA

8.5. Concluzii

S-a realizat sinteza și caracterizarea unei nanopudre magnetice de oxid de fier prin metoda coprecipitării pornind de la un amestec de FeSO₄ și FeCl₃. Pudra obținută este o magnetită cu o suprafață specifică de 97.76 m² g⁻¹ cu un diametru mediu al porilor de 9.38 nm. Aceasta a fost acoperită cu acid acrilic în scopul stabilizării și a îmbunătățirii capacității de adsorbție a magnetitei.

Având în vedere efectul semnificativ al pH-ului mediului asupra capacității de adsorbție a magnetitei s-a studiat influența acestuia pe domeniul 6.5-11.0. Valori semnificative ale capacității de adsorbție au fost obținute pentru pH > 10. În studiile ulterioare s-a ales ca valoare de lucru pH-ul 11. Acest fapt se datorează caracterului amfoter al magnetitei, care la valori de pH > pHPZC este încărcată negativ, favorizând adsorbția speciilor cationice.

S-a stabilit că prin creșterea cantității de pudră randamentul crește progresiv de la 85.48% la 92.39%. De asemenea s-a demonstrat creșterea cantității adsorbite cu creșterea concentrației inițiale a colorantului.

Procesul de adsorbție este exoterm și foarte rapid, în primele 10 minute adsorbindu-se aproximativ 80% din cantitatea de colorant.

Din punct de vedere cinetic, procesul este descris de ecuația de pseudo-ordin II, cu valori ale R² aproape unitare. Modelul difuziei între particule prezintă două zone de adsorbție: etapa rapidă, primele 10 minute ale procesului când este adsorbită cea mai mare a colorantului și o etapă lentă, cu stabilirea echilibrului.

Comportamentul la echilibru este descris de izoterma Redlich-Peterson, cu o valoare a coeficientului β de 1.0505 astfel încât se poate considera o natură omogenă a suprafeței adsorbantului și adsorbția în monostrat conform teoriei Langmuir.

Capacitatea maximă de adsorbție calculată din izoterma Langmuir este de 35.20 mg g⁻¹.

Mecanismul adsorbției implică forțe de atracție electrostatice între colorantul MB și nanopudra magnetică.

Prin urmare, nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic prezintă atât capacitate de adsorbție ridicată cât și avantajul separării ușoare a fazelor cu ajutorul unui magnet, caracteristici care o recomandă ca posibil viitor adsorbant ce poate fi utilizat la scară largă pentru eliminarea colorantului cationic Methylene Blue din ape reziduale.

9. Concluzii generale

Obiectivele propuse în cadrul tezei au fost îndeplinite în totalitate, rezultând următoarele concluzii:

Concluzii privind evaluarea capacității de adsorbție a coloranților direcți folosind un copolimer funcționalizat

S-a investigat un nou material polimeric și anume, clorura de trimetilamoniu a stiren-divinilbenzenului ca posibil adsorbant pentru eliminarea a doi coloranți direcți derivați ai 4,4'-diaminobenzanilidei, Direct Red (RD) și Direct Green (GD) din soluții apoase.

S-a stabilit că cele mai bune valori ale capacității de adsorbție au fost obținute la pH neutru, ceea ce convine atât din punct de vedere economic cât și din punct de vedere al efectului asupra mediului înconjurător.

S-a demonstrat că pentru valori scăzute ale concentrației inițiale de colorant, procesul a fost cantitativ și rapid, cu un randament de 90.14% pentru RD, respectiv 98.53% pentru GD, cea mai mare parte a coloranților fiind adsorbită în primele 45 de minute.

Procesul studiat este endoterm, creșterea temperaturii având un efect pozitiv asupra randamentului și cantității adsorbite.

S-a stabilit că cinetica adsorbției celor doi coloranți pe adsorbantul polimeric urmează modelul de pseudo-ordin II.

S-a demonstrat că adsorbția celor doi coloranți pe copolimerul funcționalizat este descrisă de modelul izotermei Sips, capacitățile maxime de adsorbție determinate prin calcul fiind de 65.35 mg g⁻¹ pentru RD, respectiv 95.55 mg g⁻¹ pentru GD.

Având în vedere capacitățile bune de adsorbție și randamentele ridicate obținute la temperatură ambientală și pH neutru, neimplicând costuri suplimentare de compuși chimici sau energie se poate considera noul copolimer investigat, ca posibil adsorbant pentru îndepărtarea coloranților direcți din soluții apoase, dar și a altor coloranți anionici.

Concluzii privind biosorbția colorantului cationic Methylene Blue. Modelarea procesului de sorbție

S-a investigat posibilitatea utilizării unui biosorbant, pănușii de porumb, pentru eliminarea cu randamente foarte bune, comparabile cu cele ale cărbunelui activ a colorantului Methylene blue din soluții apoase.

S-a demonstrat efectul favorabil al creșterii cantității de biosorbant asupra randamentului de adsorbție a colorantului MB.

S-a stabilit efectul favorabil al creșterii concentrației inițiale a soluției de colorant asupra randamentului de adsorbție, acesta fiind de aproximativ 90% pe tot domeniul de concentrație studiat. Timpul de stabilire a echilibrului a fost 80 minute.

Procesul studiat este exoterm, creșterea temperaturii având un impact negativ asupra adsorbției iar din punct de vedere cinetic procesul este descris de ecuația de pseudo-ordin II.

Procesul la echilibru este descris de izoterma Sips, cu o valoare a coeficientului de corelare aproape unitară.

Datele termodinamice au confirmat natura spontană a procesului, cu existența unei dezordini crescute la interfața solid-soluție în timpul adsorbției colorantului MB pe pănuși de porumb.

Analiza factorială a procesului de adsorbție a confirmat datele obținute prin experimente clasice, valorile obținute fiind foarte apropiate.

S-a demonstrat avantajul utilizării analizei factoriale în studiul proceselor de adsorbție, acestea reducând mult nivelul de muncă, materiale consumate, energie, timp, etc.

S-a demonstrat că, disponibilitatea pe o arie geografică mare, cantitatea mare de deșeu de pănuși de porumb generată anual, prețul de achiziție, prelucrare și depozitare scăzut, la care se adaugă randamentele foarte bune obținute la temperatură ambientală și pH-ul soluției de colorant, recomandă utilizarea acestor biopolimeri pentru adsorbția coloranților cationici din ape reziduale.

Concluzii privind utilizarea nanopudrelor magnetice în tratarea apelor reziduale colorate

S-a investigat posibilitatea utilizării unui nou adsorbant magnetic, obținut prin metoda combustiei, ce nu a mai fost menționat în literatură, pentru eliminarea unor coloranți din soluții apoase.

S-a demonstrat posibilitatea utilizării cu randamente foarte bune a aceleiași pudre magnetice atât pentru eliminarea coloranților cationici cât și a celor anionici din soluții apoase.

Nanopudra magnetică este stabilă pe domeniul de $\text{pH} > 6$, când trecerea ionilor de Fe din adsorbant în soluție este neglijabilă.

S-a stabilit că pH-ul este factorul care influențează semnificativ procesul de adsorbție. Astfel, creșterea valorii pH-ului favorizează adsorbția colorantului cationic MB, valoarea optimă fiind stabilită la 11 în timp ce scăderea valorii pH-ului favorizează adsorbția colorantului anionic CR, valoarea optimă fiind stabilită la 6.

S-a evidențiat efectul favorabil al creșterii cantității de adsorbant asupra randamentului de adsorbție.

S-a demonstrat că adsorbția colorantului MB este un proces exoterm, defavorizat de creșterea temperaturii, pe când adsorbția colorantului CR este un proces endoterm, favorizat de creșterea temperaturii.

Creșterea concentrației inițiale produce în cazul ambilor coloranți o creștere a cantității adsorbite per unitate de masă de adsorbant, această creștere fiind mai pronunțată în cazul colorantului anionic CR.

S-a demonstrat că din punct de vedere cinetic, procesele de adsorbție a ambilor coloranți sunt descrise de ecuația de pseudo-ordin II,

Studiul la echilibru al adsorbției celor doi coloranți a demonstrat că adsorbția colorantului cationic MB este descrisă de modelul Langmuir ($R^2=0.9987$) în timp ce adsorbția colorantului anionic CR este descrisă de modelul Temkin ($R^2=0.9721$).

S-a demonstrat posibilitatea de regenerare și reutilizare a nanopudrei magnetice în mai multe cicluri de adsorbție-desorbție, atât în cazul colorantului cationic (MB) cât și în cazul celui anionic (CR).

În cazul colorantului MB au fost realizate opt cicluri de adsorbție-desorbție iar pentru colorantul CR au fost realizate cinci cicluri de adsorbție-desorbție. Randamentele globale după ciclurile de adsorbție-desorbție au fost de 82.76% pentru MB, respectiv de 74.57% pentru CR.

Prin urmare, posibilitatea de utilizare a aceleiași pudre magnetice atât pentru eliminarea unor coloranți cationici cât și a unor coloranți anionici din soluții apoase, precum și posibilitatea de regenerare și reutilizare a acestora în mai multe cicluri adsorbție-desorbție, dovedește că nanopudra preparată prin metoda combustiei este un adsorbant excelent, cu mare potențial de epurare a apelor uzate la scară industrială.

Concluzii privind sinteza prin metoda coprecipitării, caracterizarea și testarea unei nanopudre de magnetită acoperită cu acid acrilic ca adsorbant pentru eliminarea coloranților cationici din soluții apoase

Magnetita stabilizată cu acid acrilic s-a obținut direct, într-o singură etapă; aceasta a fost caracterizată și testată ca adsorbant pentru eliminarea colorantului cationic Methylene Blue din soluții apoase.

În scopul eficientizării procesului de îndepărtare a colorantului din soluții apoase, s-a studiat efectul unor parametri cum sunt: concentrația inițială a sorbitului, timpul de contact și valoarea pH-ului asupra procesului de adsorbție

S-a demonstrat că procesul de adsorbție este puternic influențat de pH, valori semnificative ale capacității de adsorbție au fost obținute pentru $\text{pH} > 10$. Acest fapt se datorează caracterului amfoter al magnetitei, care la valori de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ este încărcată negativ, favorizând adsorbția speciilor cationice.

S-a stabilit că prin creșterea cantității de pudră randamentul crește progresiv de la 85.48% la 92.39%. De asemenea s-a demonstrat creșterea cantității adsorbite cu creșterea concentrației inițiale a colorantului.

Procesul de adsorbție este exoterm și foarte rapid, în primele 10 minute adsorbându-se aproximativ 80% din cantitatea de colorant.

Studiile cinetice au demonstrat că, procesul este descris de ecuația de pseudo-ordin II, iar izoterma Redlich-Peterson descrie cel mai bine comportarea la echilibru.

S-a demonstrat că mecanismul adsorbției colorantului MB pe magnetita stabilizată cu acid acrilic implică forțe de atracție electrostatice între colorant și nanopudra magnetică.

Prin urmare, nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic prezintă atât capacitate de adsorbție ridicată cât și avantajul separării ușoare a fazelor cu ajutorul unui magnet, caracteristici care o recomandă ca posibil viitor adsorbant ce poate fi utilizat la scară largă pentru eliminarea colorantului cationic Methylene Blue din ape reziduale.

Din studiul efectuat rezultă următoarele concluzii principale:

1. Toate cele trei clase de adsorbanti luate în studiu pot fi recomandate ca posibili adsorbanti pentru îndepărtarea coloranților din ape reziduale, randamentele obținute sunt bune, comparabile cu cele prezentate în literatura de specialitate.
2. Polimerii de sinteză pot fi funcționalizați cu ușurință pentru îndepărtarea unor clase specifice de poluanți.

3. Pănușii de porumb sunt ieftini, accesibili, prelucrarea lor pentru procesul de adsorbție este ușoară, îndepărtarea lor se face ulterior prin ardere, generând energie.
4. Utilizarea nanopudrelor magnetice în procesul de adsorbție rezolvă problema separării adsorbantului încărcat cu colorant prin aplicarea unui câmp magnetic exterior, iar caracterul amfoter al magnetitei recomandă utilizarea acestora pentru îndepărtarea coloranților ionici din soluții apoase.
5. Procesul de adsorbție este puternic influențat de pH-ul soluției de colorant care influențează forma de ionizare atât a colorantului cât și a grupelor funcționale de pe suprafața adsorbantului, indicând o adsorbție prin forțe electrostatice.
6. Creșterea temperaturii are un impact negativ în cazul utilizării pănușilor de porumb și a nanopudrelor magnetice pentru îndepărtarea colorantului cationic MB din soluții apoase, respectiv un efect pozitiv în cazul utilizării copolimerului StDVB-NMe pentru îndepărtarea coloranților direcți DR și DG și al nanopudrei magnetice obținută prin metoda combustiei pentru îndepărtarea colorantului anionic CR.
7. Creșterea cantității de adsorbant are un efect pozitiv asupra randamentului de adsorbție prin creșterea numărului de centre active de adsorbție disponibile, dar cantitatea de colorant adsorbită per gram de pudră scade.
8. Creșterea concentrației inițiale are ca și efect o creștere a cantității de colorant adsorbită per gram de pudră datorită creșterii gradientului de concentrație odată cu concentrația, care acționează împotriva forțelor de rezistență la transferul de masă.
9. Din punct de vedere cinetic procesele de adsorbție au fost descrise de ecuația de pseudo-ordin II, cu coeficienți de corelare aproape unitară, care presupune că forța motrice a procesului de adsorbție este proporțională cu numărul de centre de adsorbție active.
10. În cazul utilizării nanopudrelor magnetice se pot observa două zone disticte de adsorbție, și anume o etapă rapidă când este adsorbită cea mai mare parte a cantității de colorant, respectiv o etapă lentă cu stabilirea echilibrului.
11. Studiul izoremelor de echilibru arată că procesul este descris de ecuațiile:
 - Sips pentru adsorbția coloranților DR și DG folosind copolimerul StDVB-NMe și a colorantului MB pe pănuși de porumb
 - Langmuir pentru adsorbția colorantului MB pe nanopudra obținută prin combustie (MNP);
 - Temkin pentru adsorbția colorantului CR pe nanopudra obținută prin combustie (MNP);
 - Redlich-Peterson pentru adsorbția colorantului MB pe nanopudra obținută prin coprecipitare (MnP-AA).
12. Studiile de adsorbție-desorbție realizate pentru pudra magnetică obținută prin metoda combustiei prezintă un randament global bun pentru 8 cicluri de reutilizare pentru colorantul MB, respectiv 5 cicluri pentru colorantul CR, ceea ce duce la o scădere a costurilor de proces prin recuperarea și reutilizarea adsorbantului. De asemenea procesul de desorbție utilizat presupune utilizarea alcoolului etilic, ceea ce recomandă utilizarea acestuia și pentru recuperarea din soluții a compușilor scumpi sau cu activitate biologică .

Caracterul original al tezei de doctorat este susținut de 3 lucrări științifice publicate în reviste ISI, 2 lucrări științifice trimisă spre publicare la reviste ISI și 4 lucrări comunicate la conferințe și workshop-uri din țară și străinătate.

BIBLIOGRAFIE

1. Gurr E. Synthetic Dyes in Biology, Medicine And Chemistry. 1971, New York, Academic Press Inc.
2. Fu Y, Vijayaraghavan K. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Advances in Environmental Research* 7, 239-247, 2002.
3. Kaushik P, Malik A. Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential - Review article. *Environment International* 35, 127-141, 2009.
4. Gupta SK, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2313-2342, 2009.
5. Kunamneni A, Ghazi I, Camarero S, Ballesteros A, Plou FJ, Alcalde M. Decolorization of synthetic dyes by laccase immobilized on epoxy-activated carriers. *Process Biochemistry* 43, 169-178, 2008.
6. Hunger K. *Industrial Dyes - Chemistry, Properties, Applications*. 2003, Weinheim, WILEY-VCH.
7. Salleh MAM, Mahmoud DK, Wan Abduk Karin WA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 280, 1-13, 2011.
8. Ali H. Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. *Water Air Soil Pollut* 213, 251-273, 2010.
9. <http://en.wikipedia.org/wiki/Pollution>
10. <http://en.wikipedia.org/wiki/Pollutant>
11. Bayramoglu G, Yacup Arica M. Biosorption of benzidine based textile dyes "Direct Blue 1 and Direct Red 128" using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials* 143, 135-143, 2007.
12. Gianfreda L, Rao MA. Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soil: a review. *Enzyme and Microbial Technology* 35, 339-354, 2004.
13. Vijayaraghavan K, Yun Y-S. Bacterial biosorbents and biosorption. Research review paper. *Biotechnology Advances* 26, 266-291, 2008.
14. Bayramoglu G, Yacup Arica M. Biosorption of benzidine based textile dyes "Direct Blue 1 and Direct Red 128" using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials* 143, 135-143, 2007.
15. Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International* 30, 953-971, 2004.
16. Champagne PP, Ramsay JA. Reactive blue 19 decolouration by laccase immobilized on silica beads. *Applied Microbiology and Biotechnology* 77, 819-823, 2007.
17. Gong R, Zhang X, Liu H, Sun Y, Liu B. Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel. *Bioresource Technology* 98, 1319-1323, 2007.
18. Akar ST, Gorgulu A, Akar T, Celik S. Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by *Capsicum annum* seeds: Batch and continuous mode biosorption applications. *Chemical Engineering Journal* 168, 152-133, 2011.
19. Hamid M, Rehman K. Potential applications of peroxidases - Review . *Food Chemistry* 115, 1177-1186, 2009.
20. Aksu Z, Tezer S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*. 40, 1347-1361, 2005.

21. Mohan SV, Prasad KK, Rao NC, Sarma PN. Acid azo dye degradation by free and immobilized horseradish peroxidase (HRP) catalyzed process. *Chemosphere* 58, 1097-1105, 2005.
22. Shi B, Li G, Wang D, Feng C, Tang H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials* 143, 567-574, 2007.
23. Akar ST, Gorgulu A, Kaynak Z, Anilan B, Akar T. Biosorption of Reactive Blue 49 dye under batch and continuous mode using a mixed biosorbent of macro-fungus *Agaricus bisporus* and *Thuja orientalis* cones. *Chemical Engineering Journal* 148, 26-34, 2009.
24. Jonstrup M, Kumar N, Murto M, Mattiasson B. Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. *Desalination* 280, 339-346, 2011.
25. El Nemr A, Abdelwahab O, El-Sikaily A, Khaled A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 161, 102-110, 2009.
26. Namasivayam C, Sumithra S. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste. *Journal of Environmental Management* 74, 207-215, 2005.
27. Xu P, Zeng G-M, Huang C, Xie GX, Liu ZF. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment* 424, 1-10, 2012.
28. Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1-9, 2009.
29. Deval F, Crini G, Bertini S, Filiatre C, Torri G. Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers. *Carbohydrate Polymers* 60, 67-75, 2005.
30. Dong Y, Lin H, Qu F. Synthesis of ferromagnetic ordered mesoporous carbons for bulky dye molecules adsorption. *Chemical Engineering Journal* 193-194, 169-177, 2012.
31. Noroozi B, Sorial GA. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *Journal of Environmental Sciences* 25(3), 419-429, 2013.
32. Ismail B, Hussain ST, Akram S. Adsorption of methylene blue onto spinel magnesium aluminate nanoparticles: Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 219, 395-402, 2013.
33. He Y, Li G, Wang H, Zhao J, Su H, Huang Q. Effect of operating conditions on separation performance of reactive dye solution with membrane process. *Journal of Membrane Science* 321, 183-189, 2008.
34. Sostar-Turk S, Simonic M, Petrinic I. Wastewater treatment after reactive printing. *Dyes Pigments* 64, 147-152, 2005.
35. Mishra A, Bajpai M. The flocculation performance of Tamarindus mucilage in relation of removal of vat and direct dyes. *Bioresource Technology* 97, 1055-1059, 2006.
36. Mahapatra A, Mishra BG, Hota G. Adsorptive removal of Congo red dye from waste water by mixed iron oxide-alumina nanocomposites. *Ceramics International* 39, 5443-5451, 2013.
37. Huang CP, Huang YF, Cheng HP, Huang YH. Kinetic study of an immobilized iron oxide for catalytic degradation of azo dye reactive black B with catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Catalysis Communications* 10, 561-566, 2009.

38. Wu J, Doan H, Upreti S. Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. *Chemical Engineering Journal* 142, 156-160, 2008.
39. Goncalves M, Guerreiro MC, de Oliveira ALC, de Castro CS. A friendly environmental material: Iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. *Journal of Environmental Management* 127, 206-211, 2013.
40. Wang S. A comparative study of Fenton and fenton-like reaction kinetics in decolourisation in wastewater. *Dyes and Pigments* 76, 714-720, 2008.
41. Liu Q, Wang L, Xiao A, Gao J, Ding W, Yu H et al. Templated preparation of porous magnetic microspheres and their application in removal of cationic dyes from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 181, 586-592, 2010.
42. Sundrarajan M, Vishnu G, Joseph K. Ozonation of light-shaded exhausted reactive dye bath for reuse. *Dyes Pigments* 75, 273-278, 2007.
43. Du W, Sun Q, Lv X, Xu Y. Enhanced activity of iron oxide dispersed on bentonite for the catalytic degradation of organic dye under visible light. *Catalysis Communications* 10, 1854-1858, 2009.
44. Kansal SK, Singh M, Sud D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *J.Hazard.Mater.* 141, 581-590, 2007.
45. Maezawa A, Nakadoi H, Suzuki K, Uchida S. Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 615-620, 2007.
46. Gomez-Solis C, Juarez-Ramirez I, Moctezuma E, Torres-Martinez LM. Photodegradation of indigo carmine and methylene blue dyes in aqueous solution by SiC-TiO₂ catalysts prepared by sol gel. *Journal of Hazardous Materials* 217-218, 194-199, 2012.
47. Faouzi AM, Nasr B, Abdellatif G. Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond. *Dyes Pigments* 73, 86-89, 2007.
48. Gupta VK, Jain R, Varshney S. Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents. *Journal of Colloid and Interface Science* 312, 292-296, 2007.
49. Jadhav UU, Dawkar VV, Tamboli DP, Govindwar SP. Purification and Characterization of Veratryl Alcohol Oxidase from *Comamonas* sp. UVS and Its Role in Decolorization of Textile Dyes. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 14, 369-376, 2009.
50. Aksu Z, Karabay N. Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye. *Bioresource Technology* 99, 7730-7741, 2008.
51. Won SW, Han MH, Yun Y-S. Different binding mechanisms in biosorption of reactive dyes according to their reactivity. *Water Research* 42, 4847-4855, 2008.
52. Jin X-C, Liu G-Q, Xu Z-H, Tao W-Y. Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 74, 239-243, 2007.
53. Chen JP, Lin YS. Decolorization of azo dye by immobilized *Pseudomonas luteola* entrapped in alginate-silicate sol-gel beads. *Process Biochemistry* 42, 934-942, 2007.
54. Couto SR. Dye removal by immobilized fungi. *Biotechnology Advances* 27, 227-235, 2009.

55. Enayatzamir K, Alikhani HA, Yakhchali B, Tabandeh F, Rodríguez-Couto S. Decolouration of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* immobilised into alginate beads. *Environmental Science and Pollution Research* 17, 145-153, 2010.
56. Khan AA, Husain Q. Decolorization and removal of textile and non-textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent by using potato (*Solanum tuberosum*) soluble and immobilized polyphenol oxidase. *Bioresource Technology* 98, 1012-1019, 2007.
57. Satar R, Husain Q. Application of Celite-adsorbed white radish (*Raphanus sativus*) peroxidase in batch process and continuous reactor for degradation of reactive dyes. *Biochemical Engineering Journal* 46, 96-104, 2009.
58. Sadhasivam S, Savitha S, Swaminathan K. Redox-mediated decolorization of recalcitrant textile dyes by *Trichoderma harzianum* WL1 laccase. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 25, 1733-1741, 2009.
59. Shakeri M, Shoda M. Change in turnover capacity of crude recombinant dye-decolorizing peroxidase (rDyP) in batch and fed-batch decolorization of Remazol Brilliant Blue R. *Applied Microbiology and Biotechnology* 76, 919-926, 2007.
60. Yener J, Kopac T, Dogu G, Dogu T. Dynamic analysis of sorption of Methylene Blue dye on granular and powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 144, 400-406, 2008.
61. Foo KY, Hameed BH. Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular activated carbon prepared by microwave heating. *Chemical Engineering Journal* 203, 81-87, 2012.
62. Wang L. Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management* 102, 79-87, 2012.
63. Cazetta AL, Vargas AMM, Nogami EM, Kunita MH, Guilherme MR, Martins AC et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal* 174, 117-125, 2011.
64. Bingol D, Tekin N, Alkan M. Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design. *Applied Clay Science* 50, 315-321. 2010.
65. Dogan M, Ozdemir Y, Alkan M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments* 75, 701-713, 2007.
66. Elemen S, Kumbasar EPA, Yapar S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. *Dyes and Pigments* 95, 102-111, 2013.
67. Eren E. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 166, 88-93, 2009.
68. Tsai W-T, Hsu H-C, Su TY, Lin K-Y, Lin C-M, Dai T-H. The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. *Journal of Hazardous Materials* 147, 1056-1062, 2007.
69. Ferrero F. Adsorption of Methylene Blue on magnesium silicate: Kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents. *Journal of Environmental Sciences* 22(3), 467-473, 2010.
70. Rasalingam S, Peng R, Koodali RT. An investigation into the effect of porosities on the adsorption of rhodamine B using titania/silica mixed oxide xerogels. *Journal of Environmental Management* 128, 530-539. 2013.

71. Anjaneya O, Santoshkumar M, Nayar Anand S, Karegoudar TB. Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium* sp. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 782-787, 2009.
72. Prigione V, Varese GC, Casieri LC, Marchisio VF. Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses. *Bioresource Technology* 99, 3559-3567, 2008.
73. Patel R, Suresh S. Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*. *Bioresource Technology* 99, 51-58, 2008.
74. Khalaf MA. Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus niger* and *Spirogyra* sp. *Bioresource Technology* 99, 6631-6634, 2008.
75. Yacup Arica M, Bayramoglu G. Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *Journal of Hazardous Materials* 149, 499-507, 2007.
76. Bayramoglu G, Celik G, Yacup Arica M. Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus *Phanerocheate chrysosporium*: Batch and continuous flow system studies. *Journal of Hazardous Materials B137*, 1689-1697, 2006.
77. Iscen CF, Kiran I, Ilhan S. Biosorption of Reactive Black 5 dye by *Penicillium restrictum*: The kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* 143, 335-340, 2007.
78. Akar T, Tosuna I, Kaynak Z, Kavas E, Incirkus G, Akar ST. Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye. *Journal of Hazardous Materials* 171, 865-871, 2009.
79. Kumari K, Abraham TE. Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. *Bioresource Technology* 98, 1704-1710, 2007.
80. Maurya NS, Mittal AK, Cornel P, Rother E. Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresource Technology* 97, 512-521, 2006.
81. Colak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal* 150, 122-130, 2009.
82. Won SW, Kim H-J, Choi SH, Chung B-W, Kim K-J, Yun Y-S. Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low-cost biosorbent. *Chemical Engineering Journal* 121, 37-43, 2006.
83. Dogar C, Gurses A, Acikyildiz M, Ozkan E. Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix* sp. *Colloids and Surfaces B* 76, 279-285, 2010.
84. Vasanth Kumar K, Ramamurthi V, Sivanesan S. Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a fresh water algae. *Dyes and Pigments* 69, 102-107, 2006.
85. Venkata Mohan S, Ramanaiah SV, Sarma PN. Biosorption of direct azo dye from aqueous phase onto *Spirogyra* sp. *IO2*: Evaluation of kinetics and mechanistic aspects. *Biochemical Engineering Journal* 38, 61-69, 2008.
86. Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials B125*, 121-129, 2005.
87. Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Application of *Azolla rongpong* on biosorption of acid red 88, acid green 3, acid orange 7 and acid blue 15 from synthetic solutions. *Chemical Engineering Journal* 122, 55-63, 2006

88. Ozer A, Akkaya G, Turabik M. The biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: The application of nonlinear regression analysis to dye biosorption. *Chemical Engineering Journal* 112, 181-190, 2005.
89. Ozer A, Akkaya G, Turabik M. The removal of Acid Red 274 from wastewater: Combined biosorption and biocoagulation with *Spirogyra rhizopus*. *Dyes and Pigments* 71, 83-89, 2006.
90. Farah JY, El-Gendy NSh, Farahat LA. Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. *Journal of Hazardous Materials* 148, 402-408, 2007.
91. Pratibha R, Malar P, Rajapriya T, Balapoornima S, Ponnusami V. Statistical and equilibrium studies on enhancing biosorption capacity of *Saccharomyces cerevisiae* through acid treatment. *Desalination* 264, 102-107, 2010.
92. Iqbal M, Saeed A. Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium* - Short communication. *Process Biochemistry* 42, 1160-1164, 2007.
93. Caner N, Kiran I, Ilhan S, Iscen CF. Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials* 165, 279-284, 2009.
94. Sun X-F, Wang S-G, Cheng W, Fan M, Tian B-H, Gao B-Y et al. Enhancement of acidic dye biosorption capacity on poly(ethylenimine) grafted anaerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials* 189, 27-33, 2011.
95. Wang Y, Mu Y, Zhao Q-B, Yu H-Q. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Separation and Purification Technology* 50 (2006) 1-7 50, 1-7, 2006.
96. Ju DJ, Byun IG, Park JJ, Lee CH, Ahn GH, Park TJ. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. *Bioresource Technology* 99, 7971-7975, 2008.
97. Momenzadeh H, Tehrani-Bagha AR, Khosravi A, Gharanjig K, Holmberg K. Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion. *Desalination* 271, 225-230, 2011.
98. Crini G, Badot P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33, 399-447. 2008.
99. Chen C-Y, Chang J-C, Chen A-H. Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 185, 430-441, 2011.
100. Crini G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and Pigments* 77, 415-426, 2008.
101. Kyzas GZ, Lazaridis NK, Bikiaris DN. Optimization of chitosan and -cyclodextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption. *Carbohydrate Polymers* 91, 198-208, 2013.
102. Kumar M, Tamilarasan R. Modeling studies: Adsorption of aniline blue by using *Prosopis Juliflora* carbon/Ca/alginate polymer composite beads. *Carbohydrate Polymers* 92, 2171-2180, 2013.
103. Qiu Y, Ling F. Role of surface functionality in the adsorption of anionic dyes on modified polymeric sorbents. *Chemosphere* 64, 963-971, 2006.
104. Muntean SG, Paşka O, Coseri S, Simu GM, Grad ME, Ilia G. Evaluation of a Functionalized Copolymer as Adsorbent on Direct Dyes Removal Process: Kinetics and Equilibrium Studies. *Journal of Applied Polymer Science* 127, 4409-4421, 2013.

105. Ayad M, Zaghlol S. Nanostructured crosslinked polyaniline with high surface area: Synthesis, characterization and adsorption for organic dye. *Chemical Engineering Journal* 204-206, 79-86, 2012.
106. Janaki V, Oh B-T, Shanthi K, Lee K-J, Ramasamy AK, Kamala-Kannan S. Polyaniline/chitosan composite: An eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution. *Synthetic Metals* 162, 974-980, 2012.
107. Janaki V, Vijayaraghavan K, Ramasamy AK, Lee K-J, On B-T, Kamala-Kannan S. Competitive adsorption of Reactive Orange 16 and Reactive Brilliant Blue R on polyaniline/bacterial extracellular polysaccharides composite-A novel eco-friendly polymer. *Journal of Hazardous Materials* 241-242, 110-117, 2012.
108. Li Q, Yue Q-Y, Sun H-J, Su Y, Gao B-Y. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite. *Journal of Environmental Management* 91, 1601-1611, 2010.
109. Anirudhan TS, Tharun AR. Preparation and adsorption properties of a novel interpenetrating polymer network (IPN) containing carboxyl groups for basic dye from aqueous media. *Chemical Engineering Journal* 181-182, 761-769, 2012.
110. Popa A, Muntean SG, **Paşka O**, Iliescu S, Ilie G, Zhang Z. Resins containing a-hydroxyphosphonic acid groups used for adsorption of dyes from wastewater. *Polymer Bulletin* 66, 419-432, 2011.
111. Li S-S, Kong X-Z, Jiang X-B, Zhu X-L. A novel and simple pathway to synthesis of porous polyurea absorbent and its tests on dye adsorption and desorption. *Chinese Chemical Letters* 24, 287-290, 2013.
112. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157, 220-229, 2008.
113. Himmel ME, Ding S-Y, Johnson DK, Adney WS, Nimlos MR, Brandy JW et al. Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production. *Science* 315, 804-807, 2007.
114. <http://ro.wikipedia.org/wiki/Lignin%C4%83>
115. Liao P, Malik Ismael Z, Zhang W, Yuan S, Tong M, Wang K et al. Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal. *Chemical Engineering Journal* 195-196, 339-346, 2012.
116. Akar ST, Safa Ozcan A, Akar T, Ozcan A, Kaynak C. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination* 249, 757-761, 2009.
117. Akar T, Tosuna I, Kaynak Z, Ozkara E, Yeni O, Sahin EN et al. An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1217-1225, 2009.
118. Asgher M, Bhatti HN. Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated Citrus sinensis waste biomass. *Ecological Engineering* 36, 1660-1665, 2010.
119. Saban Tanyildizi M. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. *Chemical Engineering Journal* 168, 1234-1240, 2011.
120. Fiorentin LD, Trigueros DEG, Modenes AN, Espinoza-Quinones FR, Pereira NC, Barros STD et al. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal* 163, 68-77, 2010.
121. Banat F, Al-Asheh S, Al-Ahmad R, Bni-Khalid F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource Technology* 98, 3017-3025, 2007.

122. Ahmad A, Rafatullah M, Sulaiman O, Ibrahim MH, Hashim R. Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 170, 357-365, 2009.
123. Barka N, Abdennouri M, El Makhfouk M. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42, 320-326, 2011.
124. Belala Z, Jeguirim M, Belhachemi M, Addoun F, Trouve G. Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* 271, 80-87. 2011.
125. Bulut Y, Aydyn H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194, 259-267. 2006.
126. Han R, Wang Y, Yu W, Zou W, Shi J, Liu H. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 141, 713-718, 2007.
127. Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* 158, 499-506, 2008.
128. Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials* 158, 65-72, 2008.
129. Garg VK, Amita M, Kumar R, Gupta R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments* 63, 243-250, 2004.
130. Pavan FA, Lima EC, Dias SLP, Mazzocato AC. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials* 150, 703-712, 2008.
131. Ponnusami V, Gunasekar V, Srivastava SN. Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: Multivariate regression analysis. *Journal of Hazardous Materials* 169, 119-127, 2009.
132. Royer B, Cardoso NF, Lima EC, Vaghetti JCP, Simon NM, Calvete T et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1213-1222, 2009.
133. Ur Rehman MS, Kim I, Hann J-I. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. *Carbohydrate Polymers* 90, 1314-1322, 2012.
134. Gusmao KAG, Gurgel LVA, Melo TMS, Gil LFG. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. *Journal of Environmental Management* 118, 135-143, 2013.
135. Altinisik A, Gur E, Seky Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye. *Journal of Hazardous Materials* 179, 658-664, 2010.
136. Chowdhury S, Chakraborty S, Saha P. Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84, 520-527, 2011.
137. Deniz F, Karaman S, Saygideger SD. Biosorption of a model basic dye onto *Pinus brutia* Ten.: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. *Desalination* 270, 199-205, 2011.

138. Akar T, Safa Ozcan A, Tunali T, Ozcan A. Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. *Bioresource Technology* 99, 3057-3065, 2008.
139. Deniz F, Saygideger SD. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent. *Bioresource Technology* 101, 5137-5143, 2010.
140. Wu W, He Q, Jiang C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters* 3, 397-415, 2008.
141. Lu A-H, Salabas EL, Schuth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* 46, 1222-1244, 2007.
142. Teja AS, Koh P-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55, 22-45, 2009.
143. Xie L, Jiang R, Zhu F, Liu H, Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406, 377-399, 2014.
144. Hao R, Xing R, Xu Z, Hou Y, Gao S, Sun S. Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles. *Advanced Materials* 22, 2729-2742, 2010.
145. Afkhami A, Moussavi G. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 174, 398-403, 2010.
146. Zhu H-Y, Fu Y-Q, Jiang R, Jiang J-H, Xiao L, Zeng G-M et al. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 173, 494-502, 2011.
147. Zhu H-Y, Fu Y-Q, Jiang R, Yao J, Xiao L, Zeng G-M. Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution. *Bioresource Technology* 1, 24-30, 2012.
148. Fan L, Zhang Y, Li X, Luo C, Lu F, Qiu H. Removal of alizarin red from water environment using magnetic chitosan with Alizarin Red as imprinted molecules. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 91, 250-257, 2012.
149. Debrassi A, Correa AF, Baccarin T, Nedelko N, Iawska-Waniewska ASL, Sobczak K et al. Removal of cationic dyes from aqueous solutions using N-benzyl-O-carboxymethylchitosan magnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 183, 284-293, 2012.
150. Mak S-Y, Chen D-H. Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. *Dyes and Pigments* 61, 93-98, 2004.
151. Giri SK, Das NN, Pradhan GC. Magnetite powder and kaolinite derived from waste iron ore tailings for environmental applications. *Powder Technology* 214, 513-518, 2011.
152. Chang PR, Zheng P, Liu B, Anderson DP, Yu J, Ma X. Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes. *Journal of Hazardous Materials* 186, 2144-2150, 2011.
153. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* 196, 109-114. 2011.

154. Yao Y, Miao S, Liu S, Ma LP, Sun H, Wang S. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite. *Chemical Engineering Journal* 184, 326-332, 2012.
155. Singh K, Gupta S, Singh AK, Sinha S. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1462-1473, 2011.
156. Yang N, Zhu S, Zhang D, Xu S. Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters* 62, 645-647, 2008.
157. Zhang Z, Kong J. Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution - Short communication. *Journal of Hazardous Materials* 193, 325-329, 2011.
158. Konicki W, Pelech I, Mijowska E, Jasinska IJ. Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe₃C nanocomposite: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 210, 87-95, 2012.
159. Kong LP, Gan XJ, bin Ahmad AL, Hamed BH, Evarts ER, Ooi BS et al. Design and synthesis of magnetic nanoparticles augmented microcapsule with catalytic and magnetic bifunctionalities for dye removal. *Chemical Engineering Journal* 197, 350-358, 2012.
160. Ai L, Zhang C, Liao F, Wang Y, Li M, Meng L et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials* 198, 282-290, 2011.
161. Giri SK, Das NN, Pradhan GC. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A* 389, 43-49, 2011.
162. Wu D, Zheng P, Chang PR, Ma X. Preparation and characterization of magnetic rectorite/iron oxide nanocomposites and its application for the removal of the dyes. Short communication. *Chemical Engineering Journal* 174, 489-494, 2011.
163. Xie Y, Qian D, Wu D, Ma X. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal* 168, 959-963, 2011.
164. Ge F, Ye H, Li M-M, Zhao B-X. Efficient removal of cationic dyes from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 198-199, 11-17, 2012.
165. Rahimi R, Kerdari H, Rabbani M, Shafiee M. Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe₂O₄ nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution. *Desalination* 280, 412-418, 2011.
166. Wang L, Li J, Wang Y, Zhao L. Preparation of nanocrystalline Fe₃.xLaxO₄ ferrite and their adsorption capability for Congo red. *Journal of Hazardous Materials* 196, 342-349, 2011.
167. Wang L, Li J, Wang Y, Zhao L, Jiang Q. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe₂O₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. *Chemical Engineering Journal* 181-182, 72-79, 2012.
168. Zhang W, Liang F, Li C, Qiu L-G, Yuan Y-P, Peng F-M et al. Microwave-enhanced synthesis of magnetic porous covalent triazine-based framework composites for fast separation of organic dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 186, 984-990, 2011.
169. Atia AA, Donia AM, Al-Amrani WA. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. *Chemical Engineering Journal* 150, 55-62, 2009.

170. Pirillo S, Ferreira ML, Rueda EH. The effect of pH in the adsorption of Alizarin and Eriochrome Blue Black R onto iron oxides. *Journal of Hazardous Materials* 168, 168-178. 2009.
171. Păcurariu C. Micro si nanomateriale. Suprafete si interfete la nanomateriale. 2011. Timisoara, Editura Politehnica.
172. Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials* 167, 1-9, 2009.
173. Ho Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B136*, 681-689, 2006.
174. Akar T, Tosuna I, Kaynak Z, Ozkara E, Yeni O. An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1217-1225. 2009.
175. Aksu Z, Alper Isoglu I. Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal* 127, 177-188, 2007.
176. Anjaneya O, Santoshkumar M, Nayak Anand S, Karegoudar TB. Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of *Penicillium* sp. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 782-787, 2009.
177. Gao ZP, Yu ZF, Yue TL, Quek SY. Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin. *Journal of Food Engineering* 116, 195-201, 2013.
178. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials* 147, 401-411, 2007.
179. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems - Review. *Chemical Engineering Journal* 156, 2-10, 2010.
180. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials* 147, 381-394, 2007.
181. Bera A, Kumar T, Ojha K, Mandal A. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science* 284, 87-99, 2013.
182. Vasanth Kumar K, Sivanesan S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Hazardous Materials B136*, 721-726, 2006.
183. Wu F-G, Tseng R-L, Huang S-C, Juang R-S. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chemical Engineering Journal* 151, 1-9. 2013.
184. Vasanth Kumar K, Porkodi K, Rocha A. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. *Journal of Hazardous Materials* 151, 794-804, 2008.
185. Kuo C-Y, Wu C-H, Wu J-Y. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* 327, 308-315, 2008.
186. Simu G, Funar-Timofei S, Hora S, Schmidt WE, Kurunczi L, Morin N. Evaluation of some trisazo direct dyes. *Rev.Chim Roum.* 53, 826-829, 2002.
187. Simu G, Funar-Timofei S, Hora S, Kurunczi L. Experimental And Theoretical Study Of The Adsorption Of A Trisazo Direct Dye Derived From 4,4'-

- Diaminobenzanilide On A Cellulose Substrate. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 416, 97-104, 2004.
188. Balaban AT, Banciu M. Aplicații ale metodelor fizico-chimice în chimia organică. 1983. București, Ed. Stiințifică și Enciclopedică.
189. Singh V, Sharma AK, Tripathi DN, Sanghi R. Poly(methylmethacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes. *J.Hazard.Mater.* 161, 955-966, 2009.
190. Ahmad AA, Hameed BH, Aziz N. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials* 141, 70-76, 2007.
191. Royer B, Cardoso NF, Lima EC, Ruiz VSO, Macedo TR, Airoidi C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 398-405, 2009.
192. Mahmoodi NM, Arami M, Bahrami H, Khorrnfar S. The Effect of pH on the Removal of Anionic Dyes from Colored Textile Wastewater Using a Biosorbent. *J.Applied Polymer* 120, 2996-3003, 2011.
193. Zorha B, Aicha K, Fatima S, Nourredine B, Zoubir D. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal* 136, 295-305, 2014.
194. Verma VK, Mishra AK. Kinetic and isotherm modeling of adsorption of dyes onto rice husk carbon. *Global NEST Journal* 12, 190-196, 2010.
195. Al-Ghouti M, Khraisheh MAM, Ahmad MNM, Allen S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 6-13, 2005.
196. Amin NK. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 165, 52-62, 2009.
197. **Pașka O**, Păcurariu C, Muntean SG. Adsorption of methylene blue onto corn-husk. Factorial design analysis. *Lucrare trimisă spre publicare*. 2014.
198. **Pașka O**. Biosorption of Methylene Blue from aqueous solutions utilizing an agro-waste: Equilibrium and kinetic study. *Lucrare prezentată. Workshop Interdisciplinaritatea și Managementul Cercetării, Timișoara 2011*.
199. Barl B, Biliaderis CG, Murray ED, Macgregor AW. Combined chemical and enzymic treatments of corn husk lignocellulosic. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 56, 195-214, 1991.
200. Nakanishi K, Solomon PH. *Infrared Absorption Spectroscopy*, second edition. 1977. Holden-Day, Inc., Holden-Day, Inc.
201. Boeriu CG, Bravo D, Gosselink RJA, van Dam JEG. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Crops and Products* 20, 205-218, 2004.
202. Yang H, Yan R, Chen H, Ho Lee D, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781-1788, 2007.
203. Singh R, Singh S, Trimukhe KD, Pandare KV, Bastawade KB, Gokhale DV et al. Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization. *Carbohydrate Polymers* 62, 57-66, 2005.
204. Hameed BH, Mahmoud DK, Ahmad AL. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials* 158, 65-72, 2008.
205. http://en.wikipedia.org/wiki/Design_of_experiments

206. Abdel-Ghani NT, Hegazy AK, El-Chaghaby GA, Lima EC. Factorial experimental design for biosorption of iron and zinc using *Typha domingensis* phytomass. *Desalination* 249, 343-347, 2009.
207. Ianos R, Tăculescu A, Păcurariu C, Lazau I. Solution Combustion Synthesis and Characterization of Magnetite, Fe_3O_4 , Nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society* 95, 2236-2240, 2012.
208. Feng L, Cao M, Ma X, Zhu Y, Hu C. Superparamagnetic high-surface-area Fe_3O_4 nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of Hazardous Materials* 217-218, 439-446, 2012.
209. Gong J, Wang X, Shao X, Yuan S, Yang C, Hu X. Adsorption of heavy metal ions by hierarchically structured magnetite-carbonaceous spheres. *Talanta* 101, 45-52, 2012.
210. Liese HC. Mineralogical notes. An infrared absorption analysis of magnetite. *American Mineralogist* 52, 1198-1205, 1967.
211. Nakanishi K, Solomon PH. *Infrared Absorption Spectroscopy*. Second ed. 1977. Holden-Day, Inc.
212. Rakhshae R. Rule of FeO nano-particles and biopolymer structures in kinds of the connected pairs to remove Acid Yellow 17 from aqueous solution: Simultaneous removal of dye in two paths and by four mechanisms. *Journal of Hazardous Materials* 197, 144-152, 2011.
213. Hou H, Zhou R, Wu P, Wu L. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite. *Chemical Engineering Journal* 211-212, 336-342, 2012.
214. Păcurariu C, **Pașka O**, Ianos R. Effective Removal And Recovery Of Methylene Blue From Aqueous Solution Using A New Magnetic Iron Oxide Nanosorbent Prepared By Combustion Synthesis. *Lucrare trimisa spre publicare*. 2014.
215. **Pașka O**. Removal of methylene blue from aqueous solutions using iron oxide powder obtained by the combustion method. *Lucrare comunicată. Workshop Interdisciplinaritatea și Managementul cercetării în Studiile Doctorale, Oradea*, 2012.
216. Tombac E, Majzik A, Horvat ZS, Illes E. Magnetite in aqueous medium: coating its surface and surface coated with it. *Romanian Reports in Physics* 58(3), 281-286, 2006.
217. Cornell RM, Schwertmann U. *The iron oxides*, 2nd. 2003. Weinheim, Ed., Wiley-VCH.
218. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 168, 806-812, 2009.
219. Ai L, Zeng Y. Hierarchical porous NiO architectures as highly recyclable adsorbents for effective removal of organic dye from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 215-216, 269-278, 2013.
220. Gong W-J, Wang B, Zeng G-M, Yang C-P, Niu C-G, Niu Q-Y. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1517-1522, 2009.
221. Xu P, Zeng G-M, Huang C, Xie GX, Liu ZF. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment* 424, 1-10, 2012.
222. **Pașka O**, Ianos R, Păcurariu C, Bradeanu A. Magnetic Nanopowder as Effective Adsorbent for the Removal of Congo Red from Aqueous Solution. *Water Science & Technology* DOI: 10.2166/wst.2013.827. 2014.

-
223. Zhai Y, Zhai JF, Zhou M, Dong SJ. Ordered magnetic core-manganese oxide shell nanostructures and their application in water treatment. *Journal of Materials Chemistry* 19, 7030-7035, 2009.
224. **Paşka O**. Adsorption and magnetic removal of cationic dye from aqueous solution using iron oxide nanoparticles. *Lucrare comunicată. Workshop Interdisciplinary and Quality Management, Pitesti, 2013.*
225. **Paşka O**, Păcurariu C. Adsorptive removal of cationic dyes using magnetic nanoparticles. Equilibrium and kinetic studies. *Lucrare comunicată. 19th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 2013.*
226. Balaban AT, Banciu M, Poganz I. *Aplicatii ale metodelor fizice în chimia anorganica*. 1983. Bucuresti, Ed. Stiintifica si Enciclopedică.