

**ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE BIOLOGICE, GEONOMICE, CHIMICE
ȘI TEHNOLOGICE DIN CADRUL CONSORTIULUI NAȚIONAL
ADMINISTRAT DE UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: 543.54:[544.723:546.26](043.1)

GÎNSARI IRINA

**EVALUAREA INFLUENȚEI CHIMIEI SUPRAFETEI
ADSORBANȚILOR CARBONICI ÎN PROCESUL DE
ADSORBȚIE A POLUANȚILOR**

144.01 – CHIMIE FIZICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Autor:

Gînsari Irina

Conducător științific:

Nastas Raisa
doctor în științe chimice
conferențiar cercetător
144.01 – chimie fizică

CHIȘINĂU, 2021

© Gînsari Irina, 2021

CUPRINS

ADNOTĂRI (în română, rusă, engleză)	5
LISTA TABELELOR	8
LISTA FIGURILOR	10
LISTA ABREVIERILOR ȘI SIMBOLURILOR	15
INTRODUCERE	16
1. MOTIVAREA ȘI OBIECTIVELE TEMEI DE CERCETARE	23
1.1. Structura materialelor carbonice și aplicarea acestora	23
1.2. Caracteristicile fizico-chimice ale cărbunilor activi	27
1.3. Metode de modificare a suprafeței cărbunelui activ	35
1.4. Rolul chimiei suprafeței cărbunelui activ în procesul de adsorbție/cataliză	39
1.5. Concluzii la capitolul 1	43
2. METODOLOGIA CERCETĂRII	44
2.1. Generalități	44
2.2. Modificarea adsorbanților carbonici	45
2.3. Metode de determinare a proprietăților fizico-chimice ale cărbunilor activi	48
2.4. Metode de caracterizare a chimiei suprafeței adsorbanților carbonici	51
2.5. Metode de evaluare a proprietăților redox ale cărbunilor activi	56
2.6. Procese de adsorbție a poluanților pe adsorbanți carbonici	61
2.7. Metode matematice pentru prelucrarea datelor experimentale. Cinetica procesului de adsorbție	61
2.8. Modele teoretice pentru descrierea izotermelor de adsorbție	65
2.9. Determinarea constantelor termodinamice	72
2.10. Concluzii la capitolul 2	74
3. CARACTERIZAREA ADSORBANȚILOR CARBONICI UTILIZAȚI ÎN CERCETARE	75
3.1. Proprietățile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici	75
3.2. Caracteristicile structurii poroase ale adsorbanților carbonici	86
3.3. Caracterizarea chimiei suprafeței cărbunilor activi	90
3.4. Evaluarea proprietăților redox ale cărbunilor activi	100
3.5. Concluzii la capitolul 3	104
4. PROCESUL DE ADSORBȚIE A POLUANȚILOR DIN APĂ	106
4.1. Evaluarea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi	106

4.2. Evaluarea procesului de adsorbție a ionilor de metale pe cărbunii activi	123
4.3. Calculul prețului de cost a cărbunilor activi	143
4.4. Concluzii la capitolul 4	147
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	150
BIBLIOGRAFIE	154
ANEXE	183
Anexa 1. Proprietățile acido-bazice ale adsorbanților carbonici	184
Anexa 2. Proprietățile redox ale cărbunilor activi	185
Anexa 3. Proprietățile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici	186
Anexa 4. Proprietățile structurii poroase ale adsorbanților carbonici	187
Anexa 5. Evaluarea chimiei suprafeței	190
Anexa 6. Evaluarea proprietăților redox	198
Anexa 7. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi	200
Anexa 8. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi	203
Anexa 9. Evaluarea procesului de adsorbție a ionilor de metale pe cărbunii activi	205
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	211
CV-ul AUTORULUI	212

ADNOTARE

Gînsari Irina, „Evaluarea influenței chimiei suprafeței adsorbanților carbonici în procesul de adsorbție a poluanților”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2021

Structura tezei. Teza include introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografia din 334 surse, volumul total de pagini 214, 45 tabele, 82 figuri și 9 anexe. Rezultatele obținute sunt publicate în 24 de lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: cărbuni activi, modificare, chimia suprafeței, adsorbție, ioni de nitrit, ioni de cobalt, ioni de stronțiu, cinetică, izoterme.

Domeniul de studiu: 144.01 – chimie fizică

Scopul tezei: constă în modificarea suprafeței și corelarea chimiei suprafeței adsorbanților carbonici cu proprietățile lor sorbtive și/sau catalitice.

Obiectivele de cercetare: ●modificarea chimiei suprafeței cărbunilor activi;●evaluarea caracteristicilor fizico-chimice (izoterme de sorbție-desorbție a azotului; analiza termică; difracție cu raze X (XRD); studiul cu microscopia electronic de baleiaj cuplat cu un analizator de elemente (SEM-EDX));●evaluarea chimiei suprafeței (titrări electrometrice, pH_{pzs} , spectroscopia FTIR);●evaluarea proprietăților redox (metoda chemiluminiscentei, metoda cation-radical ABTS);●elucidarea particularităților de interacțiune și/sau sorbției specifice, efectului structurii poroase și a chimiei suprafeței, în vederea corelării proprietăților de suprafață ale adsorbanților carbonici cu proprietățile lor sorbtive și/sau catalitice pentru eficientizarea procesului de adsorbție a poluanților.

Noutatea și originalitatea științifică rezidă în elucidarea particularităților de interacțiune și/sau sorbției specifice în funcție de pH și chimia suprafeței adsorbanților carbonici. Pentru prima dată au fost propuse mecanisme de adsorbție a ionilor pe un interval larg de pH luând în considerare pH-ul mediului, gradul de ionizare al grupelor funcționale (pH_{pzs}) și forma ionilor în soluție. Pentru prima dată a fost adaptată și propusă metoda cation-radical ABTS pentru evaluarea proprietăților redox a adsorbanților carbonici (sisteme eterogene). A fost propusă o metodă nouă, mai economă, de oxidare a cărbunilor activi cu amestec de acid azotic/uree.

Problema științifică soluționată constă în identificarea mecanismelor de adsorbție a ionilor de nitrit și metale bivalente pe adsorbanți carbonici modificați în funcție de chimia suprafeței și pH.

Semnificația teoretică. Rezultatele cercetării contribuie la lărgirea informației științifice privind metodele de evaluare a chimiei suprafeței adsorbanților carbonici. De asemenea, acest studiu corelează proprietățile de suprafață ale adsorbanților carbonici cu proprietățile lor sorbtive și/sau catalitice în scopul eficientizării procesului de adsorbție a poluanților.

Valoarea aplicativă. Cercetările aplicative derulate în cadrul acestei teze oferă posibilitatea evaluării proprietăților redox a adsorbanților carbonici prin metoda cation-radical ABTS, dar și optimizarea metodelor cunoscute de modificare a cărbunilor activi, care contribuie la micșorarea prețului de cost al acestora.

Implementarea rezultatelor științifice. Adsorbanții carbonici modificați (oxidați cu acid azotic și amestec de acid azotic/uree) au fost testați pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă naturală. Metoda cation-radical ABTS, adaptată pentru evaluarea proprietăților redox în sisteme eterogene a fost utilizată în cercetare.

Posibilități de aplicare în practică: (i) a metodei de oxidare a cărbunilor activi cu amestec de acid azotic/uree, ce permite obținerea sortimentelor de cărbuni cu un preț de cost mic; (ii) a adsorbanților carbonici modificați cu ioni de clor în calitate de enterosorbanți pentru adsorbția/eliminarea ionilor de nitrit din sistemul digestiv.

АННОТАЦИЯ

Гынсарь Ирина, «Оценка влияния химии поверхности углеродных адсорбентов в процессе адсорбции загрязняющих веществ», докторская диссертация по химическим наукам, Кишинэу, 2021

Структура диссертации: Диссертация включает введение, четыре главы, общие выводы и практические рекомендации, библиографию из 334 источников, общий объем страниц 214, таблиц 45, рисунков 82 и 9 приложений. Полученные результаты опубликованы в 24 научных работах.

Ключевые слова: активированные угли, модификация, химия поверхности, адсорбция, нитрит-ионы, ионы кобальта, ионы стронция, кинетика, изотермы.

Область исследования: 144.01 – Физическая химия

Цель данной работы состоит в модификации поверхности и корреляции химического состава поверхности углеродных адсорбентов с их сорбционными и/или каталитическими свойствами.

Задачи исследования: • изменение химии поверхности активированного угля; • оценка физико-химических характеристик (изотермы адсорбции-десорбции азота; термический анализ; рентгеноструктурный анализ (XRD); электронный микроскоп с элементным анализатором (SEM-EDX)); • оценка химии поверхности (рНметрическое титрование, $pH_{\text{тнз}}$, FTIR); • оценка редокс свойств (хемилюминесцентный метод, катион-радикал ABTS метод); • выяснение особенностей взаимодействия и/или специфической сорбции, влияния пористой структуры и химии поверхности с целью сопоставления поверхностных свойств углеродных адсорбентов с их сорбционными и/или каталитическими свойствами для улучшения адсорбции загрязняющих веществ.

Научная новизна и оригинальность: заключается в выяснении особенностей взаимодействия и/или специфической сорбции в зависимости от рН и химии поверхности углеродных адсорбентов. Впервые предложены механизмы адсорбции ионов в широком диапазоне рН с учетом рН среды, степени ионизации функциональных групп ($pH_{\text{тнз}}$) и формы ионов в растворе. Впервые, был адаптирован и предложен катион-радикал ABTS метод для оценки редокс свойств углеродных адсорбентов (гетерогенных систем). Предложен новый, более экономный метод окисления активированного угля смесью азотной кислоты и мочевины.

Решенная научная проблема состоит в выяснение механизмов адсорбции нитрит-ионов и двухвалентных металлов на модифицированных углеродных адсорбентах, в соответствии с химией поверхности и рН.

Теоретическое значение: Результаты исследования способствуют распространению научной информации о методах оценки химии поверхности углеродных адсорбентов. Кроме того, это исследование коррелирует поверхностные свойства углеродных адсорбентов с их сорбционными и/или каталитическими свойствами, чтобы улучшить процесс адсорбции загрязнителей.

Внедрение научных достижений. Прикладные исследования, проведенные в этой диссертации, дают возможность оценить редокс свойства углеродных адсорбентов катион-радикал ABTS методом, а также оптимизировать известные методы модификации активированных углей, которые способствуют снижению их себестоимости.

Прикладная ценность работы: Модифицированные углеродные адсорбенты (окисленные азотной кислотой и смесью азотная кислота мочевины) были испытаны для удаление нитрит-ионов из природной воды. В исследовании использовался катион-радикал ABTS метод, адаптированный для оценки редокс свойств в гетерогенных системах.

Возможности практического применения: (i) метод окисления активированных углей смесью азотной кислоты и мочевины, позволяющий получать ассортимент угля по невысокой себестоимости; (ii) углеродные адсорбенты, модифицированные хлорид ионами, в качестве энтеросорбентов для адсорбции/удаления нитрит-ионов из пищеварительной системы.

ANNOTATION

Ginsari Irina, „Evaluation of the influence of carbonaceous adsorbent surface chemistry on the adsorption process of pollutants”, PhD thesis in chemical sciences, Chisinau, 2021

Structure of the thesis. The thesis includes introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, References contains 334 titles, total volume of 214 pages, 45 tables, 82 figures and 9 annexes. The obtained results have been published in 24 scientific papers.

Keywords: activated carbons, modification, surface chemistry, adsorption, nitrite ions, cobalt ions, strontium ions, kinetics, isotherms.

Field of investigation: 114.01 – physical chemistry

The purpose of the research consists in the modification of the surface chemistry and the correlation of carbonaceous adsorbents surface chemistry with their sorption and/or catalytic properties.

Objectives of the thesis:

- modification of the activated carbon surface chemistry;
- evaluation of the physical-chemical characteristics (nitrogen sorption-desorption isotherms; thermal analysis; X-ray diffraction (XRD); scanning electron microscope coupled with an element analyser (SEM-EDX));
- assessment of the surface chemistry (electrometric titrations, pH_{pzc} , FTIR);
- evaluation of the redox properties (chemiluminescence method, ABTS radical cation method);
- elucidation of the particularities of interaction and/or specific sorption, the effect of porous structure and surface chemistry, in order to correlate the surface properties of carbon adsorbents with their sorbent and/or catalytic properties in order to improve the adsorption process of pollutants.

Scientific novelty and originality consists in the elucidation of the particularities of specific interaction and/or sorption depending on the pH and surface chemistry of carbonaceous adsorbents. For the first time, mechanisms of adsorptions has been proposed for a broad pH interval, by considering the pH of the medium, the ionization degree of the groups (pH_{pzc}) and the types of ions in solution. For the first time, the ABTS radical-cation method has been adapted for the evaluation of the redox properties of carbonaceous adsorbents (heterogeneous systems). A new and economical method of activated carbon oxidation with nitric acid/urea mixture has been proposed.

The **research hypothesis** consists in modifying the surface chemistry of carbonaceous adsorbents by different methods: modification with chlorine ions, by oxidation (with nitric acid, with a mixture of nitric acid/urea) and impregnation with metals (copper and manganese oxides).

The **solved scientific problem** consists in identifying the adsorption mechanisms of nitrite ions and bivalent metals on modified carbonaceous adsorbents depending on the surface chemistry and pH.

The **theoretical significance.** The research results contribute to the development of scientific information regarding methods of the evaluation of carbon adsorbents surface chemistry. Also, this study correlates the surface properties of carbonaceous adsorbents with their sorbent and/or catalytic properties, in order to enhance the adsorption process of pollutants.

The **applicative value of the work.** The applied research carried out in this thesis offers the possibility to evaluate the redox properties of carbon adsorbents by the ABTS cation-radical method, and, also to optimize the known methods of modifying activated carbons that contribute to decrease of their price.

Implementation of scientific results. Modified carbonaceous adsorbents (oxidized with nitric acid and nitric acid/urea mixture) have been tested for nitrite ions removal from natural water. The ABTS radical-cation method, adapted for the evaluation of the redox properties in heterogeneous systems has been used in the research. *Practical application possibilities:* (i) of the oxidation method of activated carbons with nitric acid/urea mixture allows a production of an array of carbons at low prices; (ii) of carbonaceous adsorbents modified with chlorine ions as enterosorbents for adsorption/removal of nitrite ions from the digestive system.

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1.	Unele reacții catalizate de cărbunii activi	27
Tabelul 2.1.	Expresia liniară, grafică și constantele modelului cinetic de ordinul pseudo-unu	62
Tabelul 2.2.	Expresia liniară, grafică și constantele modelului cinetic de ordinul pseudo-doi	64
Tabelul 2.3.	Expresia liniară, expresia grafică și constantele modelului de difuzie intraparticulă	65
Tabelul 2.4.	Expresii liniare, graficele și constantele modelului izotermei de adsorbție Langmuir	67
Tabelul 2.5.	Expresia liniară, grafică și constantele modelului izotermei de adsorbție Freundlich	68
Tabelul 2.6.	Expresia liniară, grafică și constantele modelului izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich	70
Tabelul 2.7.	Expresia liniară, grafică și constantele modelului izotermei de adsorbție Temkin-Pyzhev	71
Tabelul 2.8.	Expresia liniară, expresia grafică și constantele termodinamice	73
Tabelul 3.1.	Valoarea umidității, cenușii și a densității în stare tasată	76
Tabelul 3.2.	Componentele cenușii în probele de cărbune activ	76
Tabelul 3.3.	Umiditatea, conținutul cenușii și componentele ei în probele inițiale de cărbune activ	78
Tabelul 3.4.	Caracteristicile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici impregnați cu mangan	78
Tabelul 3.5.	Caracteristicile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici impregnați cu mangan	78
Tabelul 3.6.	Caracteristicile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici impregnați cu oxizi de cupru	79
Tabelul 3.7.	Descrierea și caracteristicile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici	83
Tabelul 3.8.	Conținutul de metale (%) în probele de cărbune activi, recalculat la oxizi	84
Tabelul 3.9.	Parametrii de structură ai cărbunilor activi determinați din izotermele de adsorbție a azotului	86
Tabelul 3.10.	Parametrii de structură ai adsorbanților carbonici modificați cu oxizi de mangan	87
Tabelul 3.11.	Parametrii de structură ai cărbunilor activi determinați din izotermele de adsorbție a azotului	89
Tabelul 3.12.	Analiza spectrală în domeniul IR pentru cărbunii activi CAN și CAN-Cl	91
Tabelul 3.13.	Absorbțiile găsite în spectrul FTIR al cărbunelui activ inițial din seria C	91
Tabelul 3.14.	Analiza spectrală în domeniul IR pentru mostrele de cărbune activ modificat cu oxizi de cupru și mangan, obținute în baza cărbunilor activi cu suprafața acidă	92
Tabelul 3.15.	Cantitatea grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi determinate prin metoda Boehm	99
Tabelul 3.16.	Activitatea redox a cărbunilor activi CAN și CAN-Cl	100
Tabelul 4.1.	Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, la diferite temperaturi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi	107
Tabelul 4.2.	Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite temperaturi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-unu	108

Tabelul 4.3.	Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite temperaturi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi	108
Tabelul 4.4.	Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite temperaturi. Modelul de difuzie intraparticulă	109
Tabelul 4.5.	Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, la diferite temperaturi	112
Tabelul 4.6.	Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite temperaturi	113
Tabelul 4.7.	Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, la diferite valori inițiale a pH-ului	115
Tabelul 4.8.	Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite valori inițiale a pH-ului	116
Tabelul 4.9.	Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, în prezența electroliților de suport	118
Tabelul 4.10.	Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, în prezența percloratului de sodiu	118
Tabelul 4.11.	Constantele termodinamice calculate pentru procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN	120
Tabelul 4.12.	Constantele termodinamice calculate pentru procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl	120
Tabelul 4.13.	Parametrii cinetici și valorile q_e a procesului de adsorbție a ionilor cobalt ($C_0(\text{Co}^{2+})= 2 \text{ mmol/L}$) pe cărbunii activi oxidați. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Ho și McKay).	126
Tabelul 4.14.	Parametrii cinetici și valorile q_e a procesului de adsorbție a ionilor stronțiu ($C_0(\text{Sr}^{2+})= 1 \text{ mmol/L}$) pe cărbunii activi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Ho și McKay).	129
Tabelul 4.15.	Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați.	132
Tabelul 4.16.	Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de stronțiu pe cărbunii activi oxidați.	133
Tabelul 4.17.	Proprietățile ionilor, date tabelare (selectiv)	134
Tabelul 4.18.	Consumul de materii prime necesare pentru obținerea cărbunelui activ CAN-Cl	144
Tabelul 4.19.	Consumul de materii prime necesare pentru obținerea cărbunilor activi oxidați cu amestec de acid azotic și uree (CA-Mox-u/CA-Nox-u)	146
Tabelul 4.20.	Consumul de materii prime necesare pentru obținerea cărbunelui activ oxidat CA-Mox	147

LISTA FIGURILOR

Fig. 1.1.	Reprezentarea schematică (a) a structurii tridimensionale și (b) a structurii poroase a cărbunelui activ	24
Fig. 1.2.	Grupe funcționale oxigenate pe suprafața cărbunelui activ (a) și cuplul chinonă/hidrochinonă (b)	30
Fig. 1.3.	Grupele oxigenate de pe suprafața cărbunelui activ și descompunerea lor la desorbția termică programată	31
Fig. 1.4.	Exemple de grupe cu azot de pe suprafața cărbunelui activ	32
Fig. 1.5.	Compușii cu sulf de pe suprafața cărbunelui activ descriși în literatură: (a) sulfură; (b) tiofenol; (c) disulfură; (d) tiochinonă; (e) sulfoxid și (f) tiolactonă	33
Fig. 1.6.	Complecșii cu fosfor de pe suprafața cărbunelui activ descriși în literatură: (a) esterii fosfor-carbon și (b) specii pirofosfat	33
Fig. 1.7.	Tehnicile de modificare a cărbunilor activi pe categorii	36
Fig. 1.8.	Modificarea suprafeței cărbunelui activ cu ioni de metale. Mecanismul de schimb cationic cu grupele carboxilice de pe suprafața cărbunelui activ	36
Fig. 1.9.	Structuri de delocalizare a electronilor prin inelul aromatic (clorbenzenul)	38
Fig. 1.10.	Modelul propus pentru stabilizarea grupelor de pe suprafața cărbunelui la tratarea termică în azot și hidrogen. Grupele oxigenate de pe suprafață sunt prezentate în ordinea creșterii stabilității: (1) tipul I – locuri izolate cu electroni neîmperecheați $Ar-\lambda$ (Ar - reprezintă inelele aromatice); (2) tipul II - $Ar-C\equiv C\lambda$ și (3) tipul III – o pereche bivalentă în plan σ , $Ar - \lambda\varepsilon$ (unde ε reprezintă un electron π localizat)	39
Fig. 1.11.	Capacitatea relativă (CR, %) a cărbunilor activi de eliminare a hidrogenului sulfurat din soluție. ($C_0(H_2S)=315$ mg/L; pH 8,6; raport solid/lichid - 1:800)	42
Fig. 2.1.	Schema instalației de oxidare a cărbunelui activ. 1 - Balon de sticlă; 2- refrigerent; 3- vas de captare a gazelor; 4- reșou electric; 5- baie de apă	46
Fig. 2.2.	Reprezentarea schematică a neutralizării grupărilor acide, titrant soluție NaOH	53
Fig. 2.3.	Reprezentarea schematică a neutralizării grupărilor acide, titrant soluție Na_2CO_3	53
Fig. 2.4.	Reprezentarea schematică a neutralizării grupărilor acide, titrant soluție $NaHCO_3$	53
Fig. 2.5.	Reprezentarea schematică a neutralizării grupărilor funcționale bazice	54
Fig. 2.6.	Curba de titrare pH-metrică a suspensiei de cărbune activ AG-5ox în prezența electrolitului suport NaCl (0,01M)	56
Fig. 2.7.	Procesul de decolorare a cation-radicalului $ABTS^{*+}$ în prezența antioxidantului	58
Fig. 2.8.	Influența (a) timpului de agitare în funcție de timpul de contactare. Mostra CAN-Cl, raport solid/lichid=0,25/5 și (b) raportului masei probei de cărbune activ	60
Fig. 2.9.	Influența timpului de contactare a fazelor. Valoarea absorbantei soluției de $ABTS^{*+}$ după contactarea cu (a) mostra CAN-Cl, și (b) mostra CAN, raport solid/lichid 0,25/5	60
Fig. 2.10.	Forma liniarizată a modelului cinetic de ordinul pseudo-unu	63
Fig. 2.11.	Forma liniarizată a modelului cinetic de ordinul pseudo-doi (Mo&McKay)	64
Fig. 2.12.	Forma liniarizată a modelului de difuzie intraparticulă	65
Fig. 2.13.	Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Langmuir (tipul 1)	67

Fig. 2.14.	Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Freundlich	69
Fig. 2.15.	Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich	70
Fig. 2.16.	Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Temkin-Pyzhev	71
Fig. 2.17.	Reprezentarea grafică de aplicare a modelelor izotermelor teoretice pentru descrierea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbune activ	72
Fig. 2.18.	Forma grafică pentru determinarea parametrilor termodinamici	73
Fig. 3.1.	Analiza elementelor și imaginea granulelor de cărbune activ CAN prin metoda SEM-EDX	76
Fig. 3.2.	Analiza elementelor și imaginea granulelor de cărbune activ CAN-Cl prin metoda SEM-EDX	77
Fig. 3.3.	Curbele DTG și TG pentru mostrele de cărbuni activi (a) CAN și (b) CAN-Cl	77
Fig. 3.4.	Structura morfologică a adsorbanților carbonici modificați cu oxizi de mangan: (a) E-3-600; (b) E-3H-600; (c) C-3H-600	81
Fig. 3.5.	Analiza elementelor pentru proba de cărbune activ (a) inițial E, cu suprafața bazică și (b) modificat cu oxizi de mangan E-3H-Mn-450	81
Fig. 3.6.	Analiza elementelor pentru proba de cărbune activ (a) inițial C, cu suprafața acidă și (b) modificat cu oxizi de mangan C-3H-Mn-450	81
Fig. 3.7.	Difractogramele mostrelor de cărbuni activi modificați cu oxizi de mangan, (a) E-3H-Mn-300 Fazele: 9% $Mn^{IV}O_2$; 22% $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$; 26% $Mn_2^{III}O_3$; 43% carbon amorf (b) E-3H-Mn-450 Fazele: 35% $Mn^{IV}O_2$; 22% $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$; 3% $Mn_2^{III}O_3$; 12% $Mn^{II}O$; 27% carbon amorf (c) E-3H-Mn-600 Fazele: 24% $Mn^{IV}O_2$; 6% $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$; 4% $Mn_2^{III}O_3$; 35% $Mn^{II}O$; 32% carbon amorf	82
Fig. 3.8.	Curbele TGA înregistrate în aer pentru proba inițială (a) E (1) și cele modificate E-Mn-300 (2), E-3H-Mn-300 (3) și (b) C (1) și cele modificate C-Mn-300 (2), C-3Ac-Mn-300 (3)	83
Fig. 3.9.	Analiza elementelor și morfologia granulelor de cărbune activ (a) CA-N și (b) CA-M prin metoda SEM-EDX	84
Fig. 3.10.	Analiza elementelor și morfologia granulelor de cărbune activ (a) CA-Nox-u, (b) CA-Mox-u și (c) CA-Mox prin metoda SEM-EDX	85
Fig. 3.11.	Curba de repartiție a porilor pe dimensiuni (metoda NDLFT) pentru cărbunii activi (a) CAN și (b) CAN-Cl	86
Fig. 3.12.	Curbele de distribuție a mezoporilor în funcție de dimensiune (metoda BJH): pentru mostra de cărbune activ cu suprafața bazică E (1) și a mostrelor modificate cu oxizi de mangan E-3-Mn-300 (2), E-3-Mn-600 (3)	88
Fig. 3.13.	Curba de repartiție a porilor pe dimensiuni (metoda NDLFT) pentru cărbunii activi (a) CA-M și (b) CA-Nox-u	89
Fig. 3.14.	Spectrele de masă de descompunere termică a mostrelor de cărbune activ cu eliminarea CO și CO ₂ (a) CAN și (b) CAN-Cl	93
Fig. 3.15.	Spectrele de masă de descompunere termică a mostrelor de cărbune activ cu eliminarea CH ₄ și C ₂ H ₆ (a) CAN și (b) CAN-Cl	93
Fig. 3.16.	Spectrul de masă de descompunere termică a mostrei de cărbune activ CAN-Cl cu eliminarea HCl	94
Fig. 3.17.	Curba de titrare pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CAN-Cl în prezența electrolitului de suport NaCl: (1) 0,10 M; (2) 0,01 M și (3) 0,05 M	95
Fig. 3.18.	Schema de formare a legăturii între atomul de hidrogen și atomul de clor	96

Fig. 3.19.	(a) Curbele afinității protonice pe cărbunele activ E în funcție de pH în prezența electrolitului de suport NaNO ₃ și (b) metoda extrapolării pH-ului inițial (pH ₀) a suspensiei de cărbune activ în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport	97
Fig. 3.20.	(a) Curbele afinității protonice pe cărbunele activ CA-M în funcție de pH în prezența electrolitului de suport NaCl și (b) metoda extrapolării pH-ului inițial (pH ₀) a suspensiei de cărbune activ în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport	97
Fig. 3.21.	(a) Curbele afinității protonice pe cărbunele activ CA-Mox în funcție de pH în prezența electrolitului de suport NaCl și (b) metoda extrapolării pH-ului inițial (pH ₀) a suspensiei de cărbune activ în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport	98
Fig. 3.22.	(a) Curbele afinității protonice pe cărbunele activ CA-Mox-u în funcție de pH în prezența electrolitului de suport NaCl și (b) metoda extrapolării pH-ului inițial (pH ₀) a suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport	98
Fig. 3.23.	Distribuirea grupelor funcționale F în funcție de constanta de disociere pK	99
Fig. 3.24.	Curbele semnalului chemiluminiscent pentru (a) proba martor (■), cărbunii activi CAN (○) și CAN-Cl (Δ) și (b) proba martor (■); E (□); E-Cu-Na ₂ CO ₃ (○); E-Mn-Na ₂ CO ₃ (Δ)	100
Fig. 3.25.	Activitatea antioxidantă a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața bazică, seria E (metoda chemiluminiscentei)	102
Fig. 3.26.	Activitatea antioxidantă a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața acidă, seria C (metoda chemiluminiscentei)	102
Fig. 3.27.	Activitatea antioxidantă (de reducere a cation-radical ABTS) a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața bazică (seria E)	103
Fig. 3.28.	Activitatea antioxidantă (de reducere a cation-radical ABTS) a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața acidă (seria C)	103
Fig. 4.1.	Modelul cinetic de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris) pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, T = 303K. Dependența adsorbției ionilor de nitrit (a), valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru (b) și a conductivității soluțiilor la echilibru (c), în funcție de rădăcina pătrată a timpului de contactare	110
Fig. 4.2.	Verificarea aplicabilității ecuației Langmuir, pentru cărbunii activi (a) CAN și (b) CAN-Cl ■ 283K; ● 288K; ▲ 298K; ◆ 313K	111
Fig. 4.3.	Verificarea aplicabilității ecuației Freundlich, pentru cărbunii activi (a) CAN și (b) CAN-Cl ■ 283K; ● 288K; ▲ 298K; ◆ 313K	111
Fig. 4.4.	Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, obținute la diferite temperaturi: (a) 1 - 283K, 2 - 288K și (b) 1- 298K, 2 - 313K	111
Fig. 4.5.	Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, obținute la diferite temperaturi: (a) 283K; (b) 288K, (c) 298K și (d) 313K	113
Fig. 4.6.	Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, (a) valoarea adsorbției la pH 3 (□); pH 5 (○); pH 7 (Δ) și pH 10 (◇); (b) valoarea pH-ului soluțiilor (1) inițiale și (2) finale, la pH 3; (c) valoarea conductivității soluțiilor (1) inițiale și (2) finale, la pH 3	115
Fig. 4.7.	Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, (a) valoarea adsorbției la pH 3 (□); pH 5 (○); pH 7 (Δ) și pH 10 (◇); (b) valoarea pH-ului soluțiilor (1) inițiale și (2) finale, la pH 3; (c) valoarea conductivității soluțiilor (1) inițiale și (2) finale, la pH 3	116

Fig. 4.8.	Variația energiei Gibbs în funcție de temperatură, pentru procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe mostrele (a) CAN și (b) CAN-Cl	120
Fig. 4.9.	Eficiența mostrelor de cărbuni activi din seria E în procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă	122
Fig. 4.10.	Eficiența mostrelor de cărbuni activi din seria C în procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă	122
Fig. 4.11.	Capacitatea de adsorbție (a, mmol/g) a cărbunilor activi pentru ioni de metale la pH-ul 4	124
Fig. 4.12.	Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați. (a) variația concentrației ionilor de cobalt (1) CA-Nox-u, (2) CA-Mox-u, (3) CA-Mox; (b) valoarea pH-ului soluțiilor (1) CA-Nox-u, (2) CA-Mox-u, (3) CA-Mox; (c) valoarea conductivității soluțiilor (1) CA-Nox-u, (2) CA-Mox-u, (3) CA-Mox. Raport solid:lichid - 1:100, pH 4	126
Fig. 4.13.	Modelul cinetic de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris) pentru adsorbția ionilor de cobalt pe cărbunele activ oxidat CA-Mox. Dependența adsorbției ionilor de cobalt (a), valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru (b) și valoarea conductivității soluțiilor la echilibru (c) în funcție de rădăcina pătrată a timpului	127
Fig. 4.14.	Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de stronțiu pe cărbunii activi CA-M (1) și CA-Mox (2). (a) variația concentrației ionilor de stronțiu; (b) valoarea pH-ului soluțiilor; (c) valoarea conductivității soluțiilor. Raport solid:lichid - 1:100, pH 4	128
Fig. 4.15.	Modelul cinetic de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris) pentru adsorbția ionilor de stronțiu pe cărbunii activi CA-M (●, ■, ▲) și CA-Mox (○, □, Δ). Dependența adsorbției ionilor de stronțiu (a), valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru (b) și a conductivității soluțiilor la echilibru (c), în funcție de rădăcina pătrată a timpului	130
Fig. 4.16.	Izoterma de adsorbție a ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați (◇) CA-Mox, (○) CAMox-u și (□) CA-Nox-u: valoarea adsorbției ionilor de cobalt; (b) valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru. Raport solid:lichid - 1:100, pH 4	131
Fig. 4.17.	Izoterma de adsorbție a ionilor de stronțiu pe cărbunii activi oxidați (◇) CA-Mox, (○) CAMox-u și (□) CA-Nox-u: (a) valoarea adsorbției ionilor de stronțiu; (b) valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru. Raport solid:lichid - 1:100, pH 4	133
Fig. 4.18.	Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de cobalt(II) din soluție în prezența cărbunilor activi oxidați: a) Rata (%) de eliminare a ionilor de cobalt(II) din soluție; b), c) variația pH-ului în soluțiile la echilibru Δ CA-Nox-u, ● CA-Mox-u, ○ CA-Mox; d), e) valoarea conductivității soluțiilor la echilibru Δ CA-Nox-u, ● CA-Mox-u, ○ CA-Mox	137
Fig. 4.19.	Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de stronțiu(II) din soluție în prezența cărbunilor activi oxidați: a) Rata (%) de eliminare a ionilor de stronțiu(II) din soluție; b), c) variația pH-ului în soluțiile la echilibru Δ CA-Nox-u, ● CA-Mox-u, ○ CA-Mox; d), e) valoarea conductivității soluțiilor la echilibru Δ CA-Nox-u, ● CA-Mox-u, ○ CA-Mox	139
Fig. 4.20.	Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de nitrit pe cărbunii activi (nemodificați) prin interacțiune electrostatică	140
Fig. 4.21.	Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de nitrit pe suprafața ccărbunelui activ modificat. (1) – protonarea grupelor funcționale de pe suprafața	141

- cărbunelui activ; (2) – adsorbția ionilor de nitrit prin interacțiune electrostatică
- Fig. 4.22.** Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de metal pe cărbuni activi prin complexare 142
- Fig. 4.23.** Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de metal pe cărbuni activi (cu suprafața bazică), prin interacțiuni electrostatice 142
- Fig. 4.24.** Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de metal pe cărbuni activi oxidați, prin schimb ionic și formarea complexelor metal-ligand pe suprafață 143
- Fig. 4.25.** Prezentarea schematică a adsorbției speciilor ionilor de cobalt(II) pe suprafața cărbunelui activ oxidat prin schimb ionic și complexare 143

LISTA ABREVIERILOR ȘI SIMBOLURILOR

XRD – difracție cu raze X

ΔH – entalpia

BET - Brunauer-Emmett-Teller

DTP – descompunerea termică programată

SEM-EDX – microscop electronic de baleiaj cuplat de un analizator de elemente

XPS - spectroscopia fotoelectronică cu raze X

S.R.L. – Societate cu răspundere limitată

RM – Republica Moldova

U – umiditate

D – densitatea în stare tasată

A – cenușa

DMSO – dimetilsulfoxid

TRIS - 2-Amino-2-hidroximetil-propan-1,3-diol

ABTS⁺ - 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)

η - randament

PZS – punctul zero sarcini

pK – constantă de echilibru

cal – calculat

exp - experimental

BJH – Barrett, Joyner și Halenda

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța temei abordate

Cărbunii activi sunt materiale adsorbante eficiente pentru îndepărtarea poluanților din apă. Natura fizico-chimică a suprafeței cărbunilor activi are un rol important în procesul de adsorbție și ar trebui luată în considerare la selectarea sau prepararea adsorbanților carbonici pentru aplicare în procese de adsorbție și/sau oxidare. Este dovedit, că capacitatea mare de adsorbție a cărbunilor activi este datorată structurii poroase foarte dezvoltate și chimiei suprafeței acestora.

Caracteristicile chimiei suprafeței sunt strâns legate de prezența eteroatomilor pe suprafața cărbunelui activ, cum ar fi: oxigenul, sulful, azotul, hidrogenul, fosforul, etc. Tipul și cantitatea eteroatomilor prezenți în grupe funcționale depinde de natura materiei prime sau eteroatomilor care pot fi introduse pe suprafața cărbunelui în procesul de activare sau modificare. Grupele funcționale de pe suprafață (formate din eteroatomi) determină caracterul acid sau bazic al suprafeței cărbunelui activ. Tehnicile de modificare a cărbunelui activ se împart în două grupe: modificarea chimică (include tratarea cu acid, tratarea cu bază și impregnarea cărbunelui activ) și modificarea fizică (impregnarea cu precursori ai eteroatomilor și tratarea termică). Modificarea suprafeței cărbunelui activ are o mulțime de avantaje: (i) duce la creșterea concentrației grupelor funcționale acide sau bazice pe suprafața cărbunelui activ; (ii) îmbunătățește capacitatea de chelare cu diferiți poluanți; (iii) îmbunătățește capacitatea cărbunilor activi pentru procesul de adsorbție a poluanților organici; (iv) îmbunătățește capacitatea de oxidare catalitică; (v) duce la mărirea suprafeței specifice și la creșterea volumului porilor, ș.a. Pe lângă avantajele enumerate, pot fi evidențiate și câteva dezavantaje, cum ar fi: tratarea cu acid/bază poate duce la descreșterea suprafeței specifice BET (Brunauer-Emmet-Teller) și a volumului porilor; tratarea la temperaturi înalte poate duce la descreșterea grupărilor funcționale oxigenate de la suprafața adsorbanților carbonici.

Caracterul acid al suprafeței cărbunelui activ este strâns legat de grupările de suprafață care conțin oxigen. Grupările de pe suprafață care conțin oxigen și au fost găsite la suprafața cărbunelui activ sunt: grupări de carboxil, fenol, lactone, carbonil, pirone, cromen, chinone și eter. Grupările oxigenate, în dependență de proprietățile lor chimice, pot fi clasificate în acide, bazice și neutre. Acestea sunt introduse la suprafața cărbunelui activ prin oxidare. Procesul de oxidare la temperaturi scăzute duce la formarea grupărilor puternic acide (grupări carboxilice), în timp ce oxidarea la temperaturi ridicate duce la formarea grupărilor slab acide (grupări fenolice).

Bazicitatea cărbunelui activ poate fi asociată cu: (i) electronii π rezonanți ai inelelor de carbon aromatice care atrag protoni, și (ii) grupele funcționale bazice (grupe care conțin azot)

care au capacitatea de a forma legături cu protonii. S-a presupus că anumite grupe funcționale care conțin oxigen (de tipul cromen, cetonă și pironă) pot contribui la caracterul bazic al cărbunelui activ. Caracterul bazic al cărbunilor se datorează electronilor π delocalizați ai straturilor de grafen și pot acționa ca baze Lewis. Grupările funcționale care conțin azot oferă bazicitate cărbunelui activ care pot îmbunătăți interacțiunea dintre suprafața cărbunelui activ și moleculele acide prin: interacțiuni dipol-dipol, legături de hidrogen, legături covalente, ș.a.

Procesul de adsorbție a moleculelor organice, în special a moleculelor mici care conțin grupe funcționale, este afectat de chimia suprafeței cărbunelui. Cu cât este mai mică molecula organică, cu atât este mai mare procesul de adsorbție; acesta este rezultatul concurenței pentru pozițiile de adsorbție cu energie ridicată între o porțiune de hidrocarburi și grupe polare. În timp ce ultima moleculă este capabilă să interacționeze într-un mod specific, puterea adsorbției primei depinde de numărul de atomi de carbon din moleculă și de mărimea acesteia. Astfel de studii au fost efectuate pentru adsorbția diferitor poluanți cum ar fi: acizii carboxilici, alcoolii, aminele, fenoli, ș.a. și s-a constatat că suprafața afectează procesul de adsorbție. Astfel, grupele bazice (care conțin azot) prezente la suprafața cărbunelui activ facilitează, iar prezența grupelor acide diminuează procesul de adsorbție a acizilor organici.

Natura chimiei suprafeței poate fi evaluată utilizând un șir de tehnici și metode de cercetare, spre exemplu, metode spectrale în domeniul infraroșu (IR), titrări potențiometrice acid-bazice, metoda de titrare Boehm, metoda determinării pH-ului suspensiilor de cărbuni activi, estimarea pH-ului în punctul zero sarcini (pH_{pzs}), descompunerea termică programată, spectroscopia fotoelectronică cu raze X, analiza termogravimetrică.

Metoda de titrare Boehm este utilizată pentru determinarea grupelor oxigenate acide sau bazice de pe suprafața cărbunilor activi. Caracterul acid este datorat grupărilor carboxilice ($\text{R}-\text{COOH}$), lactonice ($\text{R}-\text{OCO}$), grupărilor fenolice ($\text{R}-\text{OH}$) și grupărilor carbonil sau chinone ($\text{R}=\text{O}$). Diferențierea este posibilă prin titrare cu diferite soluții de diferită bazicitate bicarbonat de sodiu, carbonat de sodiu, hidroxid de sodiu și etilat de sodiu. Titrarea probelor cu acid clorhidric determină proprietățile bazice de la suprafața cărbunelui activ sub formă de structuri pirone sau cromene și electroni π aromatici.

Pentru determinarea valorii pH-ului în punctul zero sarcini (pH_{pzs}) pot fi utilizate metode de titrare potențiometrică (alcalimetrică, acidimetrică), metode electrocinetice (măsurarea mobilității electroforetice), determinarea optimului coagulării sau determinării în funcție de pH. În prezent, titrarea potențiometrică este o metodă bună de analiză a chimiei suprafeței cărbunelui activ prin determinarea sarcinii de suprafață.

Descompunerea termică programată (*Temperature programmed decomposition*, TPD-MS, analizator termogravimetric cuplat cu spectrometru de masă) este o metodă pentru determinarea structurală a unei probe, la nivel molecular. Principiul metodei spectrometriei de masă constă în devierea în câmp magnetic a ionilor obținuți prin fragmentarea moleculelor din proba de analizat prin bombardarea cu electroni. Analiza dată ne oferă informații privind structura moleculară, masa moleculară, abundența ionilor și legăturile chimice prezente în proba analizată.

Pentru a analiza structura electronică a atomilor se utilizează spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS). Această metodă constă în analiza energiei fotoelectronilor emiși în urma iradierii probei de cărbune activ cu un fascicol de raze X. De obicei, se măsoară energia cinetică a fotoelectronilor emiși din care se determină energiile de legătură.

Spectroscopia în domeniul infraroșu este o metodă calitativă care permite caracterizarea grupărilor funcționale de suprafață a cărbunilor activi. Maximele obținute din benzi sunt asociate vibrației unei legături din proba studiată, acestea sunt caracteristice doar anumitor grupări funcționale. Benzile asociate grupărilor apar indiferent de complexitatea substanței analizate, deoarece sunt date de forțele de legătură dintre atomii respectivei grupări funcționale.

Pentru adsorbția poluanților cationici, grupele care conțin oxigen (carboxil) și sulf (tiol) sunt eficiente pentru a capta ionii de Cs^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc. Pentru adsorbția poluanților anionici (F^- , Br^- , H_2AsO_4^- , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , etc.) este necesar ca suprafața adsorbantilor carbonici să conțină grupări funcționale cu azot. Speciile cu azot de tip amină aromatică (anilină, pK_a 3-5) și piridină (pK_a 5-7) nu pot accepta protoni la valoarea pH-ului mai mare de 7, iar ei sunt încărcăți negativ în mediul neutru spre bazic, ceea ce înseamnă că între poluanții anionici și suprafața cărbunelui activ acționează forța de respingere. Aminele alifaticе ($\text{pK}_a > 9$) și speciile de azot cuaternar sunt încărcate pozitiv într-un interval larg al pH-ului soluției. Astfel, tipurile de amine alifaticе pot atrage cu ușurință protoni (H^+) din regiunea slab acidă în regiunea slab bazică. În afară de speciile de azot, adică amine sau azot cuaternar, electronii C_π de la straturile de grafen joacă un rol important în procesul de adsorbție a ionilor nitrat și a metalelor grele, deoarece pozițiile C_π pot atrage protoni în regiunea acidă (pH 3-5) și suprafața încărcată pozitiv poate atrage anionul de nitrat.

Scopul prezentei lucrări constă în modificarea suprafeței și corelarea chimiei suprafeței adsorbantilor carbonici cu proprietățile lor sorbtive și/sau catalitice.

În conformitate cu scopul propus au fost desemnate câteva **obiective**, după cum urmează:

- modificarea chimiei suprafeței cărbunilor activi;
- evaluarea caracteristicilor fizico-chimice (izoterme de sorbție-desorbție a azotului; analiza termică; difracție cu raze X (XRD); microscopia electronică de baleiaj (SEM-EDX));

- caracterizarea chimiei suprafeței prin:
 - ✓ aplicarea titrărilor pH-metrice: (i) concretizarea unor aspecte metodologice privind aplicarea titrărilor pH-metrice pentru sisteme eterogene (adsorbantți carbonici/soluții apoase); (ii) estimarea valorii pH_{pzs} prin determinarea pH-ului în punctul de intersecție a curbelor excesului net de protoni funcție de pH (în prezența diferitor concentrații a electrolitului de suport) și prin metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) al suspensiei în funcție de tăria ionică;
 - ✓ detalierea grupelor funcționale de pe suprafața adsorbantților carbonici cu ajutorul spectroscopiei în domeniul infraroșu (FTIR);
 - ✓ determinarea grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi prin metoda descompunerii termice programate (DTP);
- evaluarea proprietăților redox prin: (i) metoda cation-radical ABTS, adaptarea metodei pentru aplicarea în determinarea proprietăților redox în sisteme eterogene (adsorbantți carbonici/soluții apoase); (ii) metoda chemiluminiscenței în sistemul luminol/peroxid de hidrogen;
- elucidarea particularităților de interacțiune și/sau sorbției specifice, efectului structurii poroase și a chimiei suprafeței, în vederea corelării proprietăților de suprafață ale adsorbantților carbonici cu proprietățile lor sorbtive și/sau catalitice, pentru eficientizarea procesului de adsorbție a poluanților.

Noutatea și originalitatea științifică rezidă în elucidarea particularităților de interacțiune și/sau sorbției specifice în funcție de pH și chimia suprafeței adsorbantților carbonici. Pentru prima dată au fost propuse mecanisme de adsorbție a ionilor pe un interval larg de pH luând în considerare pH mediului, gradul de ionizare al grupelor funcționale (pH_{pzs}) și forma ionilor în soluție. Pentru prima dată a fost adaptată și propusă metoda cation-radical ABTS pentru evaluarea proprietăților redox a adsorbantților carbonici (sisteme eterogene). A fost propusă o metodă nouă, mai economă, de oxidare a cărbunilor activi cu amestec de acid azotic/uree.

Ipoteza de cercetare constă în modificarea chimiei suprafeței adsorbantților carbonici prin mai multe metode: modificarea cu ioni de clor, prin oxidare (cu acid azotic, cu amestec acid azotic și uree) și impregnare cu metale (oxizi de cupru și mangan).

Importanța teoretică. Rezultatele cercetării contribuie la lărgirea informației științifice despre metodele de evaluare a chimiei suprafeței adsorbantților carbonici. De asemenea, acest studiu corelează proprietățile de suprafață ale adsorbantților carbonici cu proprietățile lor sorbtive și/sau catalitice, pentru a eficientiza procesul de adsorbție a poluanților.

Valoarea aplicativă a lucrării. Cercetările aplicative derulate în cadrul acestei teze oferă posibilitatea evaluării proprietăților redox a adsorbantților carbonici prin metoda cation-radical

ABTS, dar și optimizarea metodelor cunoscute de modificare a cărbunilor activi, care contribuie la micșorarea prețului de cost al acestora.

Implementarea rezultatelor științifice. Adsorbanții carbonici modificați (oxidați cu acid azotic și amestec de acid azotic/uree) au fost testați pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă naturală. Metoda cation-radical ABTS, adaptată pentru evaluarea proprietăților redox în sisteme eterogene a fost utilizată în cercetare.

Posibilități de aplicare în practică: (i) a metodei de oxidare a cărbunilor activi cu amestec de acid azotic/uree, ce permite obținerea sortimentelor de cărbuni cu un preț de cost mic; (ii) a adsorbanților carbonici modificați cu ioni de clor în calitate de enterosorbanți pentru adsorbția/eliminarea ionilor de nitrit din sistemul digestiv.

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele obținute la tema tezei sunt reflectate în 24 lucrări științifice: 2 articole în reviste cu factor de impact; 2 articole în reviste naționale de categoria A și B (dintre care 1 ca prim autor); 5 articole în culegeri științifice naționale și internaționale (dintre care 2 internaționale, iar 3 cu comunicare orală); 15 rezumate ale prezentării la diferite manifestări științifice naționale și internaționale.

Cercetările realizate și rezultatele obținute au fost raportate și discutate în fiecare an la ședințele anuale ale Consiliului științific a Școlii Doctorale Științe Chimice și Tehnologice, în perioada anilor de studii la doctorat (2016-2019). De asemenea, rezultatele obținute au fost prezentate la diferite foruri științifice: 14th International Conference on Environmental Science and Technology (2015, Rhodes, Greece); International Conference on Chemistry and the Environment (2015, Leipzig, Germany); Конференция с международным участием “Актуальные проблемы адсорбции” (2016, Россия, Клязьма); Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics And Technology Of Surface” (2016, Kyiv, Ukraine); International Symposium „The Environment and the Industry” – SIMI (2016, Bucharest, Romania); Conferința Științifică Internațională a Doctoranzilor: „Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători”, ediția a VI-a (2017, Chișinău, RM); Conferința Științifico-Practică Internațională Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației (2017, 2018, Cahul, RM); International Conference Ecological&Environmental Chemistry (2017, Chisinau, RM); Symposium with International Participation: New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological system, technique and environmental protection (2018, Timisoara, Romania); International Conference “Achievements and Perspectives of Modern Chemistry” (2019, Chisinau, RM); CEEC-TAC (2017, Chisinau, RM).

Sumarul capitolelor tezei. Lucrarea conține adnotare scrisă în 3 limbi: română, engleză și rusă, lista abrevierilor, introducere, patru capitole, concluzii și recomandări, bibliografie, anexe, declarația privind asumarea răspunderii și CV-ul. Conținutul tezei constituie 214 pagini, conținutul completat cu 45 tabele și 82 figuri.

În *Introducere* sunt descrise actualitatea și importanța temei abordate, este formulat scopul și obiectivele tezei, este descrisă noutatea și originalitatea științifică, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, aprobarea rezultatelor și sumarul capitolelor.

În *Capitolul 1* sunt descrise structura și metodele de obținere a adsorbanților carbonici. Tot aici sunt descrise domeniile de utilizare a acestora în calitate de catalizatori sau în calitate de suport pentru catalizator în procesele de adsorbție sau oxidare. Compartimentul dat cuprinde o analiză amplă a tipurilor de grupe funcționale (acide și bazice) prezente pe suprafața cărbunelui activ care au un rol important în adsorbția sau oxidarea compușilor organici și anorganici.

În *Capitolul 2* este expusă metodologia de cercetare pentru realizarea scopului și obiectivelor propuse, după cum urmează: metodele de modificare și de caracterizare a cărbunilor activi; sunt descrise metodele de evaluare a chimiei suprafeței a adsorbanților carbonici. În acest capitol sunt descrise modalitățile de evaluare a proprietăților redox ale cărbunilor activi prin metoda chemiluminiscenței și prin metoda cation-radical ABTS.

De asemenea, sunt descrise procesele de adsorbție și metodele matematice utilizate pentru prelucrarea datelor experimentale care cuprind modelele cinetice de ordinul pseudo-unu, pseudo-doi, difuzie intraparticulă și modele izotermelor teoretice de adsorbție Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich.

În *Capitolul 3* sunt incluse rezultatele caracterizării cărbunilor activi prin: 1) evaluarea proprietăților fizico-chimice (umiditatea, cenușa, densitatea în stare tasată, analiza elementelor și morfologică cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM-EDX), difracția cu raze X, termogravimetria, izoterme de adsorbție-desorbție a azotului); 2) evaluarea proprietăților de suprafață (spectroscopia IR, titrare Boehm, titrări electrometrice); 3) evaluarea proprietăților redox ale cărbunilor activi prin metoda chemiluminiscenței și prin metoda cation-radical ABTS. Sunt descrise particularitățile metodologice pentru determinarea activității redox evaluată prin metoda cation-radical ABTS și unele aspecte metodologice de titrare electrometrică.

În *Capitolul 4* sunt prezentate particularitățile metodelor de modificare a chimiei suprafeței în procesul de eliminare a ionilor de nitrit. A fost studiată influența electroliților de suport (NaCl și NaClO₄) în procesul de adsorbție/oxidare a ionilor de nitrit pe cărbuni activi și s-a constatat că prezența lor micșorează valoarea adsorbției. La fel, au fost testați catalizatorii cu oxizi de cupru și mangan obținuți pe suport de adsorbanți carbonici în procesul de adsorbție/oxidare a ionilor de

nitrit din apă. Este prezentată eficacitatea atât a catalizatorilor obținuți pe baza cărbunelui activ cu suprafața bazică cât și a seriei de catalizatori obținuți pe baza cărbunelui activ cu suprafața acidă. De asemenea, în acest compartiment sunt prezentate rezultatele procesului de adsorbție a ionilor de cobalt și stronțiu pe cărbunii activi inițiali și pe cei modificați.

În compartimentul *Concluzii generale și recomandări* sunt expuse principalele concluzii în baza rezultatelor obținute în teză și posibilitatea implementării lor în practică.

Din lipsa aparatului la institut, unele cercetări planificate au fost efectuate în colaborare, în străinătate. Studiul morfologiei cărbunilor activi prin utilizarea microscopiei electronice de baleiaj a fost efectuat la Iași (Universitatea „A. I. Cuza” din Iași, România) și la Minsk (Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk). Analiza grupelor funcționale prin descompunerea termică programată și unele titrări electrometrice au fost efectuate la Kiev (Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev). De asemenea, parametrii de structură pentru unele probe de adsorbanti carbonici și analiza difracției cu raze X au fost efectuate la Minsk (Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk).

Din sarcinile planificate pentru teză, pentru evaluarea chimiei suprafeței cărbunilor activi nu a fost aplicată metoda spectroscopiei fotoelectronice cu raze X (XPS). Au fost câteva tentative de colaborări cu Cluj-Napoca și Sankt Peresburg (Государственный Технологический Университет, г. Санкт Петербург, Россия), dar nu au fost cu succes.

Teza a fost realizată în cadrul laboratorului Chimie Ecologică al Institutului de Chimie. Rezultatele au fost obținute în cadrul proiectelor naționale și internaționale:

- *Nut shells active carbons for adsorption of nitrite ions from water (bursă cu proiect de cercetare oferită de către Federația Mondială a Științelor, 2018);*
- *15.817.02.16A - „Dirijarea caracteristicilor sorbționale-structurale ale adsorbanților carbonici și minerali și a materialelor polifuncționale în scopul utilizării lor în practică” (2015-2019);*
- *AȘM-FRCFB/15.820.18.02.04/B - „Catalizatori cu oxizi de metale pentru tratarea apei: sinteză, proprietăți, utilizare” (Republica Moldova-Belarus, 2015-2016);*
- *H2020-MSCA-RISE-2016/734641 - Nanoporous and Nanostructured Materials for Medical Applications (NANOMED, 2018-2020).*

1. MOTIVAREA ȘI OBIECTIVELE TEMEI DE CERCETARE

În acest compartiment sunt descrise structura și metodele de obținere a adsorbanților carbonici. Tot aici sunt descrise domeniile de utilizare a acestora în calitate de catalizatori sau în calitate de suport pentru catalizator în procesele de adsorbție sau oxidare a poluanților din ape.

1.1. Structura materialelor carbonice și aplicarea acestora

Cărbunii activi sunt materii poroase cu o porozitate și suprafață internă foarte dezvoltată. Structura acestor cărbuni este formată din secțiuni imperfecte ale straturilor de grafen care sunt legate între ele pentru a forma o structură tridimensională, care este reprezentată în Figura 1.1 a. Această structură oferă nu numai diferite structuri poroase, dar are și un efect semnificativ asupra densității în stare tasată, rezistenței mecanice și a altor proprietăți fizice al cărbunelui activ [3]. Structura poroasă a cărbunelui activ este formată din trei tipuri de pori, clasificați în: micropori – cu raza $<20 \text{ \AA}$, mezopori – cu raza de $20\text{-}500 \text{ \AA}$ și macropori – cu raza $>500 \text{ \AA}$ (Figura 1.1 b) [4].

Termenul de cărbune activ poate fi definit ca o gamă largă de materie bazată pe carbon, obținut, astfel încât să manifeste o porozitate mare și o suprafață extinsă [5]. Istoria utilizării cărbunelui activ datează din timpurile antice. Cea mai veche înregistrare de utilizare a cărbunelui activ este dată de către egipteni și sumerieni din 3750 î.e.n. care au utilizat cărbunele în formă de mangal din lemn la fabricarea bronzului, combustibilului fără fum și pentru diferite aplicații medicinale [6]. Grecii antici utilizau mangalul pentru a ușura simptomele de intoxicație alimentară efectul căruia se datora adsorbției toxinelor emise de bacterii și astfel reducând efectul nociv. Documentele hinduse relatează o inscripție din anii 450 î.e.n. care face referință la utilizarea nisipului și filtrelor din cărbune activ pentru purificarea apei potabile [7]. Pentru prima dată cărbunele activ, a fost produs la o scară industrială mai largă la începutul secolului XX, iar dezvoltările majore au avut loc în Europa [8].

Oamenii au început să utilizeze cărbunele activ ca agent de purificare încă, înainte de 1550 î.H. [2]. În Primul Război Mondial, cărbunii activi au fost folosiți ca și adsorbanți la măștile de gaz, dar și în multe procese de adsorbție pentru eliminarea impurităților lichide și gazoase [9].

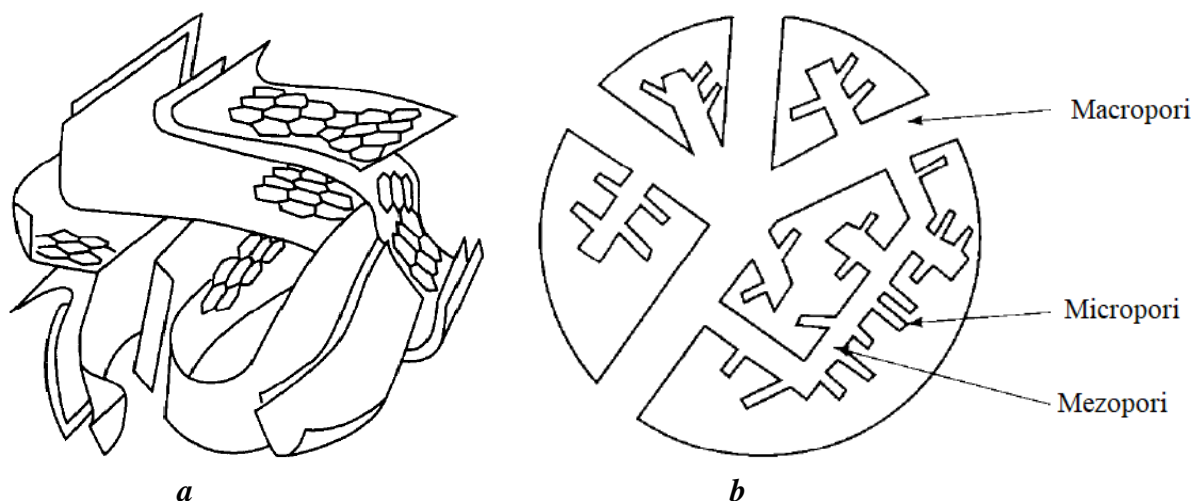


Fig. 1.1. Reprezentarea schematică (a) a structurii tridimensionale (Preluată [1]) și (b) a structurii poroase a cărbunelui activ (Preluată [2])

Sinteza cărbunilor activi

Pentru producerea cărbunelui activ din diferite materii prime, cel mai frecvent sunt utilizate metodele de activare chimică, fizico-chimică și mixtă [10]. Cărbunii activi pot fi obținuți din majoritatea materiilor organice care conțin carbon (de exemplu: lemnul, coji de cocos, coji de nuci ș.a. [11-14] și diferite deșeuri [15, 16]. Materiile prime de origine organică au un conținut ridicat de carbon și sunt foarte ieftine. Cărbunele este utilizat într-un mod obișnuit pentru a produce cantități mari de cărbune activ [17].

Activarea fizică. Prin metoda de activare fizică, cărbunele activ este obținut în 2 etape. În prima etapă se obține mangalul prin carbonizare (piroliză). Această etapă produce carbonizatul cu un procentaj înalt de carbon [2], dar cu o suprafață internă mică și structură poroasă slab dezvoltată cauzată de blocajul porilor cu particule de gudron [18]. A doua etapă a activării fizice constă în gazificarea la temperaturi înalte (activarea) utilizând agenți oxidanți cum ar fi aburi sau dioxid de carbon, care produce cărbune activ cu porozitate înaltă [2, 18]. Dezvoltarea porozității este datorată penetrării agentului oxidant în structura mangalului ce conduce la deschiderea și lărgirea porilor inaccesibili [19].

Ambele reacții, între vapori-cărbune (reacția eterogenă dintre apă-gaz) și dioxidul de carbon-cărbune sunt endotermice [10, 20].



Această caracteristică endotermică facilitează controlul reacției, însă este necesară menținerea temperaturii reacției utilizând o sursă de căldură externă, cum ar fi cuptorul [21]. La

activarea cu vapori este posibilă utilizarea a două reacții la temperaturi înalte. Prima reacție este reacția de schimb apă-gaz care poate fi catalizată pe suprafața cărbunelui în următorul mod [21]:



A doua reacție posibilă, prin activarea cu vapori este metanarea, după cum urmează:



Ambele reacții sunt exotermice, însă domină reacția eterogenă apă-gaz și procesul, per ansamblu este endotermic [20].

Oxigenul nu este utilizat ca agent oxidant din cauza reacției exotermice ce are loc între cărbune și oxigen, și care face dificil controlul temperaturii procesului și previne dezvoltarea porozității înalte din cauza arderii externe a particulelor de carbon [2, 19].

Compușii alcalini și metalele alcalino-pământoase (fier, mangan, aluminiu) sunt utilizați în calitate de catalizatori pentru activarea fizică [19]. Acești catalizatori ajută la dezvoltarea porozității, de exemplu, nitratul de fier (mai puțin 0,5 % Fe) dezvoltă mezo- și macro- porii. Compușii alcalini, cum ar fi hidroxizii și carbonații de potasiu și sodiu dezvoltă micropori, întrucât metalele de tranziție și compușii alcalino-pământoși promovează formarea mezoporiilor [22].

Monoxidul de carbon și hidrogenul sunt cunoscuți ca inhibitori puternici pentru activarea cu vapori. La nivel industrial, un flux mic de aer este injectat în locuri corespunzătoare pentru arderea inhibitorilor cu scopul de a furniza o parte din căldura necesară pentru activare. Activarea cu vapori, inițial deschide porii blocați din mangal și dezvoltă microporii, după care lărgeste microporii obținuți conducând la formarea mai amplă a mezo- și macro- porilor și la diminuarea numărului de micropori. Activarea cu dioxid de carbon practic, dezvoltă microporii pe suprafața mangalului [2].

Procesul de activare fizică poate fi combinat cu piroliza și efectuat într-o singură etapă [23]. Chiar dacă, procesul în două etape este mai pe larg utilizat și are multe avantaje, procesul dintr-o singură etapă este utilizat pentru precursori cu conținut înalt de carbon.

Activarea chimică. Activarea chimică este un alt proces industrial important pentru producerea cărbunelui activat care implică utilizarea unui agent chimic (deshidratant) [24]. Unele condiții precum temperatura și rata de încălzire, afectează într-o oarecare măsură distribuția dimensiunilor microporiilor [25]. Activarea chimică este considerată ca o metodă potrivită pentru producerea cărbunilor activi cu o microporozitate înaltă. Cei mai utilizați agenți de activare sunt hidroxidul de potasiu, acidul fosforic și clorura de zinc. În comparație cu activarea fizică, mecanismul de activare chimică nu este pe deplin studiat [26], însă, se presupune că agentul chimic deshidratează mostra, inhibă formarea smoalei și duce la obținerea compușilor volatili ce contribuie la sporirea randamentului procesului de carbonizare [2]. După impregnarea cărbunelui

cu un agent chimic și tratarea termică a amestecului, agentul de impregnare este eliminat prin spălare cu acid/bază și apă. Înlăturarea agentului de impregnare și a sărurilor acestuia se efectuează pentru a elibera structura poroasă (prin spălare). Recuperarea agentului chimic este etapa cea mai determinantă pentru economia acestui proces [19].

Clorura de zinc este primul agent chimic utilizat pentru activarea chimică, însă, din cauza preocupărilor mediului acesta poate fi înlocuit cu alți agenți chimici. Cărbunii activi produși prin activare cu clorura de zinc sunt în mare parte microporoși, însă cu un număr semnificativ de mezopori care crește odată cu creșterea raportului de impregnare clorura de zinc/precursor [19].

La nivel industrial, există un interes sporit în utilizarea acidului fosforic ca și agent de activare atât pentru materialele necarbonizate cât și pentru cele carbonizate datorită avantajului pe care îl prezintă procesul de recuperare a acidului. Adițional, această metodă produce cărbuni activi cu pori mai fini în comparație cu clorura de zinc [2].

Cărbunele activ cu o microstructură bine dezvoltată (chiar cu suprafața S_{BET} 3000 m²/g) poate fi produs prin activare chimică cu hidroxid de potasiu [9]. Dezvoltarea porozității în cadrul acestei metode de activare chimică este diferită față de cea obținută cu clorură de zinc și acid fosforic [9]. Acesta poate fi rezultatul de reducere a hidroxidului de potasiu la potasiu prin următoarea reacție:



Metalul liber (K), penetrează straturile de grafen ale cărbunelui și duce la extinderea straturilor structurale ale grafenului. În final, odată cu creșterea temperaturii, metalul liber este înlăturat repede din straturile grafenului, astfel creând microporozitatea [21].

Aplicări ale cărbunelui activ

Cărbunii activi sunt utilizați într-o gamă largă pentru procesele de adsorbție/catalitice în fazele gazoase și lichide [19].

Aplicarea cărbunilor activi în faza gazoasă. Cărbunele activ poate fi utilizat în calitate de suport pentru catalizator, datorită (i) rezistenței la compuși acizi și bazici, (ii) porozității bine dezvoltată, (iii) importanței inerției suprafeței cărbunelui activ în activitatea și selectivitatea catalizatorului, (iv) stabilității sale la temperaturi înalte (chiar și mai mult de 1000K) în absența aerului, (v) recuperarea ușoară a metalelor prețioase (în calitate loc/por activ) prin arderea suportului carbonic și (vi) prețurilor mici ale suporturilor carbonice în comparație cu alte suporturi, cum ar fi aluminiu și siliciu [19]. Există mulți catalizatori comerciali în care se utilizează cărbunele activ în calitate de suport pentru paladiu, platină, fier, etc. [2]. Suprafața internă (în special

Tabelul 1.1. Unele reacții catalizate de cărbunii activi [3, 9, 22]

<i>Tipul</i>	<i>Exemple</i>
Reacții cu implicarea hidrogenului	$RX + H_2 \rightarrow RH + HX$ ($X=Cl, Br$) $HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$ $CH_3CHOHCH_3 \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2$
Reacții cu implicarea oxigenului	$SO_2 + (1/2) O_2 \rightarrow SO_3$ $NO + (1/2) O_2 \rightarrow NO_2$ $H_2S + (1/2) O_2 \rightarrow S + H_2O$
Reacții cu implicarea halogenului	$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ $C_2H_4 + 5Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6 + 4HCl$ $SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$

suprafața mezopozilor) a suportului pe bază de cărbune activ este unul din parametrii efectivi asupra activității catalizatorului [22]. Unele procese industriale utilizează cărbunele activ în calitate de catalizator, exemple sunt prezentate în Tabelul 1.1 [3, 9, 22]. Există o corelare puternică între suprafața cărbunelui activ și activitatea catalizatorului în cazul suporturilor carbonice, dar, în general această corelare nu este observată pentru catalizatori carbonici [19] prin urmare, parametrii precum caracteristica suprafeței trebuie luați în considerare.

Aplicarea cărbunilor activi în faza lichidă. Chimia suprafeței cărbunelui activ (structura poroasă) joacă un rol important pentru adsorbția compușilor polari (precum fenolul) [27]. Atât cărbunii activi granulați cât și cei pulbere sunt utilizați pentru tratarea apelor. Pentru concentrații mici ai poluanților în apă, cărbunele activ poate rezista în jur de 1 an (în calitate de adsorbant) fiind utilizat în formă de pulbere, fiind mai avantajos din punct de vedere economic. Cărbunele activ granulat este utilizat pentru adsorbția/oxidarea contaminanților cu o concentrație mai mare și poate fi ușor regenerat [19]. Datorită proprietăților dualiste ale cărbunelui activ, acesta poate fi utilizat în calitate de catalizator pentru remedierea problemelor mediului ambiant; ca exemplu particular ar putea fi folosit pentru captarea radicalilor liberi din organismul uman și în calitate de enterosorbant [2, 3, 10, 28].

1.2. Caracteristicile fizico-chimice ale cărbunilor activi

Structura poroasă a cărbunelui activ

Evaluarea microporozității. Metoda analitică Brunauer-Emmett-Teller (BET) [29] este folosită pe larg, de mai mult de 70 ani pentru caracterizarea suprafeței interne a cărbunelui activ.

Microporii pot fi clasificați în două grupe: a) ultramicropori (cu diametrul porilor $<7 \text{ \AA}$) și b) supermicropori (diametrul porilor cuprins între $7-20 \text{ \AA}$). Metoda BET poate fi utilizată pentru studiul adsorbției pe supermicropori la presiuni relativ mari [30] și pe ultramicropori (micropori

înguști) la un interval îngust de presiune relativă. Cei mai înguști pori încep să fie ocupați la presiuni relativ foarte joase, de exemplu 10^{-8} Pa din cauza interacțiunilor sporite adsorbent-adsorbat [31]. Microporii sunt ocupați prin adsorbție înainte de formarea monostratului pe suprafață. La derivarea ecuației BET veridicitatea ipotezelor este pusă sub semnul întrebării prin următoarele criterii [31]: (i) toți porii sunt identici; (ii) toate straturile care urmează după primul strat posedă proprietăți lichide și (iii) interacțiunile dintre moleculele adsorbite pot fi neglijate. În pofida acestor fapte, ecuația BET rămâne cea mai pe larg utilizată ecuație a izotermei pentru materialele microporoase și poate fi folosită pentru compararea suprafețelor cărbunilor activi.

Evaluarea mezopozității. Metoda de adsorbție a gazului este utilizată pentru evaluarea mezopozității. Aceasta presupune: spațiul porilor al unui solid mezoporos este ocupat cu adsorbat condensat la presiuni inferioare presiunii de saturație a vaporilor adsorbatului. Ecuația Kelvin a fost dezvoltată combinând acest concept cu o funcție de corelare ce asociază dimensiunea porilor cu presiunea critică de condensare. Această ecuație ajută la caracterizarea distribuției mezopozilor pe dimensiunile adsorbantului [32].

Evaluarea macropozității. Chiar dacă suprafața internă principală este formată din micro- și mezopori, macroporii au un efect semnificativ asupra proprietăților mecanice și termice. Astfel, conductivitatea termică descrește odată cu creșterea porozității materialelor cum ar fi în cazul cărbunelui activ în care macroporii au un efect mai mare asupra proprietăților sale în comparație cu cel al altor tipuri de pori. De asemenea, o creștere a porozității duce la descreșterea proprietăților mecanice datorită micșorării suprafeței secțiunii transversale necesară pentru distribuția tensiunilor [2].

Microscopia cantitativă a macropozilor cărbunelui se realizează prin metode moderne de analiză computațională a imaginii microscopice înregistrate și sunt utilizate pentru caracterizarea porozității diferitor cărbuni [2]. Această metodă nu necesită ipoteze a modelului poros. Pentru a vizualiza macroporii este utilizat un microscop optic sau un microscop electronic de scanare (MES), cu rezoluții de 1 μm și 0,05 μm , respectiv. Această metodă furnizează informație calitativă asupra dimensiunii, formei și orientării porilor [9].

Chimia suprafeței cărbunilor activi

Proprietățile adsorbitive și catalitice ale cărbunelui activ sunt determinate nu numai de structura poroasă, dar și de chimia suprafeței acestora. Cărbunele activ are un caracter hidrofobic datorită căruia acesta poate adsorbi eficient compuși nepolari (din cauza defectelor în structura microcristalină), iar prezența cenușii și eteroatomilor prezenți în cărbunele activ duce la adsorbția moleculelor polare [2]. Acești eteroatomi au un efect mai bun decât cenușa compușilor anorganici

asupra proprietăților catalitice și adsorbitive ale cărbunelui activ. Oxigenul, hidrogenul, azotul, fosforul, sulful și halogenii sunt eteroatomii principali în structura cărbunelui activ. Hidrogenul este legat de atomii de la marginea straturilor de grafen iar alții sunt legați la margini dar și în cercul din interiorul straturilor de grafen [19]. Acești atomi formează grupe funcționale acide, bazice sau neutre similare la cele din chimia organică [33]. Eteroatomii pot să contribuie la schimbarea proprietăților catalitice ale matricei prin intermediul modificării caracterului acido-bazic al cărbunelui [34]. Efectele chimiei suprafeței cărbunilor se văd în procesul adsorbției din soluții a coloranților, metalelor grele, produselor farmaceutice, speciilor polare, cum ar fi alcoolii, acizii sau aldehidele și chiar a gazelor cu molecule mici [35].

Grupele oxigenate de pe suprafață. Grupele funcționale oxigenate de pe suprafața cărbunelui activ constituie cea mai semnificativă prezență în comparație cu alte grupe funcționale de pe suprafață. Acestea influențează puternic proprietățile catalitice și adsorbitive ale cărbunelui activ. Unele grupe oxigenate de pe suprafața cărbunelui activ sunt exemplificate în Figura 1.2 [18].

Grupele carboxilice, lactonice și hidroxilice cu caracter fenolic, prezente pe suprafața cărbunelui activ sunt considerate ca și grupe acide slabe ale reacției acido-bazice de tip Brønsted [33]. Celelalte grupe cum ar fi pironice, cromice și chinonice sunt de natură mai bazică [33]. În ultimii 60 de ani au fost studiate proprietățile bazice ale structurii de tip cromen care pot fi neutralizate cu acid clorhidric [36]. De asemenea, a fost observată contribuția structurii de tip pironic în stratul de grafen ori în unele reacții care include adăptia protonică [33]. La tratarea cu amoniac, azotul poate să înlocuiască oxigenul de tip eter și să crească caracteristicile bazice ale suprafeței [33]. Adicional, a fost sugerată prezența grupelor chinonice pe suprafața cărbunelui activ (Figura 1.2) care pot lega protoni din soluții apoase [34].

Originea bazicității suprafeței este încă în discuție. În afară de aceste grupe de suprafață oxigenate care se comportă ca un centru bazic, un motiv al comportamentului bazic al cărbunelui poate fi bazicitatea π ale straturilor grafenice expuse [34]. Chiar dacă această bazicitate este relativ slabă, aceasta este suficient de bazică pentru a lega protoni din soluții apoase [37] și pot lucra ca centri de bază Lewis [38].

O generalizare a cărbunilor activi ar fi: (i) structura cărbunelui este rezistentă în medii acide sau bazice; (ii) structura este stabilă la temperaturi înalte; (iii) structura porilor poate fi adaptată pentru a obține o distribuție a porilor necesară pentru o anumită reacție; (iv) cărbunii poroși pot fi obținuți cu diferite forme; (v) deși, cărbunele este hidrofob, natura chimică a suprafeței poate fi modificată pentru a crește hidrofobicitatea, și a obține cărbuni cu proprietăți de schimb ionic; (vi) faza activă poate fi recuperată ușor din catalizatorii epuizați prin arderea suportului de cărbune și (vii) prețul pentru cărbuni este foarte mic [34].

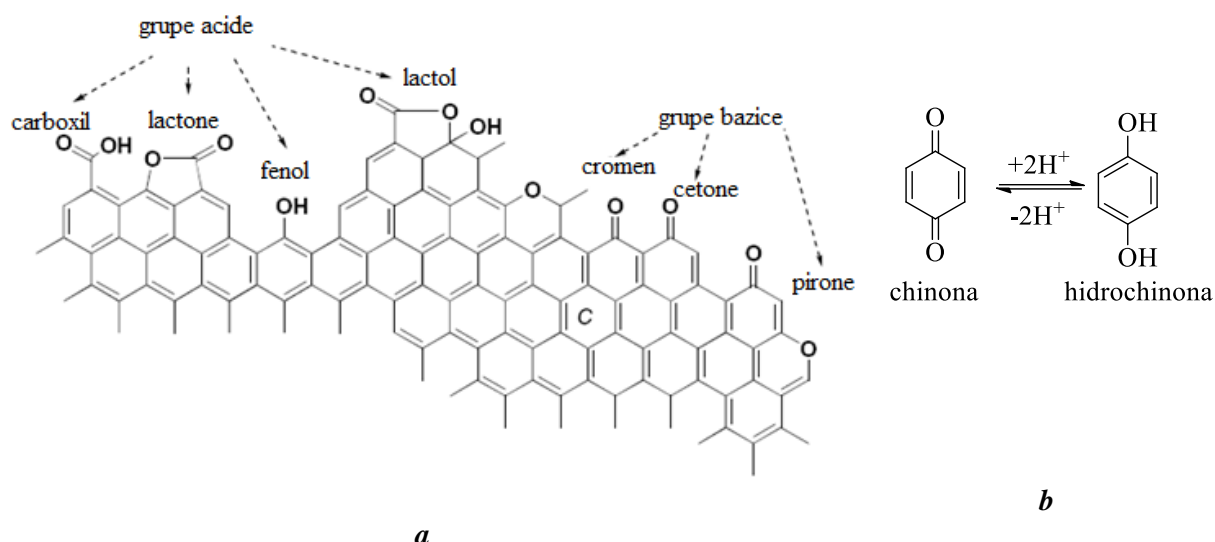


Fig. 1.2. Grupe funcționale oxigenate pe suprafața cărbunelui activ (a) (Redesenată [18]) și cuplul chinonă/hidrochinonă (b) (Redesenată [1])

Atomul de oxigen poate fi adsorbit pe suprafața cărbunelui activ prin intermediul sorbției fizice la temperaturi joase și prin intermediul sorbției chimice la temperaturi înalte. În cazul sorbției chimice, atomii de oxigen sunt produși prin disocierea moleculei de oxigen, care în urma reacției cu atomii de carbon formează grupe oxigenate de suprafață. Toate tipurile a atomilor de carbon sunt metastabili împotriva gazelor care conțin oxigen și a agenților de oxidare [19]. În mod general, complexii carbon-oxigen pot fi formați prin reacția cărbunelui cu agenții de oxidare (ozonul și oxidul nitric) sau cu soluțiile de oxidare (acidul nitric și peroxidul de hidrogen) [18]. Aceste procese leagă oxigenul de scheletul cărbunelui și formează structuri cu diferită stabilitate termică și chimică. Grupele funcționale oxigenate de pe suprafață sunt stabile sub 200°C, însă la temperaturi mai înalte acestea se descompun în apă, monoxid de carbon și dioxid de carbon. Formarea dioxidului de carbon se referă la grupele carboxilice, unele grupe anhidridice și lactonice, și grupe mai puțin acide care conțin -OH [18]. Formarea monoxidului de carbon se atribuie la unele grupe de suprafață oxigenate cum ar fi chinona, carbonilul și oxigenul eteric. Se consideră că maximum evoluției oxidului de carbon(II), în special mai sus de 475°C se referă la desorbția grupelor oxigenate mai bazice și stabile [19].

Unele grupe de pe suprafața cărbunelui activ și domeniul de descompunere termică determinate prin intermediul metodei de descompunere termică programată (TPD) sunt prezentate în Figura 1.3 [39]. În ultimele două decenii studiile arată că chimia suprafeței cărbunelui activ poate fi modificată cu agenți și soluții de oxidare. Acești agenți de oxidare produc unele grupe funcționale oxigenate pe suprafața cărbunelui activ [18]. Acest proces a fost utilizat pentru a

îmbunătăți adsorbția hidrogenului sulfurat (la 550°C) [40] și a compușilor organici pe cărbuni activi [41].

Grupele cu azot de pe suprafață. Încorporarea azotului afectează proprietățile adsorbitive și catalitice ale cărbunilor activi [47]. Aceasta se datorează caracterului bazic ale grupelor funcționale formate de încorporarea azotului în matricea/rețeaua cărbunelui [48]. Unul din cei mai eficienți cărbuni activi comerciali pentru îndepărtarea sulfatului de hidrogen, numit CENTAUR, este produs prin modificare cu azot la temperaturi joase utilizând ureea [49]. La mărirea temperaturii a proceselor de modificare cu azot, atomii de azot tind să apară mai mult în matricea cărbunelui [21] astfel producând mai multe grupe funcționale bazice stabile. Unele grupe funcționale cu azot de pe suprafața cărbunelui activ sunt reprezentate în Figura 1.4.

Unele cercetări au utilizat modificarea grupelor funcționale cu azot la suprafața cărbunelui pentru diferite aplicații. De exemplu, cărbunele activ a fost modificat cu uree și melanină la temperaturi de 650-850°C pentru adsorbția hidrogenului sulfurat la temperatura camerei [50]. La temperatura de 500-800°C amoniacul a fost utilizat la modificarea cărbunelui activ pentru a adsorbi percloratul la temperatura camerei [51]. Alte cercetări au arătat că azotul de tip cuaternar și piridinic sporesc adsorbția dioxidului de sulf [52].

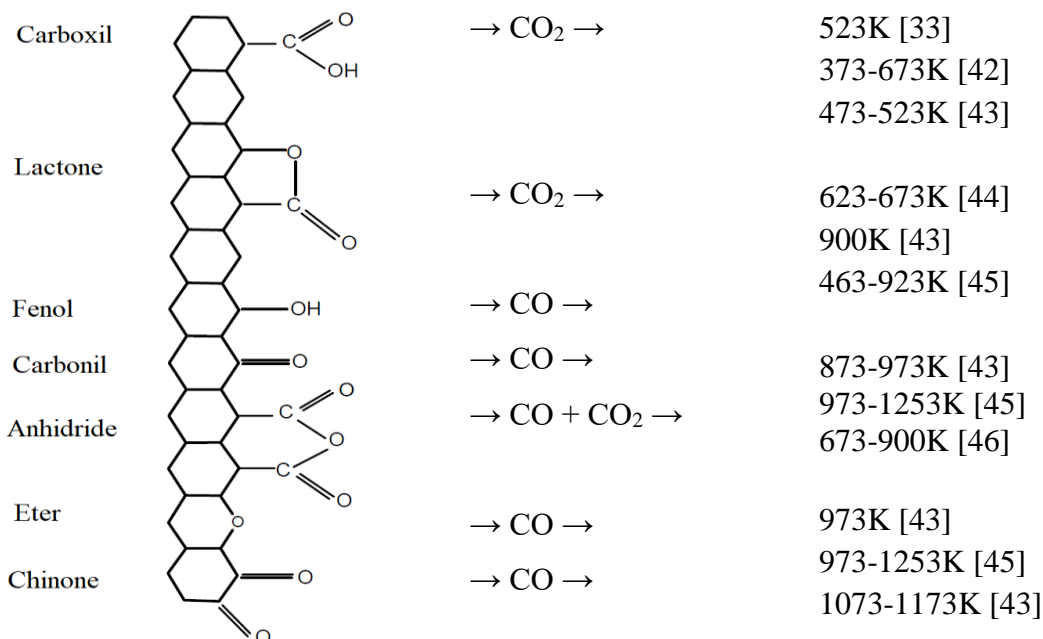


Fig. 1.3. Grupele oxigenate de pe suprafața cărbunelui activ și descompunerea lor la desorbția termică programată (Redesenată [39])

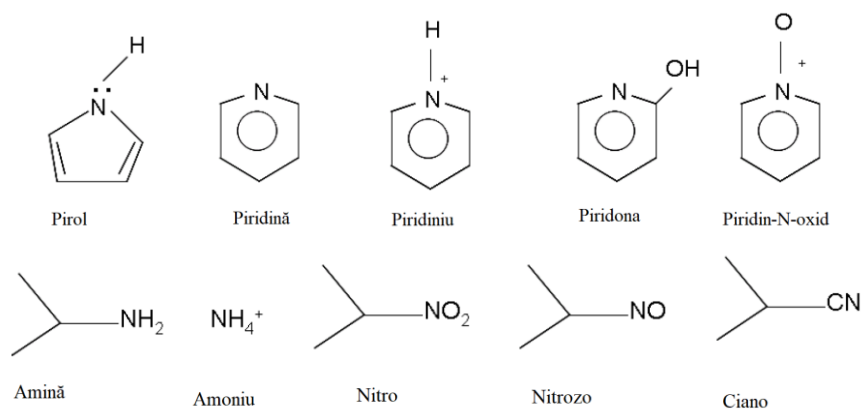


Fig. 1.4. Exemple de grupe cu azot de pe suprafața cărbunelui activ (Redesenată [19])

Grupele cu hidrogen de pe suprafață. Hidrogenul pe suprafața cărbunelui activ este prezent în grupe funcționale precum acizi carboxilici, grupe fenolice, amine. Legătura carbon-hidrogen este foarte stabilă dar se rupe la temperatura de 1273K. Desorbția completă a hidrogenului are loc la temperaturi mai mari de 1473K.

Chemosorbția hidrogenului pe cărbuni nu are loc sub 473K [53]. Studiile existente raportează că pe cărbuni, hidrogenul este chemosorbit în interiorul particulelor de cărbune [54]. Tratarea termică într-o atmosferă inertă elimină o parte din hidrogen prin reducerea suprafeței [55]. Hidrogenul influențează proprietățile cărbunelui prin rezistența electrică [57].

Grupele cu sulf, fosfor și halogen de pe suprafață. Sulful este prezent în materialele carbonice ca sulf elementar, specii anorganice și compuși organosulfurici; conținutul acestuia variază între 0 și 5%. Complecșii carbon-sulf sunt extrem de stabili [58] și nu sunt eliminați complet din matricea cărbunelui chiar și la temperaturi care ating 1373K. Doar încălzirea într-o atmosferă reducătoare de hidrogen reducătoare [58] poate conduce la îndepărtarea completă a sulfului din matricea cărbunelui activ.

Suprafața cărbunelui activ poate fi modificată la diferite temperaturi prin reacții care conțin sulf, cum ar fi hidrogenul sulfurat sau oxidul de sulf(IV) ce conduc la formarea grupelor care conțin sulf [59]. S-a constatat că absorbția maximă de sulf are loc la 873K iar, cantitatea de sulf fixat depinde de natura cărbunelui. A fost investigată reactivitatea diferitor tipuri de materiale de cărbune față de sulf de către Boehm și Puri [58, 60].

Complecșii de suprafață și configurațiile posibile ale acestora sunt prezentate în Figura 1.5. Sulful poate fi introdus pe suprafața cărbunelui prin interacțiuni cu grupe funcționale care conțin oxigen sau prin legare de pozițiile nesaturate [58]. Astfel, reacțiile de substituție cu grupe chinonice și fenolice conduc la structuri tiochinone și tiofenole, iar reacțiile de adiție au ca rezultat formarea grupelor de sulfură și sulfoxid [61].

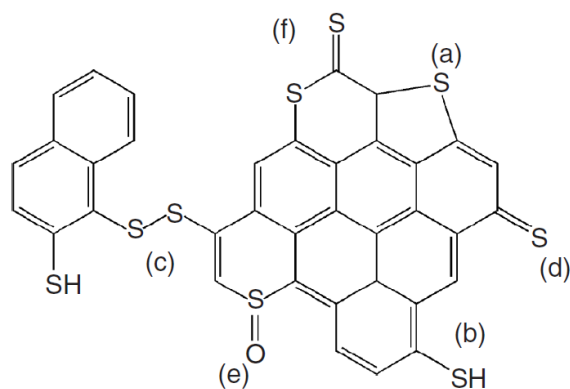


Fig. 1.5. Compușii cu sulf de pe suprafața cărbunului activ descriși în literatură: (a) sulfură; (b) tiofenol; (c) disulfură; (d) tiochinonă; (e) sulfoxid și (f) tiolactonă (Preluată [58, 61])

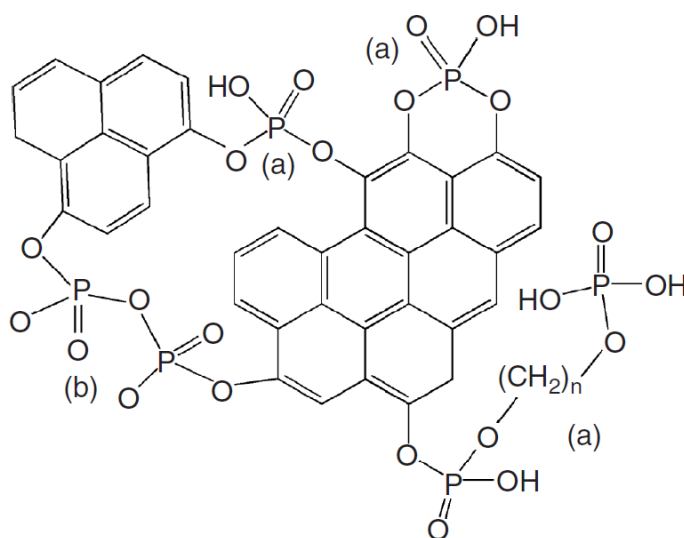


Fig. 1.6. Complecșii cu fosfor de pe suprafața cărbunului activ descriși în literatură: (a) esteri fosfor-carbon și (b) specii pirofosfat (Preluată [69])

Fosforul. Sursa principală de fosfor poate fi acidul fosforic care este utilizat în unele tehnologii de activare a cărbunului [62-70]. Fosforul prezent în cărbune este stabil între 773 și 1273K. Acesta poate fi fixat ca fosfor roșu și/sau în forme legate chimic, precum legăturile –C–P– sau –C–O–P– [69-71]. De-a lungul procesului de carbonizare la temperaturi scăzute sunt create specii fosfor-carbon. Odată cu creșterea temperaturii, conținutul acestor compuși scade prin scindarea legăturilor P–O–C, datorită creșterii numărului de structuri aromatice [69]. Complecșii cu formarea unor legături cărbune-fosfor sunt reprezentați în Figura 1.6. Fosforul poate fi introdus în structura cărbunului activ prin metoda chimică cu acid fosforic.

Halogenii. În literatura de specialitate sunt raportate modalități de introducere a atomilor de halogen pe suprafața cărbunului activ [72-75]. Cantitatea de halogen introdusă în structura

cărbunelui, variază în dependență de natura cărbunelui și de timpul de tratare. Reactivitatea halogenului față de cărbune și stabilitatea complexului cărbune-halogen scade în șirul $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ [60, 76].

Ca urmare a reacției clorului cu cărbunele la temperaturi ridicate se formează o legătură carbon-clor. Încorporarea atomilor de clor are loc fie prin atașarea la pozițiile nesaturate, formate ca urmare a îndepărtării oxigenului de pe marginile straturilor de grafen, fie prin substituirea atomilor de clor cu atomi de hidrogen în grupele alifactice (la temperatură scăzută) sau la marginile inelelor aromatice (la temperatură ridicată). Cercetările au sugerat trei tipuri de reacții chimice ale clorului care pot avea loc la suprafața cărbunelui: (1) saturație la legătură dublă, (2) schimbul cu hidrogenul chemosorbit și (3) dehidrogenarea [74]. Deși, complexii cărbune-clor sunt considerați stabili, aceștia pot fi îndepărtați complet prin fuziunea cu hidroxidul de sodiu sau prin încălzire într-o atmosferă de hidrogen la 973K. Acest lucru poate duce la alte modificări, deoarece atomul de clor poate fi înlocuit cu grupe de cianură după fuziunea cu cianură de sodiu sau după tratarea cu cianura de cupru(I) [60].

Atomii de clor, brom sau iod formează complecși stabili halogen-cărbune, cu o cantitate maximă fixată la aproximativ 773K. Mecanismul de încorporare a atomilor de brom variază în funcție de forma fizică a acestuia (vapori sau soluție apoasă). În mediul apos atomii de brom ocupă locurile nesaturate de pe suprafața cărbunelui activ, în timp ce în reacția cu vapori aceștia substituie parțial hidrogenul, reacția fiind favorizată de inaccesibilitatea porilor mici la moleculă mare de brom [73, 77, 78].

Iodul este, de asemenea, fixat în locurile nesaturate ale suprafeței cărbunelui atunci când este încorporat din vapori [79-81]. Eficiența cărbunilor activi impregnați cu atomi de brom și atomi de iod, utilizați în calitate de adsorbanți a metalelor grele, s-a dovedit a fi comparabilă cu cea a cărbunilor impregnați cu sulf [82-84].

Tratarea cu soluție de fluorură de hidrogen (HF) nu fixează fluorul pe suprafața cărbunelui, în timp ce tratarea cu HCl fixează clorul suprafața cărbunelui activ. Aceasta se datorează acidității slabe a HF în soluții apoase ($pK_a=2,95$ la 298K) și acidității puternice a soluției de HCl ($pK_a=-7$ la 298K) [85]. Atomii de clor sunt legați covalent de cărbune și fiind distribuiți pe suprafețele externe și interne. Acest proces mărește aciditatea Lewis a cărbunelui activ, însă influențează negativ aciditatea Brønsted ale grupelor funcționale oxigenate care poate fi explicat prin efectul de rezonanță introdus în inele aromatice ale straturilor de grafen [86]. Adsorbția chimică a atomilor de brom pe suprafața cărbunelui este posibilă, însă legăturile formate sunt slabe [33].

Tratarea hidrogenului la temperaturi înalte îndepărtează oxigenul și lasă o suprafață bazică stabilă fără pori activi capabili să adsorbă oxigen la temperatura camerei. Astfel aceasta ajută la

prevenirea fenomenului de uzare a cărbunelui activ [87]. În efectul de uzare, cărbunele activ este treptat oxidat în prezența oxigenului. Temperaturile înalte și condițiile mai severe ale tratării cu hidrogen sunt mai eficiente pentru prevenirea procesului de uzare a cărbunelui deoarece, are loc: a) îndepărtarea grupelor funcționale mai acide de oxigen b) stabilizarea porilor liberi a cărbunelui împotriva oxidării prin formarea legăturilor stabile C-H și c) descreșterea concentrației a porilor activi prin gazificarea a celor mai reactivi atomi de carbon nesaturați [87].

1.3. Metode de modificare a suprafeței cărbunelui activ

A fost demonstrat că cărbunele activ este un adsorbant eficient pentru îndepărtarea unei game largi de poluanți organici și anorganici din mediu apos sau gazos. Este un adsorbant utilizat la o scară largă la tratarea apelor datorită suprafeței mari, microporozității bine dezvoltate, precum și prezenței unui spectru mare de grupe funcționale la suprafață [88]. Cărbunii activi, în calitate de materiale poroase sunt capabili să distribuie o mulțime de substanțe pe suprafața sa hidrofobă, astfel conferindu-le accesibilitate reactanților [89]. Astfel, o importanță majoră se acordă dezvoltării afinității cărbunilor activi pentru anumiți poluanți cu scopul de ai elimina din ape. Multe cercetări își pun ca scop să modifice suprafața cărbunelui activ pentru a adsorbi/oxida diferite specii de poluanți din mediu [90]. Tehnicile de modificare a cărbunilor activi după mai multe categorii sunt reprezentate în Figura 1.7.

Modificarea chimică a suprafeței cărbunilor activi se poate efectua prin tratare cu acid/bază și prin impregnarea diferitor ioni pe suprafața acestuia [92]. Avantajul tratării cărbunelui activ cu acid duce la creșterea numărului grupelor funcționale acide pe suprafața cărbunelui activ și îmbunătățește capacitatea de chelare cu specii de metal. Modificarea chimică prin tratare cu bază conduce la îmbunătățirea adsorbției substanțelor organice, iar impregnarea cu diferiți ioni duce la îmbunătățirea capacității catalitice [93].

Oxidarea suprafeței cărbunelui este cea mai des utilizată și cea mai tradițională metodă de modificare [93]. Aceasta poate avea loc într-o fază lichidă sau gazoasă. La oxidarea în mediu gazos, se utilizează oxidanți precum oxigenul, ozonul, aerul sau oxizii nitrici. Ca urmare a oxidării, se formează diferite grupe care conțin oxigen, unde predomină grupe slab acide (fenoli). Procesul de oxidare în mediu lichid este mult mai complex și duce la schimbări majore ale chimiei suprafeței cărbunelui. Agenții de oxidare cei mai des utilizați sunt acidul azotic, peroxidul de hidrogen, permanganatul de potasiu, acidul sulfuric și peroxidisulfura de sodiu [91]. Pe lângă creșterea conținutului de oxigen pe suprafață, are loc și încorporarea azotului la suprafață.

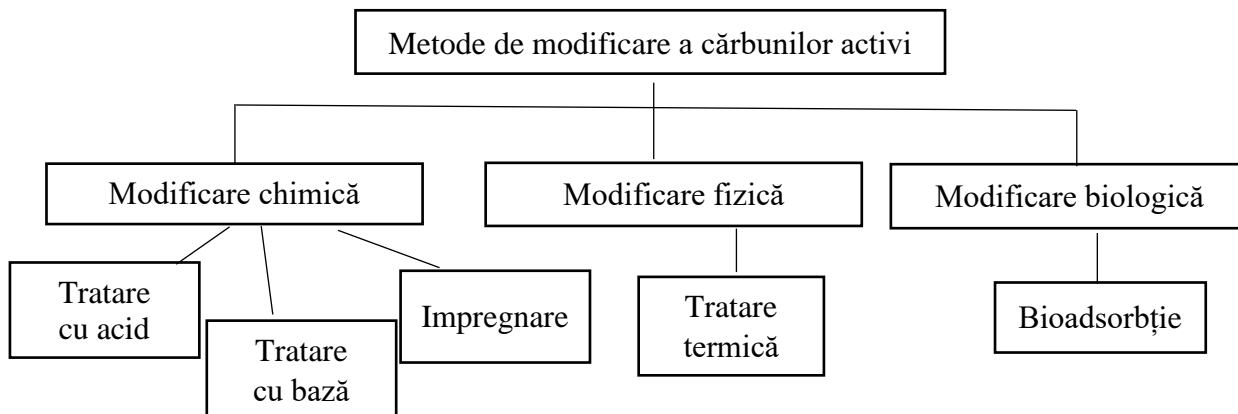


Fig. 1.7. Tehnicile de modificare a cărbunilor activi pe categorii (Preluată [91])

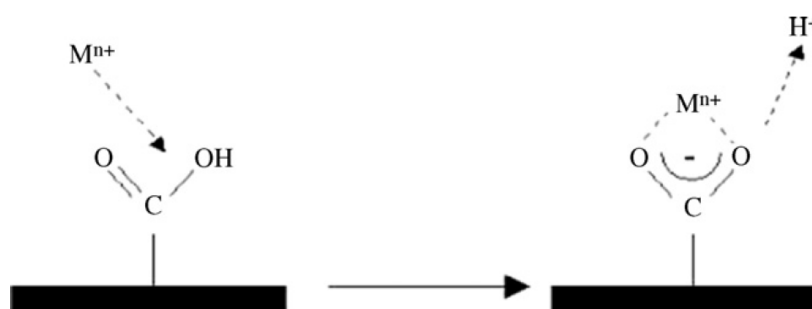


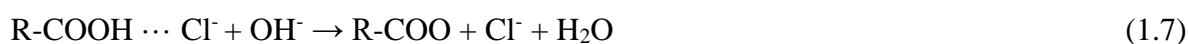
Fig. 1.8. Modificarea suprafeței cărbunelui activ cu ioni de metale. Mecanismul de schimb cationic cu grupele carboxilice de pe suprafața cărbunelui activ (Preluată [91])

Mecanismul de schimb cationic unde cationul metallic își schimbă locul cu ionul de hidrogen atașat anterior la grupa carboxilică este reprezentat în Figura 1.8 [91, 94].

Legătura chimică între ionii de clor și grupele funcționale la suprafața cărbunelui activ. Grupele carboxilice conțin o legătură π , care duce la transferul de sarcină de la atomul de oxigen din structura O-H la atomul de carbon, astfel ducând la încărcarea pozitivă a atomului de hidrogen. Electronegativitatea clorului este de 3,16, iar sarcina pozitivă și puternică a atomului de hidrogen va atrage clorul. Astfel are loc formarea legăturii prin interacțiunea electrostatică, care este reprezentată prin ecuația 1.6.



Formarea legăturii de hidrogen între ionul de clor și cărbunele activ (grupele carboxilice) este prezentată în ecuația 1.7. Grupele hidroxil sunt capabile să inducă o serie de reacții de formare a legăturilor cu ionii de clor. Ionii de clor pot fi ușor desorbiți de pe suprafața cărbunelui activ care interacționează ușor cu o soluție alcalină. Acest lucru poate fi explicat prin reacția dintre grupele carboxil, ionii de clor și hidroxid de sodiu:



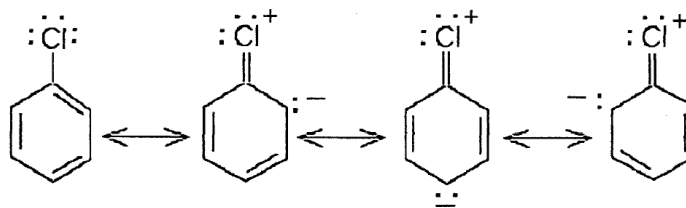
În ecuația 1.7 se prezintă ruperea legăturii de hidrogen de către hidroxidul de sodiu, ionii de clor nefiind legați de suprafața cărbunelui activ prin legătura de hidrogen. Lucrul dat poate fi explicat prin faptul că, ionii de clor sunt legați de cărbunele activ prin forțele van der Waals care au la bază trei feluri de atracție: (i) atracția de dispersie rezultată din interacțiunile instantanee dipol-dipol, dintre COO^- și Cl^- ; (ii) atracția de orientare produsă din interacțiunile dipol-dipol dintre COO^- și Cl^- și (iii) atracția indusă rezultată din interacțiunile COO^- cu Cl^- . Deci, există două interacțiuni primare, legarea hidrogenului și atracția van der Waals, între ionii de clor și cărbunele activ datorită coexistenței COOH și COO^- [95].

Eterogenitatea suprafeței cărbunilor activi a fost studiată pe larg. Astfel, s-a arătat că interacțiunile de adsorbție nu sunt dictate numai de structura poroasă a cărbunelui activ, dar și de diferiți eteroatomi prezenți pe suprafața cărbunelui activ. Eteroatomii introduși în structura cărbunelui activ depind de natura materiei prime, conținutul eteroatomilor în materia primă (oxigen, azot, halogeni, etc.), cât și de metoda de obținere a cărbunilor activi [10, 11].

Grupele funcționale oxigenate de pe suprafață au fost studiate cel mai mult datorită efectului lor asupra interacțiunii cărbunelui activ cu alte specii. Creșterea numărului grupelor oxigenate pe suprafață duce la efectul de polaritate care modifică interacțiunile cu alte substanțe (îndeosebi, cu apa).

De asemenea, o atenție deosebită a fost acordată studiilor privind introducerea diferitor atomi de halogen pe suprafața cărbunelui pentru a încerca modificarea interacțiunii apei cu suprafața adsorbanților. Florurarea suprafeței adsorbanților carbonici a dus la obținerea unei suprafețe total hidrofobe. Multiplele încercări de clorurare a cărbunelui activ a condus la descoperirea faptului că cărbunii activi clorurați prezintă diferite trăsături în dependență de cum a fost adsorbit (chimic sau fizic). Atomul de clor adsorbit fizic a avut o influență mare asupra interacțiunii cărbunelui cu apa, iar cel adsorbit chimic a avut un efect mult mai mic. Locurile stabile clorurate de pe suprafață au avut rol protector asupra locurilor ușor oxidate, astfel împiedicând adăugarea mai multor grupe oxigenate atunci când cărbunele a fost supus unui mediu cu umiditate ridicată [96].

Introducerea clorului în structură modifică chimia suprafeței cărbunilor activi. În ceea ce privește caracterul acido-bazic, s-a demonstrat că proprietățile acide ale cărbunilor activi cresc după clorurare [97]. Acest lucru a fost atribuit efectului inductiv al atomilor de clor asupra grupelor funcționale oxigenate de pe suprafață, efect care întărește pozițiile foarte slabe cu grupe oxigenate. Cu toate acestea, atunci când atomii de clor sunt legați de marginea grafenului, situația este mai complexă, deoarece există două efecte inductive opuse și de rezonanță responsabile de retragerea și eliberarea electronilor (Figura 1.9) [96].



**Fig. 1.9. Structuri de delocalizare a electronilor prin inelul aromatic (clorbenzenul)
(Preluată [98])**

Introducerea grupelor cu sulf pe suprafața cărbunilor are loc prin încălzirea cărbunilor activi în prezența sulfurii elementare sau a altor compuși care conțin sulf (hidrogenul sulfurat). Cele mai frecvente reacții cu sulf la suprafața cărbunelui activ sunt adăptia la pozițiile active ale cărbunelui, substituția oxigenului și reacția cu metale, astfel ducând la formarea de sulfuri.

Impregnarea cu ioni și oxizi de metale se realizează prin diferite metode, iar proprietățile catalitice ale adsorbanților carbonici depind de natura și forma metalului (ioni și oxizi) legat pe suprafață [11, 97].

Modificarea fizică a suprafeței cărbunelui activ are loc cu ajutorul tratării termice care duce la creșterea suprafeței BET și creșterea volumului porilor. Efectul major al tratării termice este descompunerea grupelor funcționale de pe suprafață cu eliminarea oxizilor eteroatomilor respectivi (oxid de carbon(II), dioxid de carbon, oxid de azot(II), oxid de azot(IV), hidrogen sulfurat, amoniac) și, uneori, modificarea porozității cărbunelui. Descompunerea grupelor de pe suprafață conduce la creșterea bazicității [10]. De exemplu, modificarea chimică a suprafeței prin tratarea termică (773-1223K) într-o atmosferă reducătoare (hidrogen) și atmosferă inertă (azot) conduce la obținerea suprafeței hidrofile (produsă la o temperatură >1073K) ce este stabilă fiind expusă la aer. S-a propus ca tratarea cu hidrogen îndepărtează oxigenul de la suprafață stabilizând unele poziții reactive prin implicarea acestora în legături C-H și elimină cei mai reactivi atomi de carbon cu legături nesaturate de la marginile straturilor de grafen. În cazul când tratarea se efectuează într-o atmosferă inertă are loc formarea altor grupe funcționale acide. Un astfel de model este prezentat în Figura 1.10 [1, 3, 87]. Structurile *c* și *d* (Figura 1.10) se formează în mediul de hidrogen. Structura *d* este mult mai abundentă în cărbunii tratați cu hidrogen din cauza concentrației mai mari de radicali metil [2, 87].

Modificarea biologică a cărbunilor activi este utilizată în bioadsorbția microorganismelor prezente în apele naturale și în cele reziduale. Microorganismele atașate la suprafața cărbunelui activ convertesc porțiunea biodegradabilă în biomasă, dioxid de carbon și produse reziduale înainte ca aceasta să ocupe locuri de adsorbție pe suprafața cărbunelui activ [2, 4, 87].

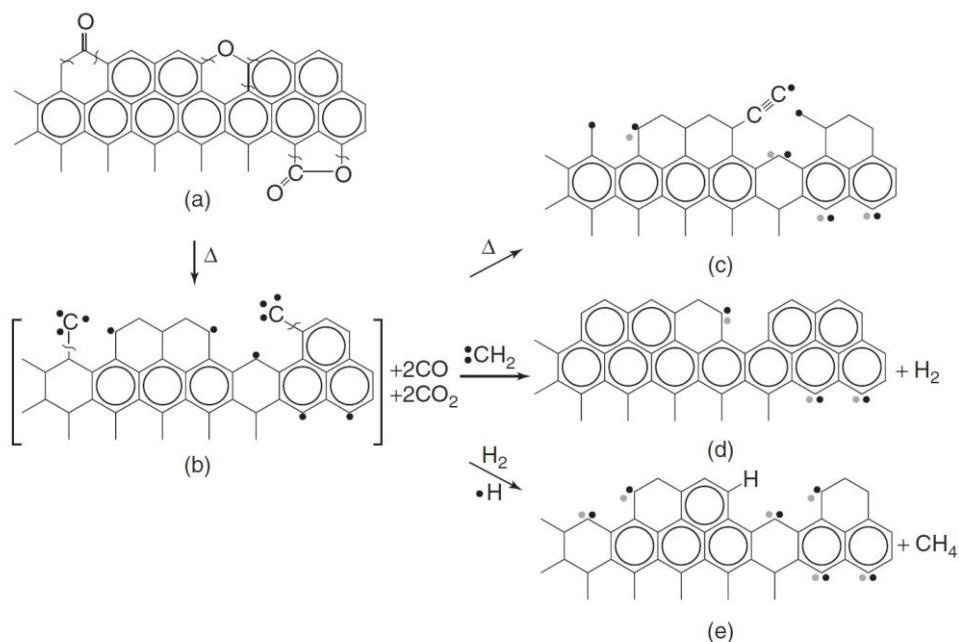


Fig. 1.10. Modelul propus pentru stabilizarea grupelor de pe suprafața cărbunelui la tratarea termică în azot și hidrogen. Grupele oxigenate de pe suprafață sunt prezentate în ordinea creșterii stabilității: (1) tipul I – locuri izolate cu electroni neîmperecheați $Ar-\lambda$ (Ar - reprezintă inelele aromatice); (2) tipul II - $Ar-C\equiv C\lambda$ și (3) tipul III – o pereche bivalentă în plan σ , $Ar - \lambda\varepsilon$ (unde ε reprezintă un electron π localizat) (Preluată [87])

1.4. Rolul chimiei suprafeței cărbunelui activ în procesul de adsorbție/cataliză

Adsorbția. Cărbunii activi, datorită suprafeței mari și a volumului mare de pori, sunt aplicați la o scară largă în calitate de adsorbanți. A fost analizată relația dintre natura chimică a adsorbantilor carbonici și capacitatea lor de adsorbție din soluții apoase [99]. Specificitatea forțelor de adsorbție se bazează pe interacțiuni mai puternice decât dispersive, de tip van der Waals. Acestea includ interacțiuni acido-bazice, interacțiuni dipol-dipol sau legături de hidrogen. Pentru ca suprafața cărbunelui activ să poată interacționa în mod specific cu adsorbații, de foarte multe ori trebuie efectuate modificări ale suprafeței. Modificările duc la introducerea diferitor grupe funcționale care conțin atomi de sulf [100], oxigen [101-103], azot [50, 104, 105], fosfor [69, 71, 106] sau diferiți halogeni [73]. În dependență de scopul aplicării, astfel de modificări se efectuează la suprafața cărbunelui activ atunci când are loc o adsorbție mai specifică.

Moleculile de apă sunt foarte slab adsorbite pe suprafața cărbunilor activi hidrofobi [107]. În cazul când gradul de umiditate este mare, apa interacționează cu compușii organici iar unii dintre aceștia sunt capabili să înlocuiască apa pre-adsorbită, moleculele de apă fiind parțial eliminate/îndepărtate [107, 108]. Procesul este mai complex în cazul când suprafața cărbunelui conține multe grupe funcționale ce asigură centri de legare prin legături de hidrogen, constituind centrii principali de adsorbție [109].

Adsorbția moleculelor organice, în special a moleculelor mici care conțin grupe funcționale, este influențată de chimia suprafeței cărbunelui; cu cât este mai mică molecula organică, cu atât este mai puternic efectul. Acesta este rezultatul concurenței pentru pozițiile de adsorbție cu energie ridicată între hidrocarburi și grupe polare. În timp ce ultima moleculă este capabilă să interacționeze într-un mod specific, valoarea adsorbției primei depinde de numărul de atomi de carbon din moleculă și de mărimea acesteia. Asemenea studii au fost efectuate pentru adsorbția diferitor poluanți cum ar fi: acizii carboxilici [110-112], alcoolii [113-115], aminele [116, 117], fenolii [118-121], astfel s-a constatat că suprafața afectează procesul de adsorbție. Au fost identificate obstacole pentru adsorbția fenolilor în prezența altor grupe funcționale [118]. Astfel, în prezența grupelor funcționale care conțin atomi de oxigen sau atomi de azot, unele molecule polare interacționează favorabil cu adsorbatul, în dependență de chimia suprafeței acestuia. Astfel, grupele bazice de pe suprafața cărbunilor activi intensifică adsorbția acizilor organici [118], în timp ce grupele acide sporesc adsorbția bazelor (aminele) [110].

O altă aplicare a chimiei suprafeței a fost identificată în procesul de adsorbție a dioxidului de sulf. Cărbunii activi sunt capabili să atragă în mod specific molecula de dioxid de sulf și, astfel, să-și crească capacitatea totală pentru îndepărtarea dioxidului de sulf [83]. O importanță majoră o au grupele funcționale în procesul de îndepărtare a metalelor de tranziție [10, 11, 89, 122]. Acestea oferă locuri pentru reacții de schimb cationic unde sunt reținute pe suprafața cărbunelui, iar pe de altă parte metalele de tranziție au o afinitate sporită față de sulf [83, 123-125].

Cărbuni activi în calitate de catalizatori. Cărbunele activ posedă poziții de adsorbție cu energie ridicată, pori mici și grupe funcționale, și este capabil să catalizeze reacțiile de pe suprafață. În calitate de exemplu este oxidarea dioxidului de sulf. S-a constatat că grupele funcționale prezente pe suprafața cărbunilor oferă nu numai centri pentru adsorbție fizică specifică, ci și contribuie la oxidarea oxidului de sulf(IV) la acid sulfuric [126, 127]. Ca urmare, apar dificultăți la regenerarea catalizatorilor, deoarece acidul sulfuric rămâne foarte puternic adsorbit/chemisorbit în pori iar îndepărtarea acestuia necesită încălzirea la temperaturi mai mari de 673K.

Un exemplu al unei reacții catalitice complexe care are loc pe suprafața cărbunelui este oxidarea hidrogenului sulfurat [128]. Când apa este prezentă în sistem, iar suprafața cărbunelui este capabilă să mențină pH-ul necesar disocierii hidrogenului sulfurat, oxidarea ionilor de hidrosulfură de către oxigenul activ are loc până la sulfurul elementar sau până la acidul sulfuric. Producții dați se formează atunci când reacția are loc în pori foarte mici unde se produc numai radicali de sulf foarte susceptibili pentru oxidare ulterioară la oxid de sulf(VI) [129].

O altă reacție catalitică importantă pentru remedierea mediului este reducerea speciilor azotului (NO_x). În procesul de eliminare, are loc adsorbția combinată de oxidare sau de reducere astfel cărbunii acționând în calitate de agent de reducere sau în calitate de catalizator [130]. Oxidarea duce de obicei la formarea acidului azotic, în timp ce azotul este produsul reducerii speciilor NO_x . S-a constatat că chimia suprafeței afectează performanța de îndepărtare a speciilor azotului și este necesară o cantitate optimă de grupe funcționale oxigenate pe suprafața cărbunelui activ [152, 160]. S-a propus ca oxigenul în fază gazoasă să reacționeze cu suprafața cărbunelui formând structuri oxigen-cărbune, care acționează ca centri activi pentru chemisorbția oxidului de azot(II) [131, 152]. Când are loc reducerea, se eliberează dioxidul de carbon și se formează noi grupe oxigenate. În absența oxigenului, conversia oxidului de azot(II) scade la zero atunci când sunt consumați toți centrii activi și toate grupele funcționale. Reducerea oxidului de azot(II) pe suprafața cărbunelui activ are loc mai întâi prin adsorbția și oxidarea acestuia pe centrii activi (grupe funcționale) care este urmată de reducerea speciilor NO_x la azot [131-134].

Cărbuni activi în calitate de suport pentru catalizatori. Cărbunii activi, deși posedă o suprafață mare, sunt mai rar utilizați în calitate de suport pentru catalizatori în diferite procese [135]. Suprafața cărbunelui este foarte sensibilă la oxidarea aerului, dar pe de altă parte are anumite caracteristici specifice pentru acest scop. Pentru utilizare în calitate de suport, chimia suprafeței și structura cărbunelui activ trebuie adaptate corespunzător, deoarece depind de natura de interacțiune cu metalele [136]. La nivel industrial, în calitate de catalizator de obicei, se utilizează metale bivalente precum paladiul, platina, fierul, cobaltul, molibdenul, nichelul, ș.a. [137, 138].

În procedeul de reducere catalitică a nitraților și nitriților din apă, deseori catalizatorul este compus dintr-un metal nobil, cum ar fi platina, paladiu, rodiu, ruteniu sau iridiu și un metal de tranziție, ca exemplu: cupru, argint, nichel, fier, indiu sau staniu pe suport solid (cărbune activ) [139-144]. Din seria de catalizatori studiați, cel mai eficient și selectiv metal nobil pentru reducerea ionilor de nitrit cu hidrogen până la azot liber este paladiul [145, 146]. Procedeul dat constă în reducerea ionilor de nitrit până la azot în prezența unui reducător [147].

O altă metodă chimică de îndepărtare a ionilor de nitrit prin reducere până la azot, este oxidarea ionilor de nitrit până la ioni de nitrat în prezența catalizatorilor. Acest proces poate avea loc electrostatic în prezența complexilor cu metale de tranziție (mangan, cobalt) [148, 149] sau în prezența catalizatorilor carbonici modificați cu metale [150-152]. De asemenea, cărbunii activi impregnați cu ioni de metale asigură oxidarea ionilor de sulfură și hidrogen sulfurat până la speciile sulfurii cu grade de oxidare (IV-VI), iar oxizii metalelor de tranziție imobilizați pe suprafața cărbunilor activi conduc la formarea sulfurii coloidal (Figura 1.11) [153].

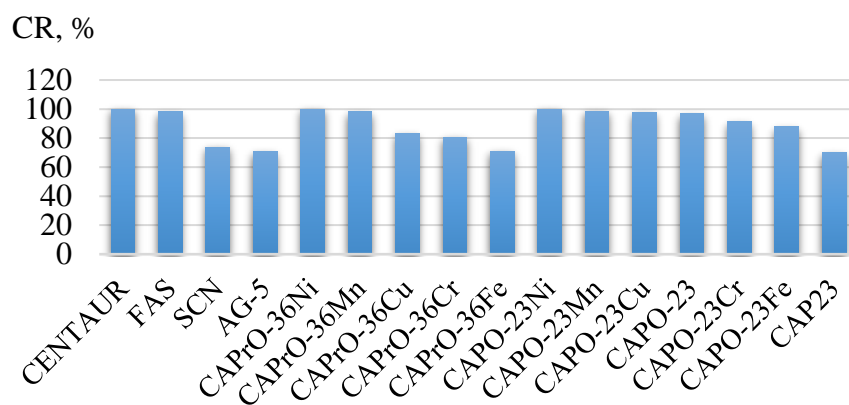


Fig. 1.11. Capacitatea relativă (CR, %) a cărbunilor activi de eliminare a hidrogenului sulfurat din soluție. ($C_0(\text{H}_2\text{S})=315 \text{ mg/L}$; pH 8,6; raport solid:lichid - 1:800) [153]

Rezultatele testării adsorbanților carbonici comerciali pentru eliminarea ionilor de sulfură din apă evidențiază mostrele CEN TAUR (SUA) și FAS (Rusia), capacitatea relativă (CR,%) de eliminare a hidrogenului sulfurat din soluții descrește în șirul CEN TAUR>FAS>SCN>AG-5. Comportamentul diferit al acestor adsorbanți poate fi explicat prin chimia suprafeței foarte diferită [153]. Analizele comparative a capacității adsorbanților autohtoni de eliminare a ionilor de sulfură evidențiază mostrele de adsorbanți carbonici modificali cu ioni de cupru, nichel și mangan. Pentru seria de adsorbanți carbonici obținuți din sâmburi de prune capacitatea relativă (CR,%) descrește în șirul CA PrO36Ni≈CA PrO36Mn>CA PrO36Cu>CA PrO36Cr>CA PrO36Fe, iar pentru seria de adsorbanți carbonici obținuți din sâmburi de piersici, capacitatea relativă (CR,%) descrește în ordinea CA PO23Ni≈CA PO23Mn>CA PO23Cu≈CA PO23>CA PO23Cr>CA PO23Fe>CAP23.

În procesul de eliminare a hidrogenului sulfurat din apă în prezența mostrelor modificate cu ioni de nichel și mangan se formează sulf coloidal în cantități considerabile. Rezultatele arată că există dependență între cantitatea de metal imobilizat pe suprafața cărbunelui activ și cantitatea de sulf coloidal format [153].

1.5. Concluzii la capitolul 1

1. Deșeurile bogate în atomi de carbon, pot fi utilizate în calitate de materie primă pentru obținerea cărbunilor activi, iar cea mai des utilizată metodă de obținere a cărbunelui activ este activarea fizico-chimică.
2. Cărbunii activi au un rol foarte important, fiind aplicați în calitate de adsorbant în diverse domenii (în faza lichidă, în faza gazoasă), dar și în calitate de suport pentru catalizator în procesul de adsorbție/oxidare a poluanților.
3. Caracteristicile structurii poroase ale cărbunilor activi determină domeniile de utilizare ale acestora. Cărbunii activi microporoși sunt utilizați în procesul de adsorbție a poluanților din gaze, cei cu o structură mezoporoasă sunt utilizați la adsorbția poluanților din lichide, iar cărbunii activi macroporoși se aplică în procesul de adsorbție a moleculelor cu masă moleculară mare.
4. Sorbția diferitor ioni pe suprafața cărbunilor activi depinde de chimia suprafeței adsorbanților carbonici, și anume prezența diferitor grupări funcționale:
 - Grupele funcționale oxigenate de pe suprafața cărbunelui activ sunt prezente într-o cantitate mare în comparație cu alte grupe funcționale de pe suprafață. Grupele oxigenate de pe suprafață se comportă ca centrii bazici fiind capabili de a lega protoni din soluții apoase;
 - Grupele funcționale cu azot de pe suprafață asigură adsorbția hidrogenului sulfurat, percloratului și dioxidului de sulf;
 - Prezența altor grupe funcționale pe suprafața cărbunelui activ duce la formarea diferitor complecși care influențează pozitiv proprietățile adsorbitive și catalitice ale acestuia.
5. Tehnicile de modificare a cărbunilor activi sunt de 3 tipuri: modificare chimică, fizică și biologică care permit amplificarea afinității cărbunilor activi pentru anumiți poluanți cu scopul de a fi eliminați din ape.
6. Cărbunele activ poate fi utilizat în calitate de adsorbant carbonic (catalizator) care este capabil să catalizeze reacțiile de suprafață și în calitate de suport pentru catalizatori pentru procesele de adsorbție/oxidare.

2. METODOLOGIA CERCETĂRII

În acest capitol este expusă metodologia de cercetare pentru realizarea scopului și obiectivelor propuse, după cum urmează: metodele de modificare și de caracterizare a cărbunilor activi (evaluarea caracteristicilor fizico-chimice (izoterme de sorbție-desorbție a azotului; analiza termică; difracție cu raze X (XRD); microscopia electronică de baleiaj (SEM-EDX)); sunt descrise metodele de evaluare a chimiei suprafeței a adsorbantilor carbonici prin: determinarea/concretizarea unor aspecte metodologice privind aplicarea titrărilor pH-metrice pentru sisteme eterogene (adsorbanti carbonici/soluții apoase); determinarea valorii pH_{pzs} prin determinarea pH-ului în punctul de intersecție a curbelor excesului net de protoni în funcție de pH (în prezența a diferitor concentrații ale electrolitului de suport) și prin metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) al suspensiei în funcție de tăria ionică; detalierea grupelor funcționale de la suprafața adsorbantilor carbonici cu ajutorul spectroscopiei în domeniul infraroșu (FTIR); determinarea grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi prin metoda descompunerii termice programate (DTP).

Adițional, sunt descrise modalitățile de evaluare a proprietăților redox a cărbunilor activi prin: adaptarea metodei cation-radical ABTS pentru aplicarea în determinarea proprietăților redox în sisteme eterogene (adsorbanti carbonici/soluții apoase); determinarea condițiilor experimentale în determinarea proprietăților redox prin metoda chemiluminiscentei.

2.1. Generalități

În cercetări au fost folosiți cărbuni activi comerciali și autohtoni obținuți din materii prime vegetale:

- (i) cărbune activ obținut din coji de nuci prin metoda de activare cu vapori de apă, CA-N (S.R.L. Ecosorbent, RM, 2017);
- (ii) cărbune activ granulat, obținut din lemn de măr prin metoda de activare cu vapori de apă, CA-M (S.R.L. Ecosorbent, RM);
- (iii) cărbune activ granulat, obținut din coji de nuci prin metoda de activare cu vapori de apă, oxidat cu amestec de acid azotic și uree, CA-Nox-u;
- (iv) cărbune activ granulat, obținut din lemn de măr prin metoda de activare cu vapori de apă, oxidat cu acid azotic, CA-Mox și cu amestec de acid azotic cu uree, CA-Mox-u;
- (v) cărbune activ granulat, comercial Norit, reactivat la S.R.L. Ecosorbent, RM;
- (vi) cărbunii activi din seria C – mostre obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafață acidă;

- (vii) cărbuni activi din seria E – mostre obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafață bazică [154];
- (viii) cărbune activ granulat, obținut din coji de nuci prin metoda fizico-chimică de activare cu vapori de apă, CAN (S.R.L. Ecosorbent, RM, 2013) și
- (ix) cărbune activ granulat, obținut din coji de nuci prin metoda fizico-chimică de activare cu vapori de apă, modificat cu ioni de clor, CAN-Cl [155].

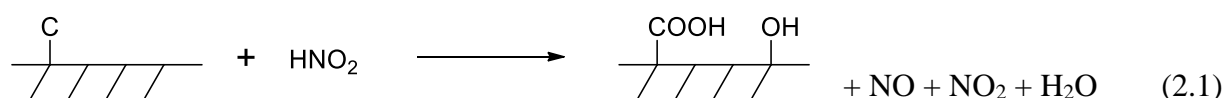
2.2. Modificarea adsorbanților carbonici

Modificarea adsorbanților carbonici prin oxidare

Modificarea suprafeței cărbunilor activi prin oxidare cu acid azotic. Cărbunii activi oxidați sau schimbătorii de cationi se formează la interacțiunea dintre produsul carbonic de orice natură și a unui oxidant cu o structură chimică bine definită. În acest scop, cel mai frecvent se utilizează aerul, oxigenul și acidul azotic [10, 156-159]. Avantajul utilizării acidului azotic constă în faptul că se poate de efectuat procesul de oxidare în faza lichidă la temperaturi joase (până la 100°C). În procesul de oxidare chimică a cărbunelui activ cu acid azotic are loc formarea grupelor ionice oxigenate pe suprafața cărbunilor activi, ca urmare se obțin cărbuni activi cu proprietăți modificate și se eliberează oxizii de azot.

Schema de oxidare (2.1) este ipotetică deoarece, odată cu formarea grupelor ionice carboxilice (-COOH) și fenolice (-OH) în cărbunele activ se formează și grupe neionice (cetone, lactone și alte grupe care conțin atomi de oxigen). Capacitatea de schimb cationic al cărbunelui activ depinde de cantitatea grupelor ionice aflate pe suprafață. Cu același grad de oxidare (numărul total de grupe care conțin atomi de oxigen), o capacitate mai mare de schimb o au schimbătorii cationici în care raportul dintre grupările ionice și neionice este mare.

În procesul de oxidare, o importanță deosebită se acordă unor condiții, precum concentrația acidului azotic, temperatura și timpul de procesare a materialului carbonic, deoarece acestea influențează procesul de oxidare și raportul grupelor ionice și neionice de pe suprafața cărbunelui activ [10, 12, 157, 158]. Porozitatea și suprafața specifică a cărbunelui au influență semnificativă deoarece sunt factorii care determină numărul de centri de reacție disponibile pentru formarea grupelor ionice [10-12, 14, 157, 158, 159].



Procesul de oxidare a cărbunilor activi prin metoda clasică a fost efectuat după cum urmează [10, 11, 160]: soluția de acid azotic concentrat (63%) a fost adăugată la 500 g de cărbune activ granulat CA-M, fracția $0,63\div 0,8$ mm (la un raport solid:lichid de 1:3), care a fost trecut într-un balon de sticlă pe baia de apă. La balon a fost conectat un refrigerent și un vas de captare a gazelor (Figura 2.1). Amestecul de acid azotic și cărbune activ a fost păstrat la 95°C timp de 8 h. Oxizii azotului (gazele evacuate) eliberați au fost captați în vasul de captare umplut cu soluție de hidroxid de sodiu. După terminarea procesului de oxidare, amestecul a fost răcit și decantat. Acizii humici și fulvici formați în timpul procesului de oxidare au fost eliminați cu o soluție de 1,0 N de hidroxid de potasiu. După înlăturarea acizilor humici cărbunele activ oxidat a fost trecut în forma H^+ prin tratarea cu o soluție 1,0 N de acid clorhidric. Ulterior, cărbunele activ oxidat a fost spălat cu apă distilată până la reacția negativă a ionilor de clor, apoi uscat la $110\pm 5^{\circ}\text{C}$ și etichetat ca și CA-Mox.

Modificarea suprafeței cărbunilor activi prin oxidare cu amestec de acid azotic și uree. Procesul de oxidare a fost efectuat la instalația schematic prezentată în Figura 2.1, în felul următor: în balon a fost introdus cărbune activ granulat (500 g) (CA-N sau CA-M) la care s-a adăugat amestecul de acid azotic și uree (50%) (la un raport solid:lichid de 1:3). Procesul de oxidare a decurs 10-12 ore la temperatura de 95°C . Cărbunele activ oxidat a fost spălat cu apă distilată până la reacția negativă a ionilor de nitrat/nitrit, apoi uscat la $110\pm 5^{\circ}\text{C}$ și etichetat ca și CA-Mox-u, CA-Nox-u.

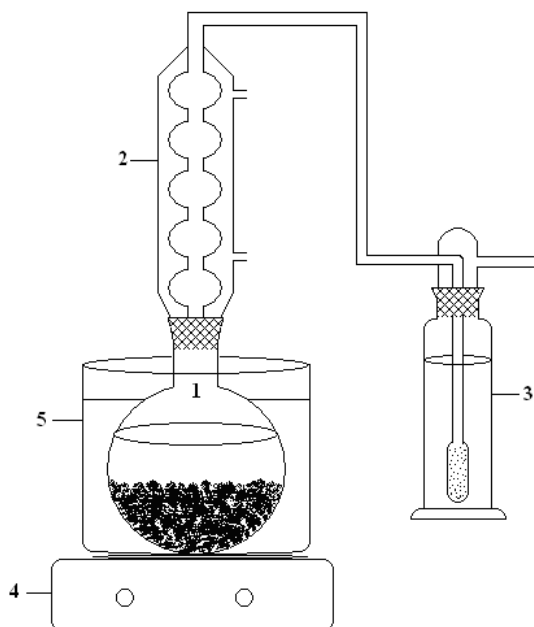
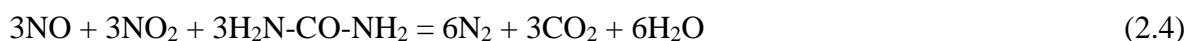
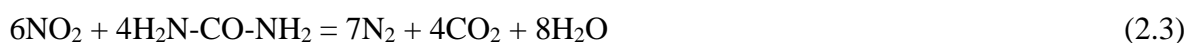


Fig. 2.1. Schema instalației de oxidare a cărbunelui activ.
1- Balon de sticlă; 2- refrigerent; 3- vas de captare a gazelor; 4- reșou electric;
5- baie de apă (Preluată [160])

La etapa oxidării cărbunelui activ cu acid azotic este necesară prezența ureei care, în calitate de soluție tampon, protejează cărbunele activ prin absorbția oxizilor de azot eliberați în timpul oxidării, astfel prevenind formarea compușilor humici [10, 17, 161, 162]. Prin metoda clasică de oxidare cu acid azotic, în absența ureei, acizii humici formați sunt instabili și solubili în soluții alcaline și pot fi îndepărtați de pe suprafața cărbunelui activ prin spălare [10, 17, 163]. Acest lucru reduce de 2-3 ori capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ. În procesul de oxidare cu acid azotic în prezența ureei nu are loc formarea oxizilor de azot și nici a acizilor humici.

Acidul azotic în combinație cu ureea formează un complex solubil $H_2NCONH_2 \cdot HNO_3$, în care capacitatea de oxidare a acidului azotic este mai mică decât cea a acidului liber într-o soluție apoasă. Atunci când se formează oxizii de azot (conform reacției 2.1) aceștia interacționează cu ureea prin următoarele reacții (2.2 – 2.4) [161]:



Rolul ureei este simplu, deoarece în combinație cu acidul azotic reacționează cu oxizii de azot formați în reacții paralele. Producții de reacție sunt dioxidul de carbon, apa și azotul care nu influențează proprietățile cărbunilor activi (ecuația 2.4).

La interacțiunea oxizilor de azot cu ureea are loc distrugerea complexului și eliberarea acidului azotic (ecuația 2.5). Astfel, ureea are rolul de tampon care în procesul inițial leagă excesul de acid azotic, iar apoi îl eliberează ca urmare a reacțiilor cu oxizii de azot. S-a demonstrat faptul că o cantitate mică de uree reduce semnificativ conținutul de oxizi de azot din gazele eliminate și excesul de uree duce la neutralizarea completă a oxizilor de azot. În cadrul acestei metode nu este necesară etapa de spălare a cărbunilor activi oxidați cu soluții alcaline pentru îndepărtarea acizilor humici și fulvici.



Modificarea adsorbanților carbonici cu oxizi de metale

Pentru obținerea adsorbanților carbonici modificați cu oxizi de metale pe suprafață, probele de cărbune activ (fracțiune 0,8-1,3 mm) au fost impregnate cu soluții ale sărurilor de mangan și cupru (la un raport solid/lichid egal cu 10) pentru cca. 24 h, pentru formarea hidroxidului de mangan și hidroxidului de cupru în porii adsorbantului carbonic, procedura fiind urmată de tratarea cu o soluție alcalină. Mostrele uscate (110°C) au fost supuse tratării termice la diferite temperaturi (250, 300, 450, 600°C) pentru a obține oxizi de mangan și oxizi de cupru. Mostrele obținute au fost spălate de mai multe ori cu apă distilată pentru a îndepărta speciile solubile, uscate ulterior la

110°C [154, 164, 165]. Cantitatea de metal imobilizat sub formă de oxizi a fost determinată prin spectroscopia de absorbție atomică (AAS-1N), în cadrul laboratorului Chimia Apei al Institutului de Chimie.

Modificarea adsorbanților carbonici cu ioni de clor

Modificarea adsorbanților carbonici cu ioni de clor. În cercetările propuse a fost utilizat cărbunele activ autohton CAN, obținut din coji de nuci prin metoda de activare fizico-chimică cu vapori de apă, produs la SRL Ecosorbent, or. Ștefan Vodă. O cantitate suficientă de cărbune activ CAN a fost mărunțit și selectată prin sitare, fracția de lucru 0,8-1,3 mm. Cărbunele activ a fost contactat prin agitare cu soluție de acid clorhidric de 10%, la un raport solid:lichid-1:3 (300 g de cărbune activ cu 1 L soluție de acid clorhidric). După separarea fazelor prin decantare, excesul de ioni de clor au fost îndepărtați prin spălare cu apă distilată până la reacția negativă a ionilor de clor cu soluție de azotat de argint. După uscarea la 105°C, cărbunele activ a fost supus în continuare evaluării caracteristicilor fizico-chimice [155, 165, 166].

2.3. Metode de determinare a proprietăților fizico-chimice ale cărbunilor activi

Atât pentru cercetători, cât și pentru producătorii de adsorbanți carbonici este important de a stabili indicii de calitate, parametrii de structură și capacitatea de adsorbție a cărbunilor activi. Acest lucru este necesar pentru a stabili parametrii optimi de producere a cărbunilor activi din diferite materii prime pentru modul de utilizare bine determinat. Acești parametri se stabilesc pentru elaborarea pașaportului tehnic al produsului în care este inclusă informația despre calitatea adsorbantului [10].

Caracteristicile fizico-chimice ale cărbunilor activi au fost evaluate prin mai mulți indici generali, după cum urmează: densitatea în stare tasată; umiditatea; determinarea elementelor; conținutul cenușii; etc.

Determinarea umidității. Într-o fiolă, de formă joasă, care este adusă la masă constantă prin încălzirea în etuvă la $120 \pm 5^\circ\text{C}$, se cântărește aproximativ 2 g de probă. Fiola, împreună cu probă este ținută în etuvă (descoperită, cu capacul alături) timp de 3 h, la temperatura de $120 \pm 5^\circ\text{C}$. După, se acoperă cu capacul și este răcită în exsicator (care conține clorură de calciu) timp de 30 min. și, apoi se cântărește. Toate procedurile de uscare și cântărire se repetă până la masă constantă. Umiditatea se exprimă în procente și se calculează după formula 2.6:

$$U (\%) = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad (2.6)$$

unde, m - masa probei luate pentru determinare, g;

m_1 - masa probei, după uscare, g.

Ca rezultat final se prezintă media aritmetică a valorilor obținute la două determinări în paralel, care nu diferă între ele cu mai mult de 0,4% în valoare absolută [167].

Determinarea densității în stare tasată. Într-un cilindru, cu un volum de 100 cm³ este introdusă proba uscată, în porțiuni mici, a câte circa 20 cm³ care se tasează, după fiecare adaos de probă, pe o placă de cauciuc prin lovirea repetată a cilindrului. Introducerea și tasarea probei în cilindru se continuă până ce suprafața probei atinge diviziunea maximă. Cilindrul cu probă se cântărește cu precizie de 0,01 g. Densitatea în stare tasată se exprimă în g/cm³ și se calculează după formula 2.7:

$$D \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_1 - m}{V} \quad (2.7)$$

unde, m_1 - masa cilindrului cu probă, g;

m - masa cilindrului gol, g;

V - volumul probei din cilindru, cm³.

Ca rezultat se ia media aritmetică a valorilor obținute la două determinări care nu diferă între ele cu mai mult de 0,005 g/cm³ [167].

Determinarea conținutului de cenușă. Într-un creuzet de platină sau de porțelan, adus în prealabil la masă constantă prin calcinare la 850...900°C, se cântăresc circa 5 g de probă uscată, cu un strat de aproximativ 5 mm. Creuzetul cu proba se introduce în cuptor care se încălzește până la 150°C și se ridică treptat la temperatura de 875 ± 25°C, în timp de 30 min. Când temperatura a ajuns la 875 ± 25°C, creuzetul se ține în cuptor timp de 2 ore. Apoi, creuzetul se scoate din cuptor și se răcește pe o placă de azbest timp de 5 min și apoi se pune la răci în exsicator. După răcire în exsicator, proba se cântărește. Operațiunile se repetă până se atinge o masă constantă a probei. Cenușa se exprimă în procente și se calculează utilizând formula 2.8:

$$A \text{ (\%)} = \frac{m_1}{m} \times 100 \text{ \%} \quad (2.8)$$

unde, m_1 - masa reziduului din creuzet, g;

m - masa probei luate pentru determinare, g.

Ca rezultat final se prezintă media aritmetică a valorilor care nu diferă între ele cu mai mult de 0,2 % în valoare absolută [167].

Analiza elementelor C, H, N, Cl. Analiza elementală (C, H, N, Cl) a fost efectuată în cadrul Institutului de Chimie de către grupul de Analiză elementală.

Analiza metalelor în cenușă. Conținutul metalelor a fost determinat utilizând spectroscopia de absorbție atomică (AAS-1N), laboratorul Chimia Apei al Institutului de Chimie.

Analiza morfologică a probelor de adsorbanti carbonici. Morfologia probelor a fost analizată utilizând microscopul electronic cu baleiaj, SEM model VEGA II LSH, produs de firma TESCAN Cehia, cuplat cu un detector EDX tip QUANTAX QX2, produs de firma BRUKER/ROENTEC Germania. Microscopul este controlat prin intermediul unui computer. Utilajul Quantax QX2 este un detector EDX utilizat pentru a efectua micro-analiza calitativă și cantitativă.

Analiza computațională a microfotogramei, permite descrierea imaginii probei cu disponerea atomilor pe suprafața cercetată. Spectrul de raze X permite determinarea compoziției elementale a unei microstructuri selectate și evaluarea variației compoziției de-a lungul unui vector dispus în secțiunea analizată [155].

Analiza termogravimetrică (TGA) este o metodă utilizată pentru determinarea stabilității termice a unei probe. Prin variația masei probei și modificarea treptată a temperaturii poate fi determinat raportul de componente volatile din compoziția probei. Determinarea se efectuează în aer sau în atmosferă inertă (heliu/argon), totodată este înregistrată masa probei în funcție de temperatură. Creuzetul inert în care este introdusă proba se atașează la o microbalanță și se introduce în cuptor. Uneori, pentru a încetini procesul de oxidare măsurătoarea se efectuează într-o atmosferă de oxigen slabă (1 la 5% O₂ în N₂ sau He).

Analiza termică a probelor a fost efectuată utilizând aparatul Derivatograph Q-1000 (Institutul de Chimie). Circa 50 mg de adsorbant carbonic a fost introdus într-un creuzet de platină și încălzit în aer de la temperatura camerei până la 1000°C [155].

Determinarea pH-ului suspensiei cărbunilor activi. Pentru determinarea pH-ului suspensiei de cărbune activ, cca 0,4 g de probă uscată se contactează cu 20 mL apă distilată timp de 24 ore și se înregistrează valoarea pH-ului suspensiei la pH-metrul HANNA HI 121 [11, 168]. Această metodă se folosește pentru estimarea pH-ului suprafeței adsorbantilor carbonici [169].

Determinarea parametrilor de structură ai adsorbantilor carbonici. Parametrii de structură ai cărbunilor activi au fost determinați din izotermele de adsorbție-desorbție a azotului. Măsurătorile au fost efectuate aplicând metoda volumetrică și 2 instalații de adsorbție: (i) Autosorb 1-MP din dotarea laboratorului Chimiei Ecologice al Institutului de Chimie [170] și (ii) ASAP 2020 MP din dotarea Institutului de Chimie Generală și Anorganică (Minsk, Belarus) [171]. Probele au fost degazate la o presiune de 10⁻⁵ Pa și o temperatură de 250°C. Suprafața specifică a adsorbantilor (S_{BET}) a fost determinată prin metoda BET (ecuația Brunauer-Emmet-Teller). Volumul total al porilor a fost determinat din soft-ul aparatului. Distribuția porilor după dimensiuni a fost evaluată prin metoda *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT). Volumul total al porilor (V_{total}) a fost dedus din softul aparatului [158]. Volumul microporilor (V_{micro}) a fost

calculat utilizând metoda Dubinin Radushkevich (DR). Volumul mesopozilor (V_{meso}) a fost determinat din diferența V_{total} și V_{micro} [155].

Analiza spectrală cu raze X a compoziției de fază a oxizilor de pe suprafață a cărbunilor activi. Analiza de fază a catalizatorilor obținuți pe bază de cărbune activ a fost efectuată cu ajutorul razelor X la aparatul Dron-3 (Minsk, Belarus) [165].

2.4. Metode de caracterizare a chimiei suprafeței adsorbanților carbonici

Elucidarea influenței chimiei suprafeței adsorbanților carbonici asigură o exploatare mai rezonabilă a acestora, în vederea aplicării în calitate de catalizatori în sinteze, pentru detoxifierea organismului uman, pentru tehnologii avansate de purificare a apelor, etc.

Din literatura de specialitate se cunoaște că prezența eteroatomilor (O, N, S, P, B) și diferitor grupări funcționale acid-bazice în structura adsorbanților carbonici, modifică considerabil proprietățile fizico-chimice ale acestora, atribuindu-le capacitate cationică sau anionică mare, activitate catalitică pronunțată în reacțiile redox, proprietăți sorbtive și catalitice selective [172-177]. Sorbția ionilor pe suprafața cărbunilor activi depinde de un șir de factori, care pot fi divizați, în linii mari, în trei categorii, evidențiind natura suprafeței cărbunilor, proprietățile specifice ale ionilor și compoziția soluției. Forța interacțiunii ionilor cu anumite grupări funcționale pe suprafață depinde, atât de natura și activitatea centrelor (pozițiilor) de adsorbție cât și de proprietățile ionilor. Faptul că suprafața cărbunilor poate manifesta atât caracter acid cât și bazic este recunoscut demult. Prezența grupărilor funcționale pe suprafață, de exemplu carboxilice, fenolice, lactonice, etc., este considerată sursa centrelor (pozițiilor) acide, în vreme ce pozițiile bazice sunt postulate ca fiind centre bazice de tip Lewis asociate structurii însăși cărbunilor [10, 178].

Grupările funcționale pe suprafața cărbunilor activi nu pot fi identificate distinctiv, acestea sunt supuse, foarte probabil, unei game largi de interacțiuni inter- și intra-moleculare, cuprinzând efecte inductive, mezomerice, tautomerice, sterice, inclusiv prin formarea legăturilor de hidrogen [179, 180]. Asemenea interacțiuni pot modifica atât de puternic caracterul acid-bazic Brønsted al grupărilor funcționale, încât ele propriu-zis pierd asemănarea grupărilor din compușii chimici corespunzători. În consecință, este de presupus o distribuție continuă a proprietăților chimice (acide, bazice) ale suprafeței pentru fiecare tip de grupări funcționale (carboxilice, fenolice, etc.) și în majoritatea cazurilor domeniile mărimilor pK ale diferitor grupări pot fi parțial suprapuse [179, 180].

Spectrele în domeniul infraroșu (IR) pentru cărbunii activi au fost înregistrate la spectrometrul FT-IR Spectrum 100 (PerkinElmer, USA), din cadrul Institutului de Chimie. A fost

aplicată metoda pastilării în bromură de potasiu, eliminând tot aerul în timpul comprimării; bromura de potasiu nu prezintă absorbții în domeniul IR 4000-650 cm^{-1} . Înainte de analiză, probele au fost mărunțite foarte fin în mojar și uscate foarte bine. Diluțiile utilizate în bromura de potasiu au constituit 0,5 g de cărbune activ la 300 mg bromură de potasiu [181, 182].

Determinarea grupelor funcționale prin descompunerea termică programată. (Analizator termogravimetric cuplat cu spectrometru de masă, DTP-SM). Măsurătorile DTP-MS au fost efectuate cu ajutorul unui sistem de comandă, care este bazat pe un spectrometru de masă MX-7304A (Sumy, Ucraina), predistinat pentru probe cu masa molară de 1-120 Da, având o sensibilitate de 10^{-8} g și energie de impact de electroni de 70 eV. Probele de cărbune activ (5 mg) au fost plasate într-un tub de cuarț-molibden ce s-a supus degazării până la 10^{-2} Pa și apoi atașat la orificiul de intrare în spectrometrul de masă. Tubul cu probă a fost încălzit la o viteză de aproximativ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ până la 760°C . Durata medie a experimentului a constituit 1,5 ore [183].

Metoda de titrare Boehm a fost propusă de Boehm H.P. în 1966 și este una dintre metodele care caracterizează chimia suprafeței cărbunelui activ [33]. Metoda de titrare Boehm se bazează pe teoria că acidul și baza în soluție apoasă reacționează cu diferite grupări funcționale bazice și acide ale cărbunilor activi care sunt derivate din diferite grupări funcționale oxigenate [184].

Pentru determinarea grupărilor funcționale acide, mostrele de adsorbanți carbonici (0,5 g) au fost contactate cu 50 mL soluții de diferită bazicitate (0,05N NaOH, 0,05N Na_2CO_3 și 0,05N NaHCO_3), iar pentru determinarea grupărilor bazice probele de adsorbanți carbonici au fost contactate cu soluție de acid clorhidric, cu concentrația de 0,05 N. Baloanele au fost închise ermetic și agitate timp de 72 h. După care, fazele au fost separate prin filtrare prin hârtie de filtru cu bandă albastră. O parte alicotă (10 mL) de soluție a fost titrată cu soluție de hidroxid de sodiu sau acid clorhidric (0,05 N), respectiv, în prezența indicatorului metiloranj sau fenolftaleină [156, 180, 185, 186].

Hidroxidul de sodiu poate neutraliza grupele carboxilice, lactonice și fenolice la suprafața cărbunelui activ [184, 187]. Procesele de reacție ale hidroxidului de sodiu cu grupele hidroxilice, lactonice, fenolice sunt prezentate schematic în Figura 2.2. În reacția hidroxidului de sodiu cu grupările lactonice se formează carboxilați de sodiu și grupări funcționale fenolice.

Datorită proprietății bazice mai slabe a carbonatului de sodiu [184, 187] decât a hidroxidului de sodiu, carbonatul de sodiu neutralizează numai grupări carboxilice și lactonice, reacțiile proceselor sunt prezentate schematic în Figura 2.3. Bicarbonatul de sodiu neutralizează grupele funcționale acide puternice (grupări carboxilice) de pe suprafața cărbunilor activi (Figura 2.4) [184, 187]. Acidul clorhidric poate neutraliza grupările bazice de pe suprafața cărbunelui activ, care este prezentată în Figura 2.5 [184, 187].

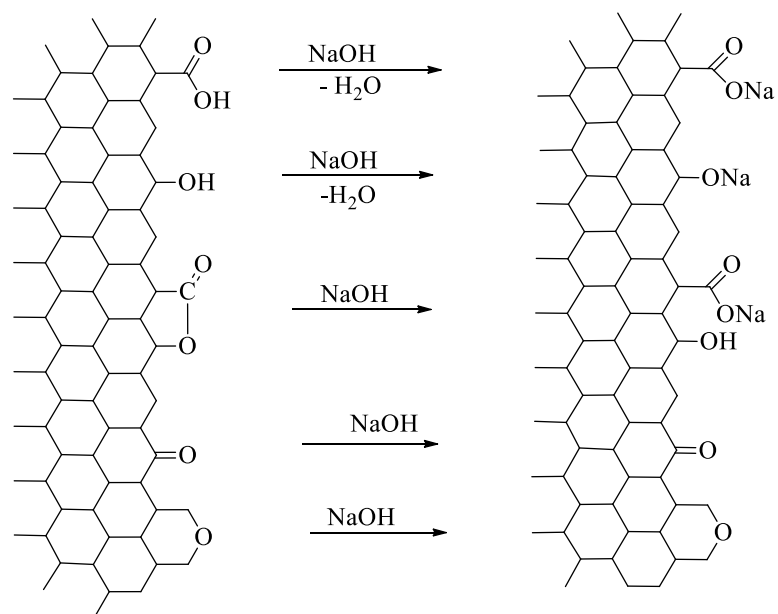


Fig. 2.2. Reprezentarea schematică a neutralizării grupărilor acide, titrant soluție de NaOH (Redesenată [184])

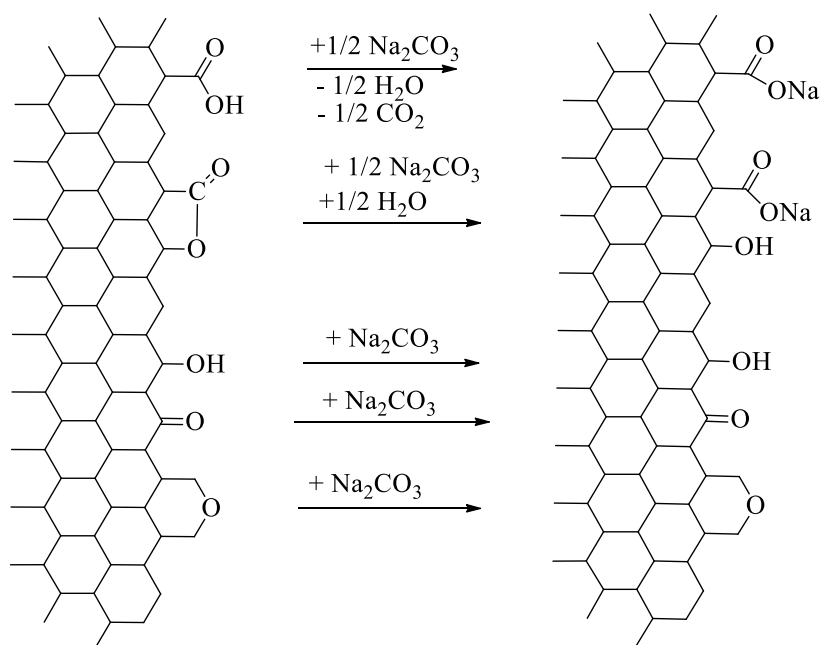


Fig. 2.3. Reprezentarea schematică a neutralizării grupărilor acide, titrant soluție de Na₂CO₃ (Redesenată [184])

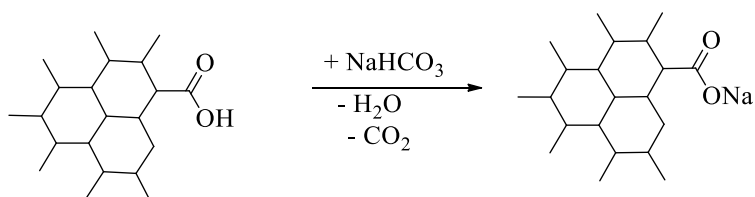


Fig. 2.4. Reprezentarea schematică a neutralizării grupărilor acide, titrant soluție de NaHCO₃ (Redesenată [184])

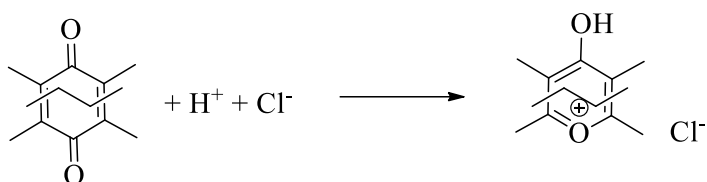


Fig. 2.5. Reprezentarea schematică a neutralizării grupărilor funcționale bazice (Preluată [184])

Proprietățile acido-bazice ale adsorbanților carbonici. Primele încercări de utilizare a metodelor electrometrice de evaluare a proprietăților acido-bazice ale adsorbanților carbonici au fost întreprinse în anii '90 ai secolului trecut [187-189]. În timp metodele de titrare electrometrice au fost perfectate, totodată prin folosirea titratoarelor automate mai performante [190-194]. În Republica Moldova, în cadrul Institutului de Chimie primele încercări de evaluare a proprietăților acido-bazice ale adsorbanților carbonici prin titrări pH-metrice au fost efectuate încă la începutul anilor 2000 [11, 180, 195, 196].

În lucrarea dată, proprietățile acido-bazice ale adsorbanților carbonici au fost evaluate prin titrări electrometrice, folosind titratorul automat Metrohm 848, cuplat cu agitator cu ax și elice 802 Metrohm, pentru a evita mărunțirea probelor de cărbune activ. Toate datele experimentale au fost stocate în calculator și prelucrate matematic și grafic folosind programele Excel și Origin. În cazul evaluării proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi prin metode electrometrice (titrări pH-metrice) este important de ținut cont de careva aspecte:

- 1) concentrația titrantului;
- 2) raportul solid/lichid;
- 3) prezența electrolitului de suport;
- 4) tipul electrolitului de suport;
- 5) concentrația electrolitului de suport;
- 6) timpul de umectare a granulelor de cărbune activ;
- 7) fracția de cărbune activ selectată;
- 8) modul de titrare, metoda de determinare a punctului de echivalență;
- 9) debitul titrantului;
- 10) mediul de titrare (barbotarea gazelor azot sau argon pentru evitarea contactării soluțiilor cu dioxidul de carbon din aer);
- 11) viteza de barbotare a gazului inert.

Este important de selectat concentrația titrantului și raportul solid/lichid astfel încât grupele funcționale să fie ușor de identificat pe curba diferențială. Astfel, la titrările acidimetrice (HCl) și alcalimetrice (NaOH) au fost utilizate concentrații ale titrantului de 0,01 și 0,02 M, au fost folosite suspensii apoase cu un volum de la 50÷60 mL în care s-a umectat de la 0,1÷0,4 g

probă de cărbune activ. Alți factori importanți sunt: umectarea suficientă a probei de cărbune activ cu soluție de electrolit de suport; natura electrolitului de suport; omogenitatea fracțiunii probei de cărbune activ. În cercetări a fost folosit un debit al titrantului de la 0,01 până la 0,1 mL/min, iar pentru stabilirea punctului de echivalență au fost selectate din softul titratorului câteva metode de titrare pentru stabilirea celei mai potrivite metode: (i) titrări dinamice la punct de echivalență (*Dynamic equivalence point titrations, DET*); (ii) titrări monotone la punct de echivalență (*Monotonic equivalence point titrations, MET*) și (iii) titrări la punct de sfârșit (*Endpoint titrations, SET*). De asemenea, a fost important de stabilit mediul de titrare, în acest sens, au fost testate 2 variante. Deși în literatura de specialitate mulți cercetători folosesc ca mediu de titrare prezența azotului, în cadrul cercetărilor prezentate în lucrarea dată prin analiza comparativă a rezultatelor obținute, a fost selectată titrarea în prezența argonului. Titrarea în prezența argonului este mai eficientă deoarece densitatea argonului este mai mare decât a aerului [196]. Pentru umectarea completă și stabilirea echilibrului, probele de cărbune activ, cu fracțiile cuprinse între 2,0÷0,8 mm și 1,3÷0,8 mm (Figura A1.1-A1.2), au fost contactate/umectate cu soluție de electrolit de clorură de sodiu (NaCl 0,01; 0,05 și 0,1 M) sau nitrat de sodiu (NaNO₃ 0,01; 0,05 și 0,1 M) timp de 2 - 27 zile. S-a constatat că echilibrul se atinge mai repede în cazul probelor de cărbune activ cu fracția cuprinse între 1,3÷0,8 mm (Figura A1.1-A1.2). Datele obținute experimental (valoarea pH-ului soluției și volumul titrantului) au fost utilizate pentru construirea graficului pH = f(V, mL) (Figura 2.6). Din curba de pH obținută la suprapunerea derivatei au fost determinate grupele funcționale (Figura A1.1-A1.2).

Recomandări. *Condițiile experimentale selectate și propuse pentru cercetări.*

- Folosirea titratorului automat cu agitator cu ax și elice pentru a evita mărunțirea probelor de cărbune activ;
- Folosirea fracției de cărbune activ cuprinsă între 0,6÷1,3 mm;
- Raportul solid-lichid: 0,2÷0,4 g probe de cărbune activ în 60 mL soluție de electrolit;
- Concentrația titrantului cuprinsă între 0,01÷0,02 M;
- Debitul titrantului între 0,05÷0,1 mL/min;
- Timpul de umectare a probelor 48÷72 ore;
- Mediu de titrare: argon;
- Agitarea suspensiei de cărbune activ cca. 60 min. în mediu de argon înainte de titrare;
- Metoda de titrare selectată din softul titratorului pentru determinarea punctului de echivalență: titrări monotone la punct de echivalență (MET).

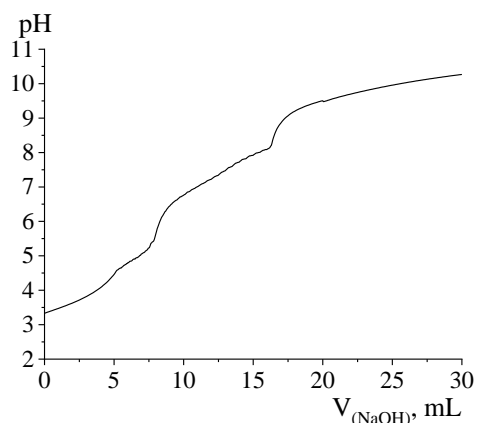


Fig. 2.6. Curba de titrare pH-metrică a suspensiei de cărbune activ AG-5ox în prezența electrolitului de suport NaCl (0,01M)

Prin aplicarea titrărilor electrometrice pot fi obținute informații atât despre natura (tăria) și cantitatea grupărilor de pe suprafața cărbunilor activi, cât și despre comportamentul suprafeței în soluție (valoarea pH_{pzs}) [196]. Valoarea pH_{pzs} a fost analizată prin 2 metode: metoda extrapolării pH-ului inițial pH_0 al suspensiei de cărbune activ în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport și metoda titrării acido-bazice a cărbunilor activi la diferite concentrații ale electrolitului de suport din care se determină pH-ul în punctul de intersecție al curbelor excesului net de protoni în funcție de pH. Excesul net de protoni se determină din ecuația 2.9. Astfel, pentru a determina punctul zero sarcini la suprafața cărbunelui activ se construiesc curbele afinității protonice în funcție de pH în prezența electrolitului de suport, la 3 concentrații [159, 192, 194, 196].

Ecuatiei balanței de protoni poate fi reprezentată de formula 2.9 [189]:

$$Q = \frac{1}{m} [V_0 \{ [H]_i - [OH]_i \} + V_t N_t - (V_0 + V_t) \{ [H]_f - [OH]_f \}] \quad (2.9)$$

unde, V_0 și V_t – volumul soluției și volumul titrantului adăugat, mL;

N_t – normalitatea titrantului, N;

m – masa probei, g;

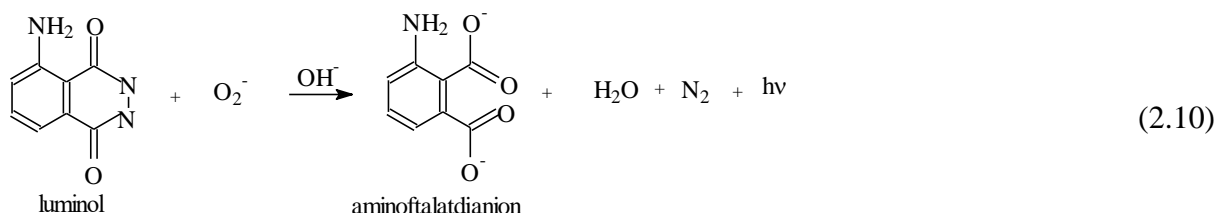
i și f – se referă la concentrația inițială și finală (de echilibru) a ionilor de H^+ și OH^- .

2.5. Metode de evaluare a proprietăților redox ale cărbunilor activi

Evaluarea proprietăților redox ale adsorbanților carbonici prin metoda chemiluminiscenței în sistemul luminol-peroxid de hidrogen. Caracteristicile redox ale probelor de cărbuni activi au fost stabilite utilizând chemiluminometrul Glomax 20/20 (Promega Corporation) prevăzut cu cuve de plastic cuplat cu un calculator. Semnalul a fost înregistrat la fiecare 10 secunde și a servit la stabilirea evoluției semnalului chemiluminescent în timp, curba fiind de tipul $CL = f(t)$. În calitate de generator de chemiluminiscență a fost utilizat sistemul luminol-peroxid de hidrogen, în soluția tampon TRIS și acid clorhidric. La cca. 0,25 mg de probă de cărbune activ în

cuve de plastic a fost adăugat un volum de 200 μL soluție luminol (LH, 10^{-5} M), 700 μL soluție tampon Tris-acid clohidric ($\text{pH}=8$) și 50 μL peroxid de hidrogen 10^{-5} M. După agitare timp de 10 sec., a fost înregistrată evoluția semnalului chemiluminescent la intervale de 10 sec. Pentru fiecare probă au fost efectuate câte 3 repetări [196, 197].

Cuplul generator de chemiluminescență luminol-peroxid de hidrogen se supune reacției în urma căreia rezultă un compus instabil ce se stabilizează trecând într-un dianion, transformare fiind însoțită de emisia unei cuante de lumină, ecuația 2.10 [198].



Pentru a determina stingerea semnalului chemiluminescent s-a utilizat relația 2.11, care se exprimă în procente:

$$St = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 \% \quad (2.11)$$

unde, I_0 – intensitatea semnalului martorului la $t = 10$ s;

I – intensitatea semnalului probei la $t = 10$ s.

Viteza inițială sau la un anumit timp al procesului se calculează după relația 2.12:

$$v = \frac{I_{10}}{t} \quad (2.12)$$

unde, v – viteza reacției exprimată s^{-1} ;

I_{10} – intensitatea semnalului chemiluminescent după primele 5 s;

t – timp corespunzător intensității.

Determinarea activității antioxidante prin metoda cation-radicalului ABTS^{•+}. Adaptarea metodei pentru determinarea activității antioxidante pentru probe solide. Generarea cation-radicalului ABTS^{•+} [199] (2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)) este principiul de bază al metodei spectrofotometrice aplicată pentru măsurarea activității antioxidante totale a soluțiilor substanțelor pure [200-202], amestecuri lichide [203]. Metoda originală ABTS^{•+} se bazează pe activarea metmioglobinei cu peroxid de hidrogen în prezența ABTS^{•+} pentru producerea cation-radicalului, în prezența sau absența antioxidanților. Tehnica îmbunătățită pentru generarea ABTS^{•+} implică producerea directă a cromoforului albastru/verde de ABTS^{•+} prin reacția dintre ABTS și persulfatul de potasiu. Culoarea obținută prezintă valori maxime de absorbție la lungimile de undă 415, 645, 734 și 815 nm [202]. Adăugarea unui antioxidant la soluția

cation-radical, reduce $ABTS^{+\cdot}$ într-o măsură și într-un interval de timp în funcție de activitatea și concentrația antioxidantului, și durata reacției.

Gradul de decolorare (Figura 2.7) constituie inhibarea procentuală a cationului $ABTS^{+\cdot}$ și este determinat în funcție de concentrație și timp. Inhibarea procentuală este calculată în raport cu reactivitatea troloxului utilizat ca și standard, în aceleași condiții. Metoda se aplică pentru determinarea activității atât a antioxidantilor solubili în apă, cât și a lipidelor, a compușilor puri și a extractelor alimentare.

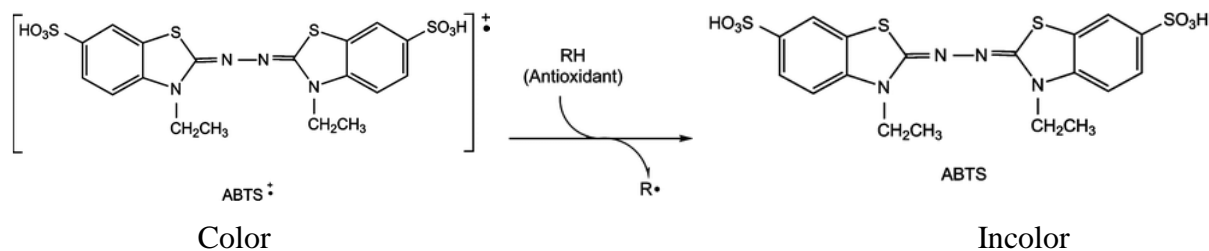


Fig. 2.7. Procesul de decolorare a cation-radicalului $ABTS^{+\cdot}$ în prezența antioxidantului (Preluată [54])

Metoda ABTS se bazează pe capacitatea compușilor antioxidanți de a anihila cation-radicalul ABTS și de a reduce radicalul la forma neutră incoloră. Activitatea antioxidantă (AA%) se determină conform relației 2.13:

$$AA = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\% \quad (2.13)$$

unde, A_0 – valoarea absorbanței de 0,700 ($\pm 0,020$) la 734 nm a soluției $ABTS^{+\cdot}$;

A –valoarea absorbanței după incubare.

În prezenta lucrare unul dintre obiective a fost de a adapta metoda cation-radical $ABTS^{+\cdot}$ pentru determinarea activității antioxidante în sisteme eterogene (solid/lichid), în particular pentru cărbunii activi.

Soluția matrice ABTS a fost preparată prin dizolvarea a 16 mg ABTS în 2 mL apă bidistilată. *Soluția de persulfat de potasiu* a fost preparată prin dizolvarea a 26,4 mg persulfat de potasiu în 20 mL apă bidistilată. *Soluția stoc (generarea cation-radicalului $ABTS^{+\cdot}$)*: pentru formarea radicalului $ABTS^{+\cdot}$, soluțiile de ABTS și persulfat de potasiu se amestecă în raport de 1:1, reacția decurge la întuneric, la temperatura camerei, timp de 12-16 ore. *Soluția de lucru ABTS* a fost preparată din soluția stoc de $ABTS^{+\cdot}$, care se diluează cu apă bidistilată până la stabilizarea valorii absorbantei la $0,700 \pm 0,020$, la $\lambda = 734$ nm. Toate măsurătorile au fost efectuate la aparatul UV/VIS Spectrophotometer (Modelul 6505, Jenway, Marea Britanie), folosind cuve de cuarț, $l = 10$ mm.

Metoda cation-radical ABTS este bazată pe capacitatea compușilor antioxidanți de a anihila cation-radicalul ABTS și de a reduce radicalul la forma neutră incoloră. În această metodă ca substanță de referință se folosește troloxul [204]. Pentru selectarea condițiilor optime a metodei cation-radical ABTS, propuse pentru determinarea proprietăților antioxidante ale cărbunilor activi, au fost luate în considerare câteva detalii experimentale, precum:

- (i) înregistrarea spectrului în domeniul UV-VIS al soluției apoase de ABTS;
- (ii) înregistrarea ($\lambda = 734 \text{ nm}$) și trasarea curbelor de etalonare pentru diferite perioade de contactare (1÷10 minute) (Figura A 2.2);
- (iii) volumul total al soluției (3÷5 mL);
- (iv) raportul solid/lichid (1:5÷1:20) (Figura 2.10);
- (v) timpul de agitare (15÷45 s, contactare total 60 s);
- (vi) timpul de contactare/agitare (în cicluri);
- (vii) fracția de lucru a probelor de cărbune activ (0,63÷2,00 mm);
- (viii) selectarea metodei de separare a fazelor (filtrare prin hârtie cu bandă albastră, separare cu seringă), filtrarea trebuie să fie rapidă.

A fost înregistrat spectrul în domeniul UV-VIS al soluției de ABTS, pentru a identifica maximele de absorbție (Figura A 2.1). În spectrul soluției de ABTS la diluții se identifică 5 maxime de absorbție λ : 346; 413; 645; 747 și 828 nm (Figura A 2.1). Curba de etalonare a fost determinată folosind în calitate de martor troloxul și a fost trasată după diferite perioade de contactare (1÷10 min.) (Figura A 2.2, Figura A 2.3). Curbele de etalonare, care practic coincid au un coeficient de corelație de 0,9975 (Figura A 2.3), ceea ce demonstrează că soluția de trolox prezintă stabilitate timp de 10 min.

Influența timpului de agitare în funcție de timpul de contactare a fazelor, pentru proba de cărbune activ CAN-Cl este prezentată în Figura 2.8 a. Odată cu creșterea timpului de agitare scade intensitatea colorației soluției de ABTS, ceea ce demonstrează că agitarea asigură o interacțiune mai bună dintre fazele solid-lichid (cărbune activ – faza solidă; soluția de lucru ABTS – faza lichidă) [205].

Efectul raportului solid/lichid a fost studiat pentru probe de cărbune activ cu masa de la 0,1 g până la 1,0 g. Se observă că cele mai bune rezultate se obțin pentru probe de cărbuni activi cu masa de la 0,1 g până la 0,5 g, însă este necesar de menționat că odată cu mărirea masei probei de cărbune activ valoarea absorbției crește, ceea ce în mare măsură se datorează particulelor mici (praf) dispersate în soluție (Figura 2.8 b). Pentru a stabili timpul optim de contactare al fazelor, experimentul a fost repetat pentru timpul de contactare în intervalul 1÷10 min. S-a constatat că în cca. 5 min. de contactare a fazelor se obțin rezultate stabile și reproductibile (în limita erorii

experimentale) (Figura 2.9 (a-b)). La mărirea timpului de contactare (până la 9-10 minute de contactare) se observă o ușoară creștere a valorii absorbantei ceea ce se datorează suspensiei de cărbune activ în soluție (Figura 2.9 a) [205].

Astfel, au fost stabilite *condițiile optime* pentru evaluarea activității antioxidante prin metoda cation-radical $ABTS^{+}$, acestea fiind: la probe de cărbune activ uscat cu masa de $0,25 \pm 0,5$ g, cu fracția cuprinsă între $0,63 \pm 2,0$ mm, se adăugă cu micropipeta automată 5,00 mL de soluție de lucru cation-radical $ABTS^{+}$, după contactare prin agitare timp de 5 minute (15 s agitare și 45 s repaos, de 5 ori), fazele se separă prin filtrare cu seringă și se înregistrează valoarea absorbantei la lungimea de undă de 734 nm.

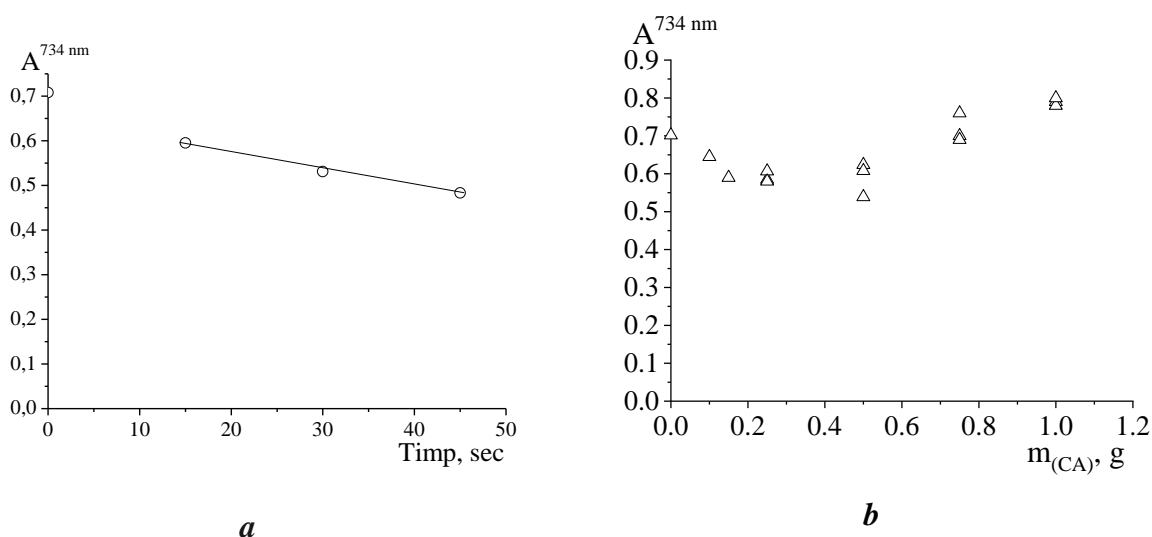


Fig. 2.8. Influența (a) timpului de agitare în funcție de timpul de contactare. Mostra CAN-Cl, raport solid/lichid=0,25/5 [205] și (b) raportului masei probei de cărbune activ

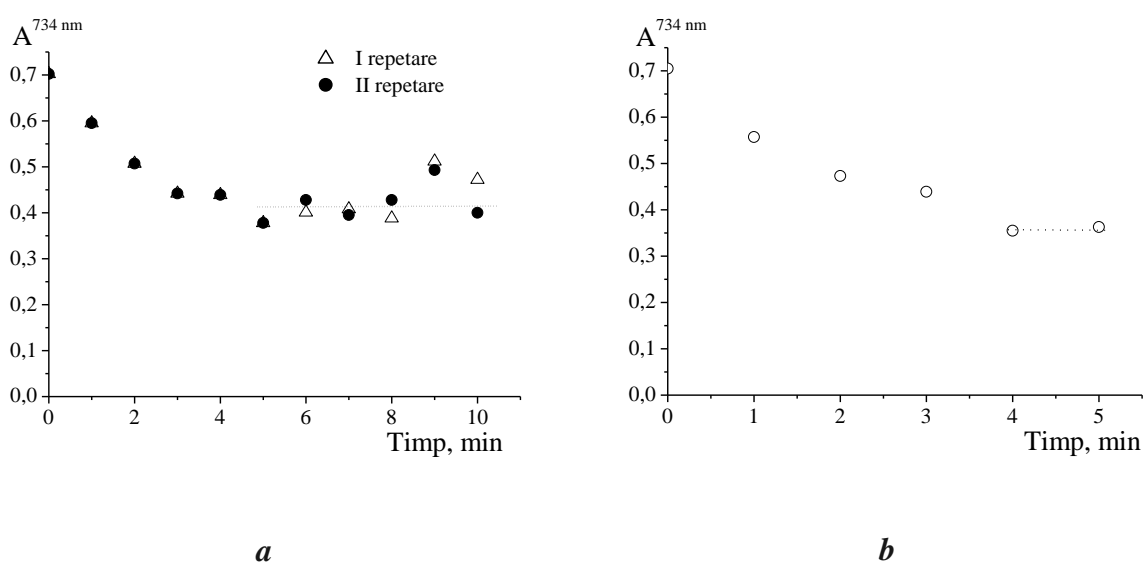


Fig. 2.9. Influența timpului de contactare a fazelor. Valoarea absorbantei soluției de $ABTS^{+}$ după contactarea cu (a) mostra CAN-Cl [205] și (b) mostra CAN, raport solid/lichid 0,25/5 [205]

2.6. Procese de adsorbție a poluanților pe adsorbanți carbonici

Determinarea adsorbției din soluții apoase. Izotermele de adsorbție au fost determinate din soluții apoase prin contactarea unei serii de adsorbant carbonic uscat, cu o soluție de adsorbat de diferite concentrații (în ordine crescândă), la același raport solid:lichid [206]. Timpul de stabilire a echilibrului de adsorbție a fost determinat din curbele cinetice. Concentrația de echilibru a fost determinată după stabilirea echilibrului, iar valoarea adsorbției exprimată în mg/g sau mmol/g, a fost calculată din relația 2.14 [207]:

$$a = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.14)$$

unde, C_0 – concentrația inițială a adsorbatului, mg/L sau mmol/L;

C_e – concentrația de echilibru a adsorbatului, mg/L sau mmol/L;

V – volumul soluției pentru contactare, L;

m – masa adsorbantului uscat, g.

Valoarea pH-ului soluțiilor a fost măsurată la pH-metrul HANNA HI 121, conform standardului în vigoare SM SR ISO 10523:2011 [208].

Conductivitatea soluțiilor a fost măsurată la multiparametrul Consort C535 (Belgia).

Metoda de determinare a ionilor de nitrit. Determinarea ionilor de nitrit în soluție a fost efectuată prin metoda colorimetrică cu reactivul Griess, la lungimea de undă de 520 nm, utilizând spectrofotometrul KFK-3 [209].

Determinarea ionilor de metale. Determinarea ionilor de cobalt(II), stronțiu(II), plumb(II), cesiului(I) și cadmiu(II) a fost efectuată la spectrometrele de adsorbție atomică AAS-1N și Shimadzu AA7000, respectiv, în funcție de concentrația în soluție. Determinările au fost efectuate la diferite lungimi de undă, astfel: pentru cobalt(II) la 240,7 nm; cadmiu(II) la 228,8 nm; plumb(II) la 238,3 nm; stronțiu(II) la 460 nm și cesiu(I) la 455,6 nm. Ionii de mercur(II) au fost determinați prin spectrometria de adsorbție atomică AAnalyst-800 și FIAS-MHS (Perkin Elmer) [210].

2.7. Metode matematice pentru prelucrarea datelor experimentale. Cinetica procesului de adsorbție

Cinetica procesului de adsorbție. Cinetica chimică are ca scop principal studiul vitezei de desfășurare a reacțiilor chimice în dependență de factorii care influențează decurgerea acestora. Cinetica chimică prezintă un interes major întrucât oferă răspuns despre cum se desfășoară reacțiile chimice [221].

Mecanismul adsorbției depinde de caracteristicile fizico-chimice ale adsorbantului. Procesul de adsorbție a fost analizat din punct de vedere cinetic folosind următoarele modele:

modelul cinetic de ordinul pseudo-unu (Lagergren) [212], modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Ho și McKay) [213] și modelul cinetic al difuziei intraparticulă (Weber-Morris) [214].

Modelul cinetic de ordinul pseudo-unu (Lagergren). În anul 1898, Lagergren S. a descris procesul de adsorbție acidului oxalic și a acidului manolic pe cărbune activ și a denumit această reacție de ordinul pseudo-unu [212, 215]. Ecuația are la bază 5 ipoteze: sorbția are loc numai în pori și nu implică nici o interacțiune între ionii sorbiți; energia adsorbției nu depinde de acoperirea suprafeței; adsorbția maximă corespunde unui monostrat saturat de adsorbat de pe suprafața adsorbantului; concentrația adsorbatului trebuie să fie constantă și adsorbția ionilor metalici este descrisă de ecuația de ordinul pseudo-unu [216].

Ecuația cinetică (de definiție a vitezei), utilizată pentru adsorbția substanțelor din soluții apoase (faza solid:lichid) este redată în formula 2.15 [217]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.15)$$

unde, q_e , q_t – capacitatea de adsorbție, mg/g sau mmol/g, la echilibru, respectiv, la timpul t ;

k_1 – constanta vitezei de ordinul pseudo-unu, min^{-1} ;

t – timpul, min.

Ecuația 2.15 a fost împărțită la $(q_e - q_t)$ și înmulțită cu dt , obținându-se ecuația 2.16. Transformarea ecuației 2.16 în $d(q_e - q_t) = -dq_t$ și apoi integrarea conduce la obținerea integralei 2.17. După rezolvarea integralei 2.17, se obținute relația 2.18, la care se aplică condițiile inițiale $q_t(t = 0) = 0$ și se obține relația 2.19, în urma căreia se deschid parantezele și se obține ecuația finală 2.20.

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 dt \quad (2.16)$$

$$-\int_0^t \frac{d(q_e - q_t)}{(q_e - q_t)} = k_1 \int_0^t dt \quad (2.17)$$

$$-[\ln(q_e - q_t)]_0^t = k_1 [t]_0^t \quad (2.18)$$

$$-[\ln(q_e - q_t) - \ln(q_e)] = k_1 t \quad (2.19)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.20)$$

Valoarea constantei k_1 este calculată din reprezentarea grafică $\ln(q_e - q_t)$ în funcție de t (Tabelul 2.1). Valorile q_e și k_1 au fost determinate din reprezentarea grafică a modelului cinetic de ordinul pseudo-unu (Figura 2.10).

Tabelul 2.1. Expresia liniară, grafică și constantele modelului cinetic de ordinul pseudo-unu

Tipul	Expresia liniară	Expresia grafică	A – Panta	B - Intersecția cu axa Y	k_1	q_e calc.
Ordinul pseudo-unu	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t)$ în funcție de t	$-k_1$	$\ln(q_e)$	$-A$	e^B

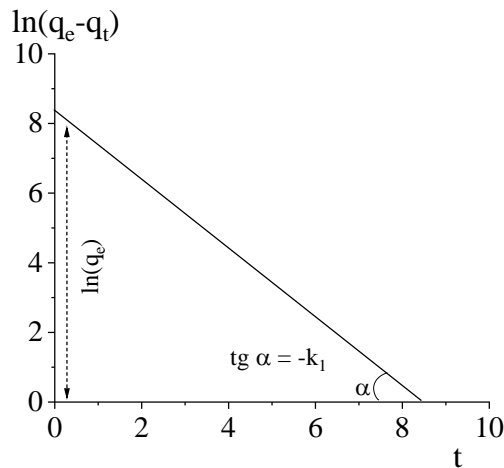


Fig. 2.10. Forma liniarizată a modelului cinetic de ordinul pseudo-unu (Lagergren)

Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Ho Y. S. și McKay G.). În anul 1995, Ho Y.S. a descris cinetica de adsorbție a ionilor metalici bivalenți pe turbă, astfel s-a făcut actualizarea modelului Lagergren [213, 215]. Ipotezele acestui model sunt aceleași ca și pentru modelul cinetic pseudo-unu cu excepția ultimei, unde adsorbția ionilor metalici este descrisă de cinetica procesului de adsorbție de ordinul pseudo-doi [216]. Ecuația de ordinul pseudo-doi bazată pe capacitatea de adsorbție, poate fi exprimată prin relația 2.21 [217]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.21)$$

unde, k_2 – constanta vitezei de ordinul II, g/mg·min sau g/mmol·min.

Ecuația de ordinul pseudo-doi (2.21) a fost împărțită la $(q_e - q_t)^2$ și înmulțită cu dt obținându-se relația 2.22. Asupra relației 2.22 a fost aplicată transformarea $d(q_e - q_t) = -dq_t$ și a fost integrată, în urma căreia s-a obținut integrala 2.23 (după care a fost rezolvată 2.24). S-au aplicat condițiile inițiale $q_t(t = 0) = 0$. Frațiunile au fost aduse la numitor comun și au fost deschise parantezele, după care ecuația a fost înmulțită cu q_e (2.25) apoi au fost deschise parantezele. La ambele părți ale ecuației a fost adăugat 1 și fracția a fost adusă la un numitor comun obținându-se relația 2.26. Din ecuația 2.26 înmulțită cu t și împărțită la q_e s-a obținut fracția care a fost desfășurată și simplificată (2.27).

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (2.22)$$

$$- \int_0^t \frac{d(q_e - q_t)}{(q_e - q_t)^2} = k_2 \int_0^t dt \quad (2.23)$$

$$- \left[-\frac{1}{(q_e - q_t)} \right]_0^t = k_2 [t]_0^t \quad (2.24)$$

$$\frac{q_t}{(q_e - q_t)} = k_2 t q_e \quad (2.25)$$

$$\frac{q_e}{q_t} = \frac{1 + k_2 t q_e}{k_2 t q_e} \quad (2.26)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.27)$$

Valoarea adsorbției și a constantei (k_2) sunt date de relațiile prezentate în Tabelul 2.2, fiind determinate din reprezentarea grafică $t/q=f(t)$ a modelului cinetic de ordinul pseudo-doi (Figura 2.11).

Tabelul 2.2. Expresia liniară, grafică și constantele modelului cinetic de ordinul pseudo-doi

Tipul	Expresia liniară	Expresia grafică	A – Panta	B - Intersecția cu axa Y	k_2	q_e calc.
Ordinul pseudo-doi	$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$	$\frac{t}{q_t}$ în funcție de t	$\frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{k_2 q_e^2}$	$\frac{A^2}{B}$	$\frac{1}{A}$

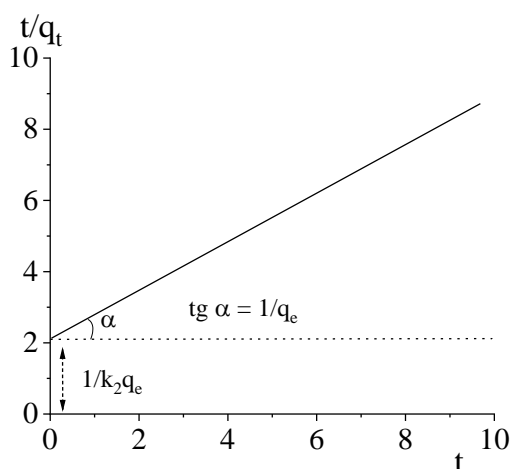


Fig. 2.11. Forma liniarizată a modelului cinetic de ordinul pseudo-doi (Mo&McKay)

Modelul de difuzie intraparticulă. Adsorbția este un proces cu mai multe etape care implică transportul moleculelor de solut din faza apoasă la suprafața particulelor solide, urmată de difuzia moleculelor de solut în interiorul porilor. Ecuația difuziei intraparticulă poate fi descrisă astfel [218, 219]:

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (2.28)$$

Constanta de difuzie intraparticulă k_i se exprimă în $\text{mg/g min}^{1/2}$ sau $\text{mmol/g min}^{1/2}$ și este rezultată din reprezentarea grafică q_t în funcție de $t^{1/2}$, și este determinată conform expresiei grafice (Tabelul 2.3) din Figura 2.12. Valoarea coeficienților de difuzie a ionilor de nitrit în porii cărbunilor activi a fost calculată utilizând ecuația 2.29.

$$t_{1/2} = \frac{0.030 R_0^2}{D} \quad (2.29)$$

unde, $t_{1/2}$ - timpul de înjumătățire a adsorbției, s;

D - coeficientul de difuzie în por, m^2/s ;

R_0 - raza medie a granulei de cărbune activ, m [220].

Tabelul 2.3. Expresia liniară, expresia grafică și constantele modelului de difuzie intraparticulă

Tipul	Expresia liniară	Expresia grafică	A – Panta	B - Intersecția cu axa Y	k_i
Difuzie intraparticulă	$q_t = k_i t^{1/2}$	q_t în funcție de $t^{1/2}$	k_i	B = 0	A

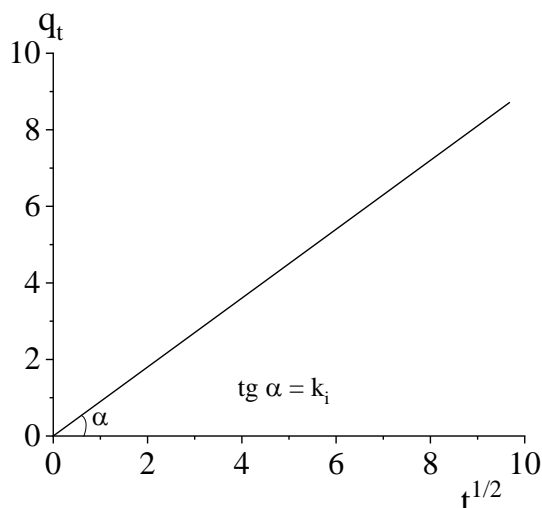


Fig. 2.12. Forma liniarizată a modelului de difuzie intraparticulă

2.8. Modele teoretice pentru descrierea izotermelor de adsorbție

Izoterma de adsorbție reprezintă cantitatea de substanță adsorbită și concentrația acesteia față de soluția la echilibru. Izotermele de adsorbție oferă informația referitoare la natura interacțiunilor dintre adsorbat și adsorbant. Procesele de adsorbție au fost descrise cu ajutorul a mai multor modele teoretice: Langmuir I. [221], Freundlich H. [222], Dubinin M. M. și Radushkevich L. V. [223] și Temkin M. și Pyzhev V. [224].

Modelul izotermei de adsorbție Langmuir. Teoria izotermei Langmuir presupune că maximum de adsorbție corespunde unui monostrat saturat de molecule adsorbite pe suprafața adsorbantului [221]. Ipotezele acestei teorii sunt următoarele: un număr fix de poziții accesibile sunt disponibile la suprafața adsorbantului, acestea având o energie constantă; adsorbția este reversibilă; odată ce un adsorbat a ocupat un centru activ, aici nu poate avea loc o altă sorbție și nu există nicio interacțiune între toate speciile adsorbite. Deci, sorbția nu mai poate avea loc din momentul în care valoarea de saturație a fost atinsă (sfârșitul procesului de adsorbție) [225].

Izoterma Langmuir este reprezentată de ecuația 2.30.

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.30)$$

unde, q_e - cantitatea adsorbatului adsorbită per gram la echilibru, mg/g sau mmol/g;

C_e - concentrația adsorbatului la echilibru, mg/L sau mmol/L;

K_L - constanta Langmuir a echilibrului de sorbție, L/mg sau L/mmol;

Q_0 - capacitatea de formare a monostratului, mg/g sau mmol/g.

Bolster și Hornberger au dat explicații referitor la limitarea utilizării celor 4 tipuri ale modelului Langmuir [226]. Transformarea datelor, pentru a construi modele liniarizate Langmuir poate modifica structura coeficientului de corelație (R^2) și poate duce la diferențe mari în calcularea diferitor parametri. În modelul liniarizat de tipul 1, C_e și C_e/q_e nu sunt independente – corelația dintre ele este supraestimată ceea ce ne poate oferi valori înalte ale datelor (Figura 2.13) [227]. Transformarea, pentru modelul liniarizat de tipul 2, duce la gruparea datelor în apropierea originii și astfel se face destul de sensibil la variabilitatea valorilor scăzute ale adsorbției (q_e) și valori ridicate pentru $1/q_e$. Pentru modelul liniarizat de tipul 3, abscisa nu este lipsită de erori. Aici q_e/C_e și q_e nu sunt independente ceea ce duce la o corelație subestimată dintre acestea și oferă valori foarte mici pentru datele modelului Langmuir. Pentru modelul liniarizat de tipul 4, variabilele q_e și q_e/C_e nu sunt independente și în felul următor corelația este subestimată ceea ce poate oferi valori mici pentru datele care trebuie să se conformeze modelului Langmuir [227]. Expresiile liniare, grafice și constantele pentru cele 4 tipuri ale modelului izotermei Langmuir sunt prezentate în Tabelul 2.4 [228].

Parametrii de adsorbție pentru modelul Langmuir de tipul 1 au fost determinați din ecuația Langmuir (2.30). Ambele părți ale ecuației au fost înmulțite cu $(1 + K_L C_e)$ obținându-se ecuația 2.31. Pentru următorul pas, ambele părți ale ecuației au fost împărțite la q_e , rezultând ecuația 2.32, care mai apoi fiind împărțită la $Q_0 K_L$, a trecut în relația 2.33. Ultima operație a fost deschiderea parantezelor și obținerea relației 2.34.

$$(1 + K_L C_e)q_e = Q_0 K_L C_e \quad (2.31)$$

$$1 + K_L C_e = Q_0 K_L \frac{C_e}{q_e} \quad (2.32)$$

$$\frac{1}{Q_0 K_L} (1 + K_L C_e) = \frac{C_e}{q_e} \quad (2.33)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{Q_0 K_L} \quad (2.34)$$

Parametrii de adsorbție pentru modelul Langmuir de tipul 2 au fost determinați din ecuația Langmuir (2.30). A fost calculată cantitatea $\frac{1}{q_e}$ (dacă $a = b$, atunci și $1/a = 1/b$) și obținută ecuația 2.35, după care a fost scrisă ecuația ca suma a două fracții (2.36) sau scrisă ecuația într-un singur rând (ecuația 2.37 din 2.35 și 2.36).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1 + K_L C_e}{Q_0 K_L C_e} \quad (2.35)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2.36)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1+K_L C_e}{Q_0 K_L C_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2.37)$$

Tabelul 2.4. Expresii liniare, graficele și constantele modelului izotermei de adsorbție Langmuir

Tipul	Expresia liniară	Expresia grafică	A – Panta	B - Intersecția cu axa Y	K	Q ₀
Tipul 1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$	$\frac{C_e}{q_e}$ în funcție de C _e	$\frac{1}{Q_0}$	$\frac{1}{K_L Q_0}$	$\frac{A}{B}$	$\frac{1}{A}$
Tipul 2	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{K_L Q_0 C_e}$	$\frac{1}{q_e}$ în funcție de $\frac{1}{C_e}$	$\frac{-1}{K_L Q_0}$	$\frac{1}{Q_0}$	$\frac{B}{A}$	$\frac{1}{B}$
Tipul 3	$q_e = Q_0 - \frac{q_e}{K_L Q_0}$	q _e în funcție de $\frac{q_e}{C_e}$	$\frac{-1}{K_L}$	Q ₀	$\frac{-1}{A}$	B
Tipul 4	$\frac{q_e}{C_e} = K_L Q_0 - K_L q_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ în funcție de q _e	-K _L	K _L Q ₀	-A	$\frac{-B}{A}$

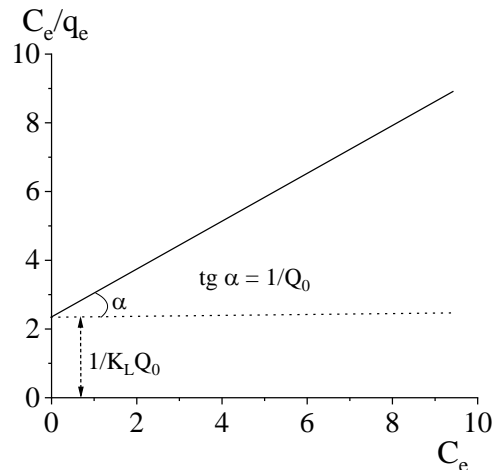


Fig. 2.13. Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Langmuir (tipul 1)

Valorile Q₀ și K_L au fost determinate din forma grafică a izotermei de adsorbție Langmuir (Figura 2.16). Caracteristica esențială a izotermei Langmuir poate fi exprimată utilizând parametrul cunoscut ca factor de separare (R_L) [229].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.38)$$

unde, C₀ - concentrația inițială, mg/L sau mmol/L;

K_L - constanta Langmuir, L/mg sau L/mmol.

Valoarea R_L indică natura adsorbției: dacă R_L > 1, izoterma de adsorbție nu este favorabilă; dacă R_L = 1, izoterma este liniară; dacă 0 < R_L < 1, izoterma este favorabilă și, dacă R_L = 0, sorbția este ireversibilă.

Modelul izotermei de adsorbție Freundlich. Modelul Freundlich este una dintre primele ecuații empirice utilizate pentru a descrie datele experimentale. Izoterma Freundlich descrie adsorbția non-ideală și reversibilă, nerestricționată de formare a monostratului de molecule reactive la suprafața sorbentului [222]. Modelul se aplică la sorbția pe suprafețe eterogene cu interacțiuni între moleculele sorbite. Spre deosebire de modelul Langmuir, modelul Freundlich nu poate descrie intervalul de liniaritate la concentrații foarte mici și nici efectul de saturație la concentrații foarte mari. Acest model consideră de asemenea că centrii cu afinitate puternică sunt ocupați primii [230]. Izoterma Freundlich are următoarea formă:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.39)$$

unde, K_F - constanta de echilibru Freundlich;

Valorile parametrului empiric $1/n$ variază între 0 și 1; cu cât valoarea $1/n$ este mai aproape de 0, cu atât suprafața este mai eterogenă. Aceste constante se referă la capacitatea de adsorbție relativă a adsorbantului și la intensitatea adsorbției.

Prin transformarea relației 2.39 s-a calculat cantitatea $\ln(q_e)$ și s-a obținut ecuația 2.40. Folosind relația matematică $\ln(ab) = \ln(a) + \ln(b)$, a fost obținută ecuația 2.41, la care se aplică relația $\ln(a^b) = b \ln(a)$, și se obține ecuația 2.42 care poate fi scrisă și într-un singur rând (2.43).

$$\ln(q_e) = \ln(K_F C_e^{1/n}) \quad (2.40)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \ln(C_e^{1/n}) \quad (2.41)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (2.42)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F C_e^{1/n}) = \ln(K_F) + \ln(C_e^{1/n}) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (2.43)$$

Expresia liniară, grafică și constantele modelului izotermei de adsorbție Freundlich sunt prezentate în Tabelul 2.5. Valorile $1/n$ și $\ln K_F$ au fost determinate din forma grafică a izotermei de adsorbție Freundlich (Figura 2.14).

Tabelul 2.5. Expresia liniară, grafică și constantele modelului izotermei de adsorbție Freundlich

<i>Tipul</i>	<i>Expresia liniară</i>	<i>Expresia grafică</i>	<i>A – Panta</i>	<i>B - Intersecția cu axa Y</i>	<i>K</i>	<i>n</i>
<i>Freundlich</i>	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln(q_e)$ în funcție de $\ln(C_e)$	$\frac{1}{n}$	$\ln(K_F)$	$K_F = e^B$	$n = \frac{1}{A}$

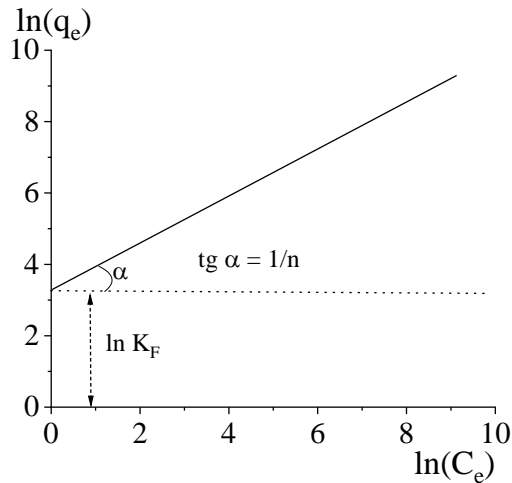


Fig. 2.14. Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Freundlich

Modelul izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich. Modelul izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich (D-R) este utilizat pentru a explica efectul structurii poroase a adsorbantului. Modelul se aplică pentru a face diferența dintre adsorbția fizică și adsorbția chimică a ionilor și este exprimat prin ecuația 2.44 [228]:

$$q_e = (q_s) \exp - k_{ads}\varepsilon^2 \quad (2.44)$$

unde, q_s - capacitatea de saturație a izotermei teoretice;

k_{ads} - constanta izotermei Dubinin-Radushkevich.

ε - constanta izotermei Dubinin-Radushkevich ce poate fi obținută din relația 2.45.

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (2.45)$$

unde, R - constanta gazului, 8,314 J/molK;

T - temperatura absolută, K;

C_e - concentrația de echilibru a adsorbatului, mg/L sau mmol/L.

Din ecuația 2.45 a fost calculat $\ln(q_e)$ și a fost obținută relația 2.46, după care a fost utilizată relația matematică $\ln(ab) = \ln(a) + \ln(b)$ și a fost obținută ecuația 2.47. Utilizând relația $\ln(e^a) = a$, a fost obținută ecuația 2.48 sau 2.49.

$$\ln(q_e) = \ln(q_s e^{-k_{ads}\varepsilon^2}) \quad (2.46)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) + \ln(e^{-k_{ads}\varepsilon^2}) \quad (2.47)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ads}\varepsilon^2 \quad (2.48)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_s e^{-k_{ads}\varepsilon^2}) = \ln(q_s) + \ln(e^{-k_{ads}\varepsilon^2}) = \ln(q_s) - k_{ads}\varepsilon^2 \quad (2.49)$$

Expresia liniară, grafică și constantele modelului izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich sunt prezentate în Tabelul 2.6. Valorile q_s și $\ln k_{ads}$ au fost determinate din forma grafică a izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich (Figura 2.15).

Tabelul 2.6. Expresia liniară, grafică și constantele modelului izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich

Tipul	Expresia liniară	Expresia grafică	A – Panta	B - Intersecția cu axa Y	K	q_s
D-R	$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ads}\varepsilon^2$	$\ln(q_e)$ în funcție de ε^2	$-K_{ads}^{(RT)^2}$	$\ln(q_s)$	$K_{ads} = \frac{-A}{(RT)^2}$	e^B

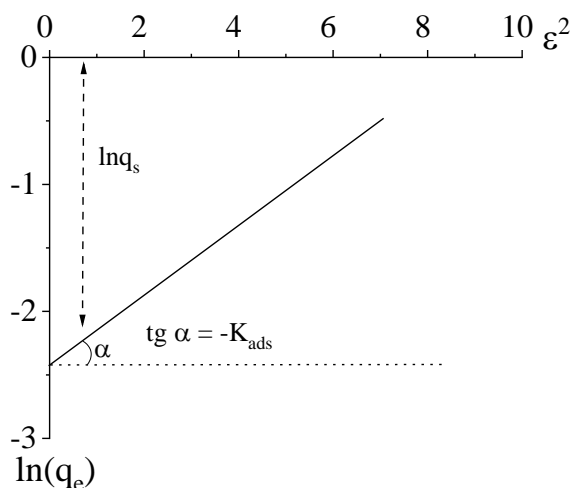


Fig. 2.15. Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich

Relația dintre constanta izotermei Dubinin-Radushkevich (k_{ads}) și energia liberă (E) medie per mol de adsorbant este exprimată prin ecuația matematică 2.50:

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2k_{ads}}} \right] \quad (2.50)$$

Valorile parametrilor q_s și k_{ads} sunt calculate din graficul $\ln(q_e)$ în funcție de ε^2 . În baza valorii energiei libere de adsorbție, modelul Dubinin-Radushkevich permite identificarea tipului de sorbție ce are loc în sistemele modelate:

- adsorbție fizică (1-8 kJ/mol);
- adsorbție prin schimb ionic (9-16 kJ/mol);
- adsorbție chimică (>16 kJ/mol) [229, 231].

Modelul izotermei de adsorbție Temkin-Pyzhev. Energia de sorbție și interacțiune adsorbant-adsorbat au fost studiate de către Temkin și Phyzev. Autorii au sugerat că datorită acestor interacțiuni, energia de sorbție a tuturor moleculelor din strat descrește liniar odată cu acoperirea suprafeței [232].

Izoterma Temkin-Pyzhev poate fi reprezentată sub următoarea formă:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(K_T C_e) \quad (2.51)$$

unde, $RT/b = B_T$;

R - constanta gazului (8,31 J/mol K);

T - temperatura absolută, K.

Parametrii de adsorbție a izotermei Temkin-Pyzhev au fost calculați din relația 2.51. Folosind relația matematică $\ln(ab) = \ln(a) + \ln(b)$ a fost obținută relația 2.52, care în forma liniarizată capătă expresia 2.53.

$$q_e = B_T \ln(K_T) + B_T \ln(C_e) \quad (2.52)$$

$$q_e = B_T \ln(K_T C_e) = B_T \ln(K_T) + B_T \ln(C_e) \quad (2.53)$$

Valorile K_T și B_T au fost determinate din forma grafică a izotermei de adsorbție Temkin-Pyzhev (Figura 2.16).

După etapa de determinare a constantelor izotermelor teoretice, modele teoretice ale izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich au fost aplicate pentru descrierea datelor obținute experimental. Un exemplu de aplicare a modelelor de adsorbție este prezentat în Figura 2.17.

Tabelul 2.7. Expresia liniară, grafică și constantele modelului izotermei de adsorbție Temkin-Pyzhev

Tipul	Expresia liniară	Expresia grafică	A – Panta	B - Intersecția cu axa Y	K_T	B_T
Temkin-Pyzhev	$q_e = B_T \ln(K_T C_e)$	q_e în funcție de $\ln(C_e)$	B_T	$B_T \ln(K)$	$K_T = K_T = e^{B/A}$	$B_T = A$

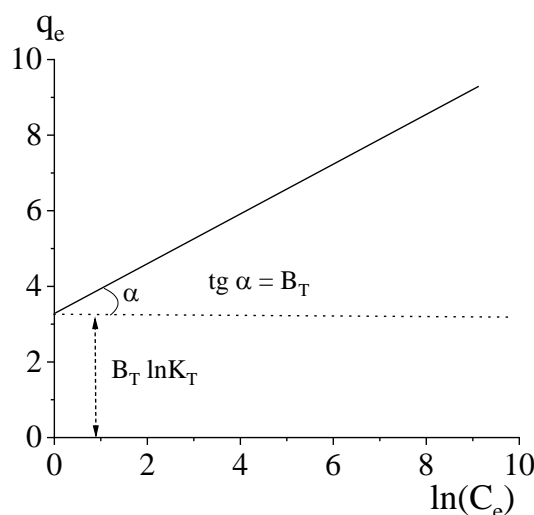


Fig. 2.16. Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Temkin-Pyzhev

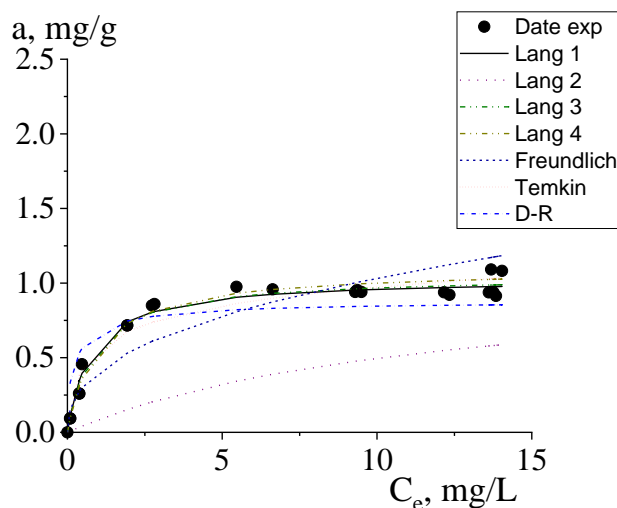


Fig. 2.17. Reprezentarea grafică de aplicare a modelelor izotermelor teoretice pentru descrierea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbune activ

2.9. Determinarea constantelor termodinamice

Studiile termodinamice sunt importante întrucât acestea pot determina ce fel de mecanism de adsorbție are loc (adsorbție chimică sau fizică). Parametrii termodinamici pot fi calculați conform legilor termodinamicii, utilizând câteva expresii matematice. Ecuația de calcul a energiei Gibbs (ΔG°) (2.54) este reprezentată în următoarea formulă [233]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.54)$$

unde, ΔG° – energia Gibbs, J/mol;

ΔH° – entalpia, J/mol;

ΔS° – entropia, J/(mol·K);

R – constanta universală a gazului (8,314 J/(mol·K));

T – temperatura la care a decurs procesul, K.

Relația dintre ΔG° (energia Gibbs), ΔH° (entalpia) și ΔS° (entropia) este descrisă după cum urmează:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.55)$$

Egalând forma liniară a ecuației 2.54 cu relația de calcul a energiei libere Gibbs 2.55, se obține expresia liniară 2.56:

$$\ln K_L = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.56)$$

Entalpia și entropia sunt determinate din reprezentarea grafică a constantei de echilibru în funcție de temperatură (Tabelul 2.8; Figura 2.18).

Tabelul 2.8. Expresia liniară, expresia grafică și constantele termodinamice

<i>Expresia liniară</i>	<i>Expresia grafică</i>	<i>A – Panta</i>	<i>B - Intersecția cu axa Y</i>	<i>Valorile calculate</i>
$\ln K_L = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$	$\ln K_L$ în funcție de $\frac{1}{T}$	$-\frac{\Delta H^\circ}{R}$	$\frac{\Delta S^\circ}{R}$	$\Delta H^\circ = -A \cdot R$ $\Delta S^\circ = B \cdot R$

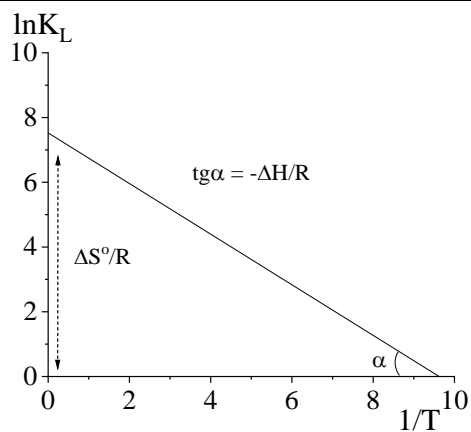


Fig. 2.18. Forma grafică pentru determinarea parametrilor termodinamici

2.10. Concluzii la capitolul 2

1. Au fost descrise mostrele de adsorbanti carbonici utilizați în cercetare și metodele clasice de caracterizare a cărbunilor activi: umiditatea, conținutul de cenușă, analiza elementelor (C, H, N, Cl), pH-ul suspensiei de cărbune activ, densitatea în stare tasată.
2. Au fost descrise metodele de modificare a adsorbantilor carbonici. Pentru modificarea suprafeței cărbunilor activi prin oxidare, pentru prima dată a fost aplicată metoda de oxidare cu amestec de acid azotic și uree. Un avantaj al acestei metode este absența acizilor humici și fulvici iar cărbunii activi oxidați nu necesită spălarea cu soluții bazice.
3. Au fost evidențiate unele aspecte metodologice în utilizarea titrărilor electrometrice/pH-metrice pentru determinarea proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi: folosirea titratorului automat cu agitator cu ax și elice pentru a evita mărunțirea probelor de cărbune activ; folosirea fracției de cărbune activ cât mai omogenă; raportul solid-lichid: 0,2÷0,4 g probe de cărbune activ în 60 mL soluție de electrolit; concentrația titrantului 0,01÷0,02 M; debitul titrantului 0,05÷0,1 mL/min; timpul de umectare a probelor 48÷72 ore; mediu de titrare: argon; agitarea suspensiei de cărbune activ cca. 60 min în mediu de argon înainte de titrare: titrări monotone la punct de echivalență (MET).
4. Au fost descrise metodele aplicate pentru evaluarea proprietăților redox ale cărbunilor activi prin metoda chemiluminiscenței în sistemul luminol-peroxid de hidrogen și metoda cation-radical ABTS. A fost adaptată metoda cation-radical ABTS pentru evaluarea proprietăților redox a adsorbantilor carbonici.
5. Au fost stabilite și *se recomandă condițiile optime* pentru evaluarea proprietăților redox (activității antioxidante) prin metoda cation-radical ABTS^{•+}: la probe de cărbune activ cu masa de 0,25÷0,5 g, cu fracția ~ 1,00 mm, se adăugă cu micropipeta automată 5,00 mL de soluție de lucru cation-radical ABTS^{•+}, după contactare prin agitare timp de 5 minute, fazele se separă prin filtrare cu seringă și se înregistrează valoarea absorbantei la $\lambda=734$ nm.
6. Au fost descrise metodele matematice (etapele de calculare) pentru prelucrarea datelor experimentale: modelele izotermelor teoretice (Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev, Dubinin-Radushkevich) și modelele cinetice (Langergren, Ho și McKay, Weber-Morris).
7. A fost descrisă metoda matematică pentru determinarea constantelor termodinamice (energia Gibbs, entalpia, entropia).

3. CARACTERIZAREA ADSORBANȚILOR CARBONICI UTILIZAȚI ÎN CERCETARE

Explicarea influenței suprafeței cărbunilor activi asigură o utilizare mai rezonabilă a acestora la aplicarea lor pentru detoxifierea organismului uman, pentru diferite tehnologii de purificare a apelor, pentru diverse sinteze (în calitate de catalizator), ș.a. Este cunoscut faptul că prezența diferitor grupe funcționale, diferitor eteroatomi în structura cărbunilor activi modifică foarte mult proprietățile fizico-chimice ale acestora care le asigură proprietăți sorbtive și catalitice selective [171-177].

Sorbția ionilor pe suprafața cărbunilor activi depinde de un șir de factori, care pot fi divizați, în linii mari în trei categorii, evidențiind natura suprafeței cărbunilor, proprietățile specifice ale ionilor și compoziția soluției. Forța interacțiunii ionilor cu anumite grupări funcționale de pe suprafața cărbunilor activi depinde, atât de natura și activitatea centrilor (pozițiilor) de adsorbție cât și de proprietățile ionilor [34, 138].

Cercetările în acest capitol au inclus: determinarea proprietăților fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici cu ajutorul difracției cu raze X, microscopului electronic de scanare cuplat cu un analizator de elemente (SEM-EDX) și analizei termice; determinarea proprietăților de structură a adsorbantilor carbonici din izotermele de adsorbție-desorbție a azotului; evaluarea chimiei suprafeței cărbunilor activi cu ajutorul spectroscopiei în domeniul infraroșu, spectrelor de masă și a titrărilor electrometrice; evaluarea proprietăților redox ale cărbunilor activi prin metoda chemiluminiscenței în sistemul luminol/peroxid de hidrogen și prin metoda cation-radical ABTS [234].

3.1. Proprietățile fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici

În teza dată au fost utilizați mai mulți adsorbanti carbonici: 1) cărbunele autohton obținut din coji de nuci prin metoda de activare fizico-chimică cu vapori de apă (CAN, produs la SRL Ecosorbent) și proba modificată cu ioni de clor (CAN-Cl) [155, 166]; 2) cărbune activ obținut din coji de nuci (CA-N) și din lemn de măr (CA-M), modificați cu acid azotic (CA-Mox) și cu acid azotic și uree (CA-Nox-u/CA-Mox-u) [235] și 3) cărbunii activ din seria E și C impregnați cu ioni de mangan și cupru.

Caracteristicile fizico-chimice au fost determinate și evaluate după mai mulți indici generali. Datele obținute pentru umiditate sunt prezentate în Tabelul 3.1 și Tabelul 3.2. Conform rezultatelor obținute, ambii cărbuni activi CAN și CAN-Cl sunt suficient de higroscopici, umiditatea constituind cca. 8%. Conținutul cenușii scade în proba CAN-Cl de cca. 4 ori față de

proba inițială (Tabelul 3.1). Componentele principale ale cenușii sunt prezentate în Tabelul 3.2. Densitatea în stare tasată a cărbunilor activi CAN și CAN-Cl a fost determinată pentru fracția cuprinsă între: 1,3÷0,8 mm. Valoarea densității în stare tasată pentru ambele mostre de cărbune activ este foarte apropiată ca valoare.

Rezultatele analizei elementelor *C, H, N, Cl* pentru adsorbanții carbonici CAN și CAN-Cl sunt prezentate în Tabelul 3.1. După cum se observă în ambele mostre de cărbune activ lipsește azotul, iar în mostra CAN-Cl a fost identificat clorul în cantitate de cca 2%, ceea ce confirmă că scopul a fost atins.

Tehnica microscopiei de baleiaj (SEM-EDX), permite redarea imaginii cu maparea (dispunerea) atomilor pe suprafața cercetată, iar în baza spectrului de raze X se determină compoziția elementală (în procente gravimetrice sau molare), a unei microstructuri sau a unei zone selectate și se evaluează variația compoziției de-a lungul unui vector dispus în aria sau secțiunea analizată. Rezultatele analizei prin metoda SEM-EDX confirmă suplimentar prezența clorului în mostra CAN-Cl, totodată, arată că în procesul de modificare se îndepărtează o parte din cenușa prezentă în CAN (se elimină calciul, potasiul etc.) (Figurile 3.1 și 3.2) [155].

Tabelul 3.1. Valoarea umidității, cenușii și a densității în stare tasată

Mostra	U, %	A, %	D, g/cm ³	Analiza elementelor, %			
				C	H	N	Cl
CAN	<8,12> ±0,16	1,91	<0,494> ±0,004	92,23	1,86	lipsește	lipsește
CAN-Cl	<7,82> ±0,11	0,53	<0,467> ±0,002	92,77	2,30	lipsește	2,02

Tabelul 3.2. Componentele cenușii în probele de cărbune activ

Mostra	Componentele cenușii, %									
	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CuO	ZnO	Cr ₂ O ₃	NiO
CAN	0,07	0,61	0,01	1,11	0,03	0,004	0,003	0,002	0,0014	0,0005
CAN-Cl	0,03	0,08	0,02	0,06	0,02	0,002	0,001	0,002	0,0014	0,0005

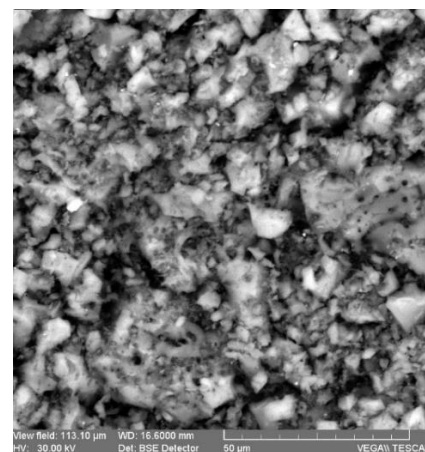
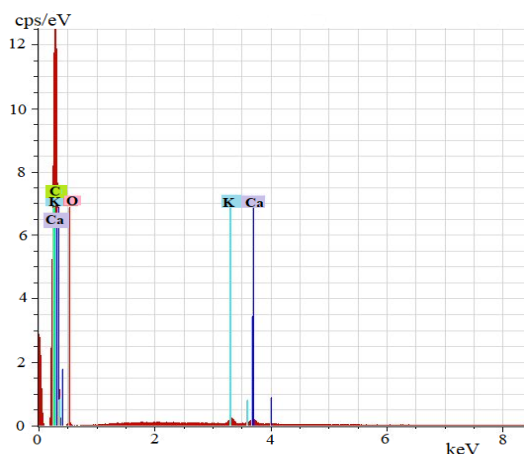


Fig. 3.1. Analiza elementelor și imaginea granulelor de cărbune activ CAN prin metoda SEM-EDX [155]

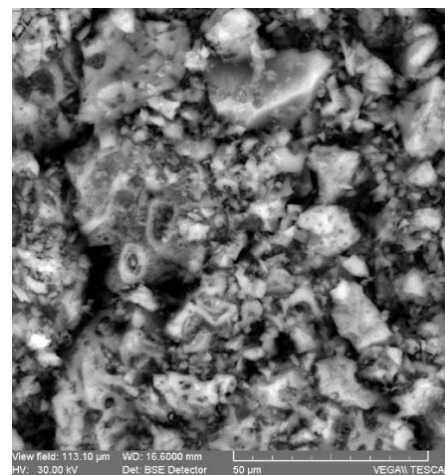
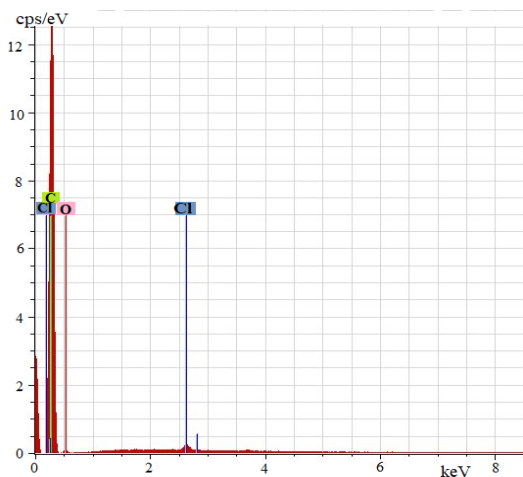


Fig 3.2. Analiza elementelor și imaginea granulelor de cărbune activ CAN-Cl prin metoda SEM-EDX [155]

Stabilitatea termică a cărbunilor activi CAN și CAN-Cl a fost evaluată prin metoda termogravimetrică. Din Figura 3.3 a se observă o scădere lentă a masei probei de CAN odată cu creșterea temperaturii până la 450°C, ce se datorează eliminării apei și a unor specii volatile din structura cărbunelui activ. La temperaturi mai mari de cca. 450°C cărbunele activ arde. După modificarea cu ioni de clor moștra de cărbune activ CAN-Cl devine mai instabilă termic (Figura 3.3 b). Temperatura (430-440°C) la care apare scăderea masei probei este influențată de ionii de clor prezenți la suprafața cărbunelui activ.

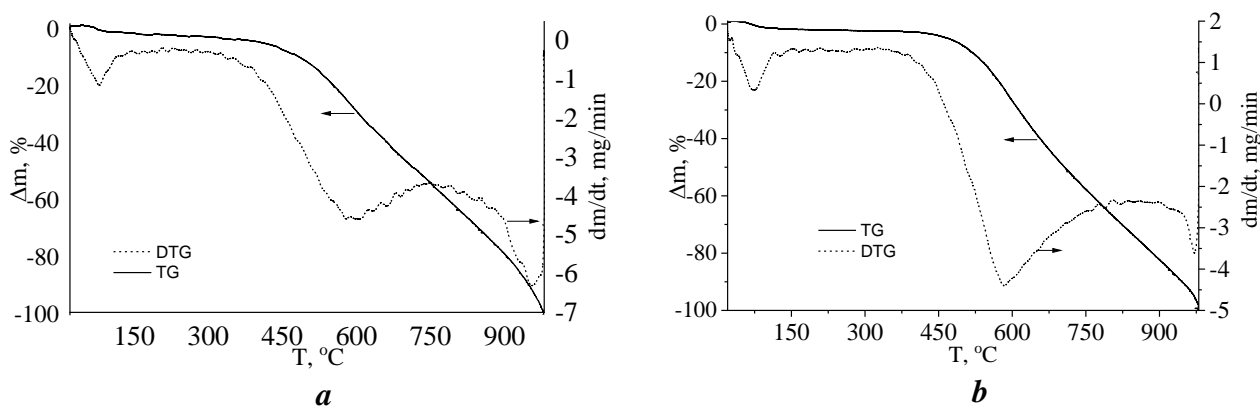


Fig. 3.3. Curbele DTG și TG pentru mostrele de cărbuni activi (a) CAN și (b) CAN-Cl

Mostrele de cărbuni activi utilizați la *impregnarea cu ioni de mangan și cupru* sunt foarte diferite, în ceea ce privește chimia suprafeței și conținutul de cenușă. Proba din seria E are un conținut mai ridicat de cenușă datorită compușilor de calciu, magneziu și fier, și are un pH bazic la suprafață de 9,5 (Tabelul 3.3). Proba din seria C are numai urme de cenușă (0,29%, Tabelul 3.3) și o suprafață acidă de pH 4,0 [236].

Tabelul 3.3. Umiditatea, conținutul cenușii și componentele ei în probele inițiale de cărbune activ

<i>Mostra</i>	<i>U, %</i>	<i>A, %</i>	<i>Componentele cenușii, %</i>							
			<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MnO₂</i>	<i>CuO</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>NiO</i>	<i>ZnO</i>
<i>E</i>	4,09	7,24	3,34	0,85	0,490	0,016	0,002	0,001	0,001	0,001
<i>C</i>	10,72	0,29	-	-	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	-

Ținând cont de comportamentul termic (determinat prin analiza termogravimetrică, Figurile A3.1 și A3.2) al probelor de cărbune activ, în continuare, pentru tratarea termică a probelor impregnate au fost selectate temperaturile 300, 450 și 600°C. După tratarea termică, probele obținute au fost spălate. Mostrele din seria E, tratate termic au fost obținute cu un randament de 50-60% și cantitatea de mangan impregnat de 1,44-1,65%, în funcție de metoda aplicată (Tabelul 3.4). Probele din seria C au fost obținute cu un randament mai mare (92-98%), dar cu cantități mici de mangan impregnat și fără ioni de clor (Tabelul 3.4).

În Tabelele 3.5 și 3.6 sunt prezentate caracteristicile fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici modificați cu ioni de cupru și mangan, obținuți printr-o metodă modificată, în care pH-ul este ajustat cu o soluție de carbonat. Prin această metodă mostrele se obțin cu un randament mare de cca. 70-90%, pentru probele impregnate cu mangan. Pentru seria mostrelor impregnate cu mangan, densitatea în stare tasată nu diferă foarte mult ca valoare (*E-3-Mn-s* 0,48; *E-3-Mn-n* 0,46; *C-3-Mn-s* 0,40; *C-3-Mn-n* 0,41 g/cm³) (Tabelul 3.5) [171].

Tabelul 3.4. Caracteristicile fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici impregnați cu mangan

<i>Mostra</i>	<i>Descrierea mostrei</i>	<i>U, %</i>	<i>A, %</i>	<i>Mn, %</i>	<i>η, %</i>
<i>E-Mn-300</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de mangan(II), urmat cu tratarea la 300°C.	8,65	7,08	1,65	56,33
<i>E-3H-Mn-300</i>	Obținut prin impregnare cu soluția acidulată de clorura de mangan(II), tratat termic la 300°C.	7,00	4,57	1,44	56,00
<i>C-Mn-300</i>	Obținut prin impregnare cu soluția acidulată de clorura de mangan(II), tratat termic la 300°C.	5,86	0,81	0,51	96,40
<i>C-3Ac-Mn-300</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de acetat de mangan(II), urmat cu tratarea la 300°C.	5,65	0,54	0,22	97,20

Tabelul 3.5. Caracteristicile fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici impregnați cu mangan

<i>Mostra</i>	<i>Descrierea mostrei</i>	<i>U, %</i>	<i>A, %</i>	<i>Mn, %</i>	<i>η, %</i>
<i>E-3-Mn-s</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de mangan(II), surplusul spălat și urmat cu tratarea la 250°C.	2,04	9,42	1,85	93,39
<i>E-3-Mn-n</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de mangan(II), surplusul nespălat și tratat la 250°C.	1,51	9,47	2,01	76,99
<i>C-3-Mn-s</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de mangan(II), surplusul spălat și urmat cu tratarea la 250°C.	2,90	2,35	0,44	89,92
<i>C-3-Mn-n</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de mangan(II), surplusul nespălat și tratat la 250°C.	2,92	2,61	0,40	73,72

Din seria probelor de adsorbanti carbonici impregnați cu cupru, densitatea în stare tasată descrește în următoarea ordine: *E-2-Cu-n* 0,62; *E-2-Cu-S* 0,54; *C-1-Cu-n* 0,52; *E-1-Cu-s* 0,51; *E-1-Cu-s* 0,49; *C-1-Cu-s* 0,42 g/cm³ (Tabelul 3.6).

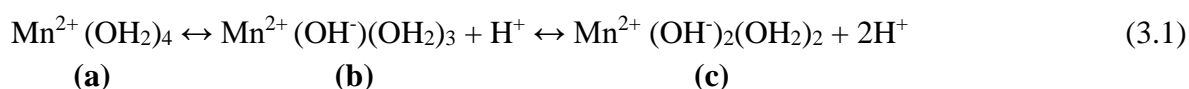
Tabelul 3.6. Caracteristicile fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici impregnați cu oxizi de cupru

<i>Mostra</i>	<i>Descrierea mostrei</i>	<i>U, %</i>	<i>A, %</i>	<i>Cu, %</i>	<i>η, %</i>
<i>E-1-Cu-s</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de cupru(II), surplusul spălat și urmat cu tratarea la 250°C.	3,90	11,33	7,45	92,34
<i>E-1-Cu-n</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de cupru(II), surplusul nespălat și urmat cu tratarea la 250°C.	2,72	11,43	6,11	73,92
<i>E-2-Cu-s</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de cupru(II), surplusul spălat și urmat cu tratarea la 250°C.	16,00	14,48	8,65	10,64
<i>E-2-Cu-n</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de cupru(II), surplusul nespălat și urmat cu tratarea la 250°C.	3,14	21,99	14,9	20,43
<i>C-1-Cu-s</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de cupru(II), surplusul spălat și urmat cu tratarea la 250°C.	6,22	1,60	0,66	53,85
<i>C-1-Cu-n</i>	Obținut prin impregnare cu soluția de clorura de cupru(II), surplusul nespălat și urmat cu tratarea la 250°C.	4,35	6,22	1,68	20,22

Deși, era de așteptat prezența într-o cantitate mai mare a cuprului impregnat pe cărbunele activ cu suprafața acidă, acest lucru nu s-a confirmat. Cantitatea impregnată pe suprafața bazică este mai mare de cca. 4-10 ori decât cantitatea de cupru impregnată pe suprafața acidă. În același timp cuprul se impregnează/reține mai bine decât manganul. Se poate presupune că acest lucru se întâmplă datorită formării oligomerilor de oxizi hidrați de cupru, lucru care urmează să fie studiat pe viitor.

Asupra compoziției chimice și de fază a catalizatorilor influențează o multitudine de factori precum natura precursorului, natura sării impregnate, mediul de formare a oxizilor hidratați, temperatura de tratare termică.

Pentru diferite săruri în soluție există un echilibru între ioni. În cazul soluției acide de nitrat de mangan există următorul echilibru între ionii complecși solvatați de mangan [237]:



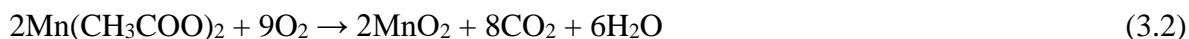
(a)

(b)

(c)

În această soluție, în special centrii bazici de pe suprafața cărbunelui activ cu suprafața bazică vor fi protonați. Ulterior, are loc un proces de schimb ionic între acești centri protonați și complecșii manganului b și c (reacția 3.1).

În cazul folosirii acetatului de mangan, în timpul uscării în aer și procesului oxidativ de tratare la 600°C se formează oxid de mangan(IV) (reacția 3.2):



Prin metoda modificării adsorbanților carbonici cu oxizi de metale (Capitolul 2) se pot obține adsorbanți carbonici impregnați cu diferiți oxizi MnO, MnO₄, Mn₂O₃, MnOOH. Conform datelor din literatură la descompunerea termică a carbonaților de mangan și cupru se obțin doar oxizii bivalenți oxid de mangan(II) și oxid de cupru(II) [236, 238].

Rezultatele obținute în cadrul seriei de cărbuni activi cu suprafața “acidă” sau “bazică”, denotă faptul că, compozitele de carbon au o textură supermicroporoasă și respectiv, mezoporoasă destul de uniformă, confirmată prin metoda de adsorbție a gazelor. Cu toate că nu a fost efectuată analiza detaliată a mecanismului de depunere a fazei active de oxid de mangan pe suprafața cărbunelui activ, se poate considera demonstrat că diferențele microstructurii și cele din spectrele EDX ale probelor sunt legate de particularitățile de impregnare a probelor cu porozitate diferită și de natura diferită a suprafeței.

Caracterizarea amplă prin metoda SEM-EDX (Figurile 3.4-3.6) relevă diferențe semnificative în compoziția și microstructura probelor compozite în dependență de natura suprafeței. Mărirea adsorbției cationilor de mangan(II) odată cu creșterea “bazicității” probelor, contribuie la formarea fazelor de mangan. Pentru probele din seria E-3 este caracteristică formarea aglomerărilor din particule individuale de formă sferică cu un conținut relativ mărit de mangan, cantitatea aglomerărilor crește în structura suprafeței odată cu mărirea temperaturii (Figura 3.4 a). Schimbarea compoziției soluției de modificare (Seria E-3H) micșorează conținutul manganului la suprafața particulelor și face dificilă identificarea fazelor care conțin mangan (Figura 3.4 b) [239].

Prin metoda difracției cu raze X pe pulberi, în compozita cărbunelui activ se identifică grafitul, într-o cantitate cu partea de masă de 16-43%. Odată cu creșterea temperaturii de tratare termică de la 300 până la 600°C conținutul de grafit se reduce de la 34 până la 16 și partea de masă de la 43 până la 32% în probele din seriile E-3 și E-3H. În probele seriilor E-3, în afară de grafit și de oxid de mangan, se determină calciul (calcitul), conținutul căruia crește odată cu creșterea temperaturii, cu partea de masă de la 35 până la 63% (Figura 3.7 a-c) [240, 241].

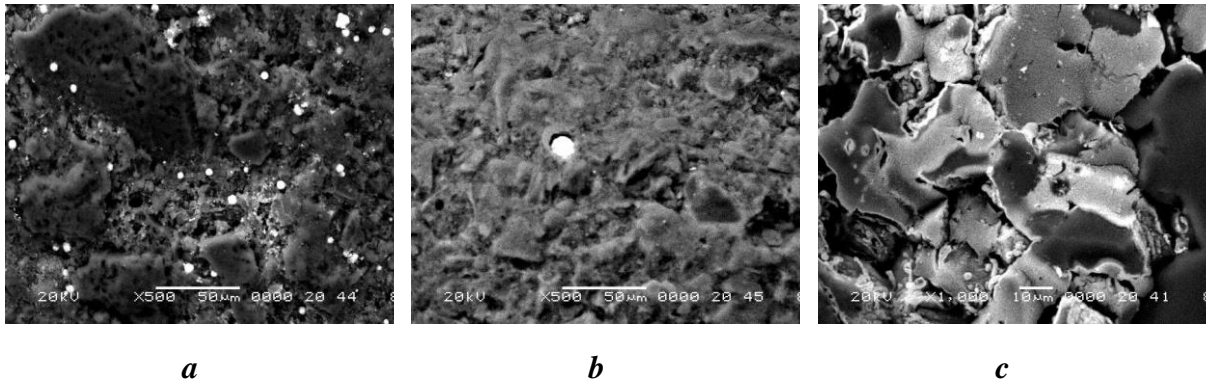


Fig. 3.4. Structura morfologică a adsorbanților carbonici modificați cu oxizi de mangan: (a) E-3-600; (b) E-3H-600; (c) C-3H-600 [239]

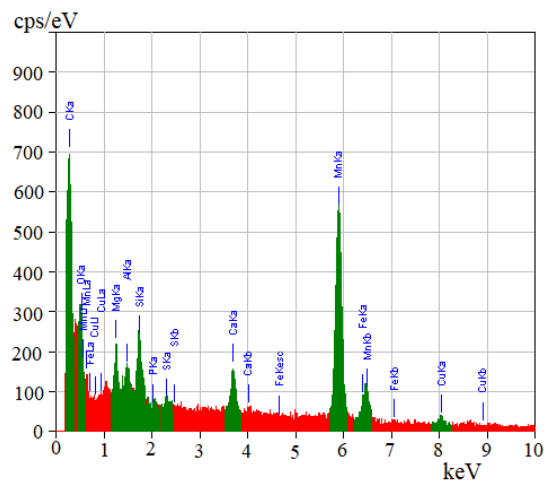
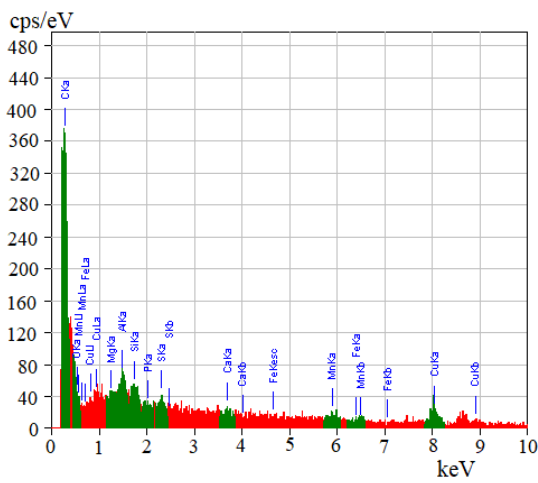


Fig. 3.5. Analiza elementelor pentru proba de cărbune activ (a) inițial E, cu suprafața bazică și (b) modificat cu oxizi de mangan E-3H-Mn-450

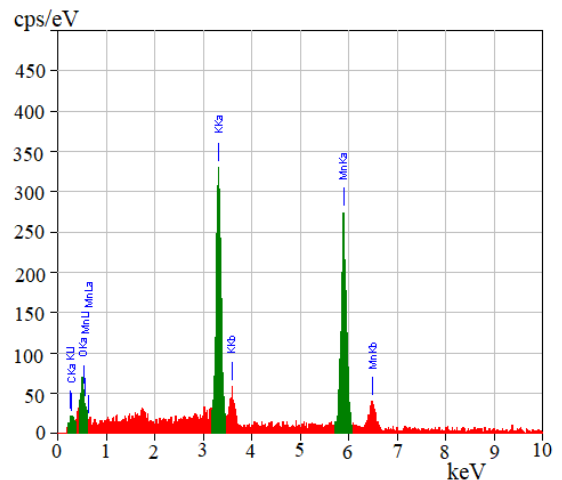
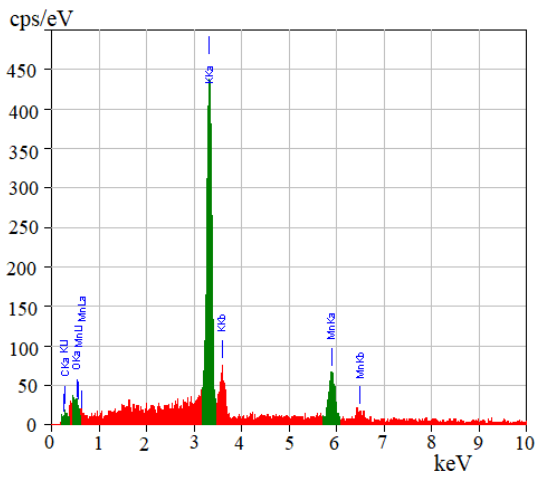


Fig. 3.6. Analiza elementelor pentru proba de cărbune activ (a) inițial C, cu suprafața acidă și (b) modificat cu oxizi de mangan C-3H-Mn-450

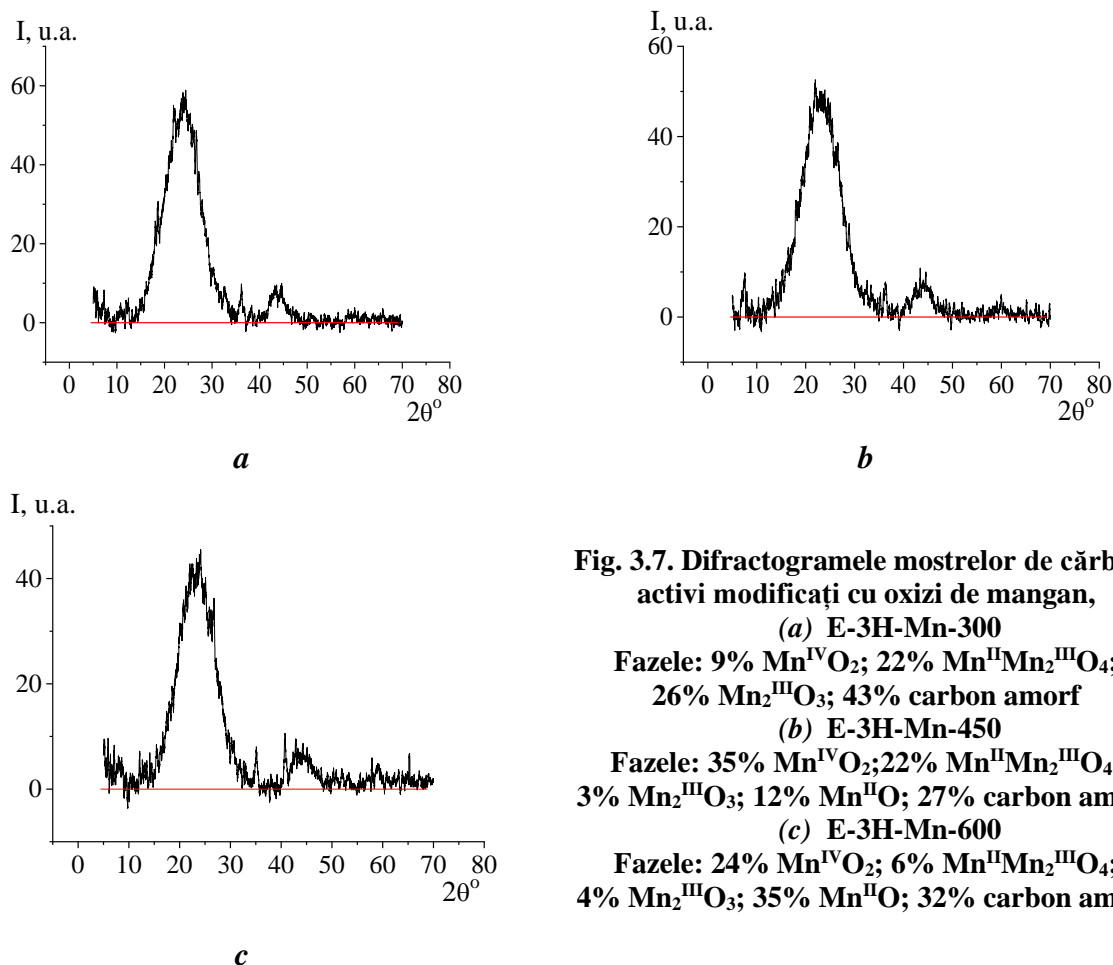


Fig. 3.7. Difractogramele mostrelor de cărbuni activi modificați cu oxizi de mangan,
(a) E-3H-Mn-300
Fazele: 9% Mn^{IV}O₂; 22% Mn^{II}Mn₂^{III}O₄;
26% Mn₂^{III}O₃; 43% carbon amorf
(b) E-3H-Mn-450
Fazele: 35% Mn^{IV}O₂; 22% Mn^{II}Mn₂^{III}O₄;
3% Mn₂^{III}O₃; 12% Mn^{II}O; 27% carbon amorf
(c) E-3H-Mn-600
Fazele: 24% Mn^{IV}O₂; 6% Mn^{II}Mn₂^{III}O₄;
4% Mn₂^{III}O₃; 35% Mn^{II}O; 32% carbon amorf

Prin metoda difracției cu raze X pe pulberi a fost demonstrat că, compozitele obținute conțin mangan în diferite concentrații și legături oxidice. Oxizii de mangan în probele din seria E-3 și E-3H sunt reprezentați în general de Mn⁴⁺O₂, Mn²⁺Mn₂³⁺O₄, MnO, Mn₂O₃ și patridjeit. În probele 6-8 din seria E-3, la 300°C se determină 26% de Mn⁴⁺O₂ și 6% de Mn²⁺Mn₂³⁺O₄, la 450°C – 8% de Mn⁴⁺O₂ și 15% de Mn²⁺Mn₂³⁺O₄. În probele 9-11 din seria E-3H la 300°C se determină 9% de Mn⁴⁺O₂ și 22% de Mn²⁺Mn₂³⁺O₄ și, la 450°C – 35% de Mn⁴⁺O₂, 22% de Mn²⁺Mn₂³⁺O₄ și 3% de Mn₂O₃, la 600°C - 24% de Mn⁴⁺O₂, 35% de Mn²⁺Mn₂³⁺O₄, 6% de Mn₂O₃ și 4% patridjeit.

Probele inițiale, precum și cele modificate prin impregnare cu săruri de mangan au fost supuse analizei termice în vederea selectării temperaturilor de tratare. Moștra inițială E este destul de stabilă până la cca. 450°C; la temperaturi mai mari de 450°C cărbunele activ arde (Figura 3.8 a). Curbele TGA ale probelor modificate (E, C) arată o pierdere inițială în greutate de cca. 10-14% la 100°C, ceea ce este legat de termo-desorbția apei adsorbită fizic. Pentru seria de probe E, impregnarea cu săruri de mangan duce la descompunerea suportului carbonic. Pentru temperaturi mai mari de 325°C curbele TGA arată o scădere drastică a masei acestor probe (Figura 3.8 a).

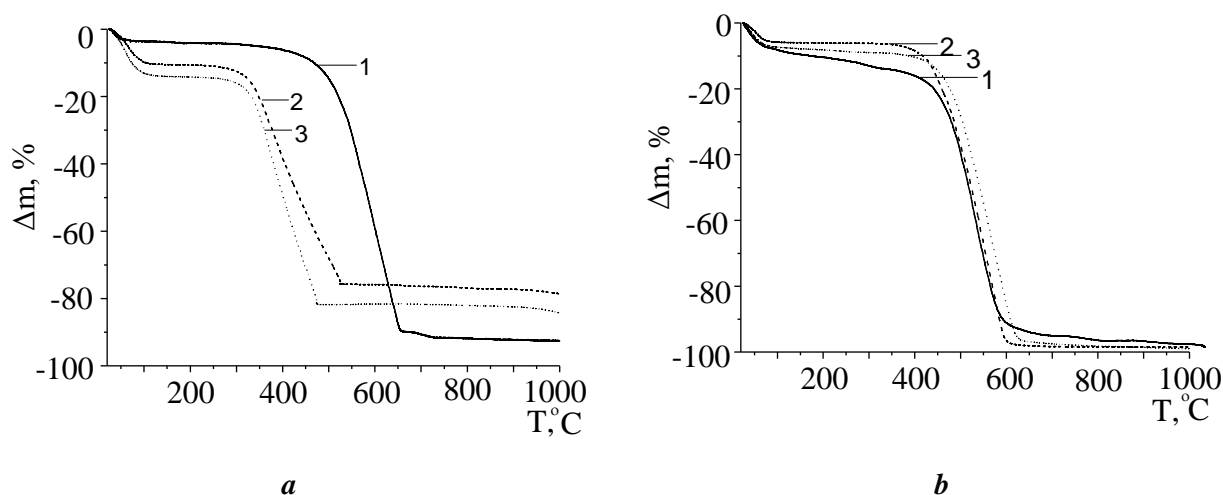


Fig. 3.8. Curbele TGA înregistrate în aer pentru proba inițială (a) E (1) și cele modificate E-Mn-300 (2), E-3H-Mn-300 (3) și (b) C (1) și cele modificate C-Mn-300 (2), C-3Ac-Mn-300 (3)

Curbele TGA înregistrate pentru probele din seria C sunt prezentate în Figura 3.8 b. Toate probele prezintă în general un comportament termic asemănător: pierderi în greutate de cca. 7-15% în jurul temperaturii de 100°C, cel mai probabil din cauza termo-desorbției apei adsorbite fizic; la temperatura mai mare de 450°C are loc arderea acestora.

Pentru probele de cărbune activ oxidat caracteristicile generale sunt prezentate în Tabelele 3.7 și 3.8. Cărbunele activ inițial obținut din coji de nuci (CA-N) conține cca. 3% cenușă, însă după oxidare cu acid azotic/uree (CA-Nox-u) valoarea acesteia scade la cca. 1%. Pentru proba de cărbune activ inițial obținut din lemn de măr (CA-M) se observă aceeași tendință, valoarea cenușii scade de la 1% la 0,87% pentru proba de cărbune activ oxidat cu amestec de acid azotic/uree (CA-Mox-u) și la 0,56% pentru proba de cărbune activ oxidat cu acid azotic concentrat (CA-Mox). Un comportament similar este descris și în literatură [242].

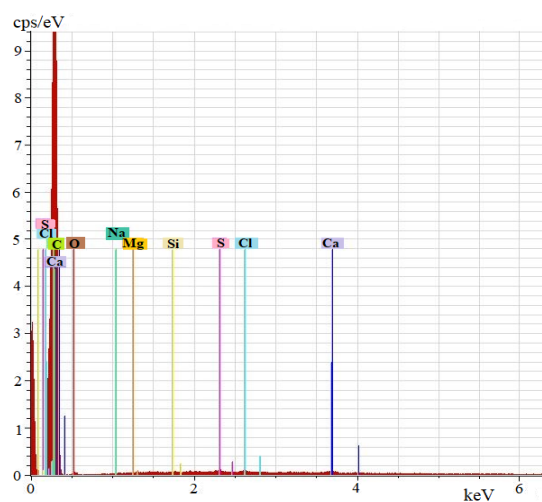
Conținutul de metale în cărbunii activi inițiali și oxidați sunt prezentate în Tabelul 3.8 și Figurile 3.9 și 3.10. Se observă că, după procesul de oxidare mai rămân câteva urme de metale, dar practic se spală toți compușii solubili magneziului, calciului, sodiului și fierului.

Tabelul 3.7. Descrierea și caracteristicile fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici

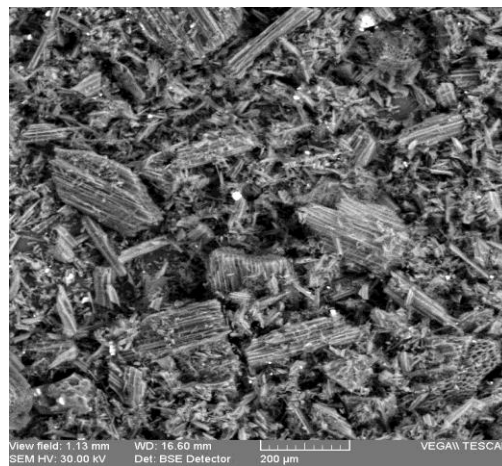
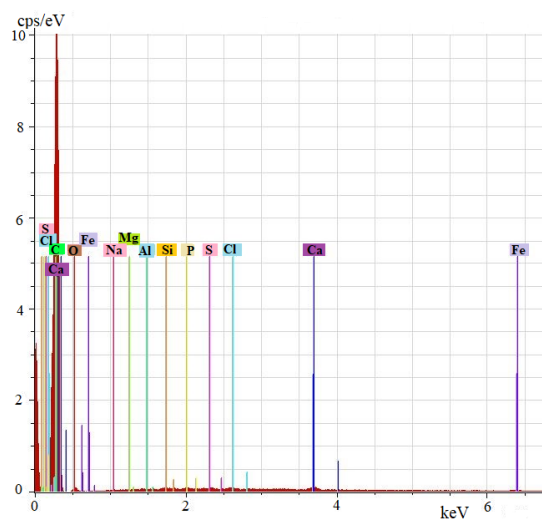
<i>Mostra</i>	<i>Descrierea mostrei</i>	<i>U, %</i>	<i>A, %</i>	<i>D, g/cm³</i>
<i>CA-N</i>	Cărbune activ obținut din coji de nuci	<13,11>±0,44	<2,94>±0,23	<0,268>±0,001
<i>CA-M</i>	Cărbune activ obținut din lemn de măr	<8,65>±0,03	<1,06>±0,04	<0,232>±0,001
<i>CA-Nox-u</i>	Oxidat cu amestec de acid azotic/uree	<14,76>±0,23	<0,95>±0,06	<0,272>±0,001
<i>CA-Mox-u</i>	Oxidat cu amestec de acid azotic/uree	<15,49>±0,41	<0,87>±0,12	<0,273>±0,001
<i>CA-Mox</i>	Oxidat cu acid azotic concentrat	<5,26>±0,40	<0,56>±0,11	<0,268>±0,001

Tabelul 3.8. Conținutul de metale (%) în probele de cărbuni activi, recalculat la oxizi

<i>Mostra</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MnO₂</i>	<i>CuO</i>	<i>ZnO</i>
<i>CA-N</i>	0,071	0,433	2,426	0,104	0,285	0,051	0,002	0,061
<i>CA-M</i>	0,067	0,237	2,102	0,079	0,060	0,034	0,002	0,002
<i>CA-Nox-u</i>	0,035	0,018	0,007	0,022	0,065	0,009	0,002	0,002
<i>CA-Mox-u</i>	0,032	0,034	0,038	0,178	0,013	0,009	0,001	0,001
<i>CA-Mox</i>	0,022	0,024	0,044	0,052	0,028	0,004	0,001	0,006

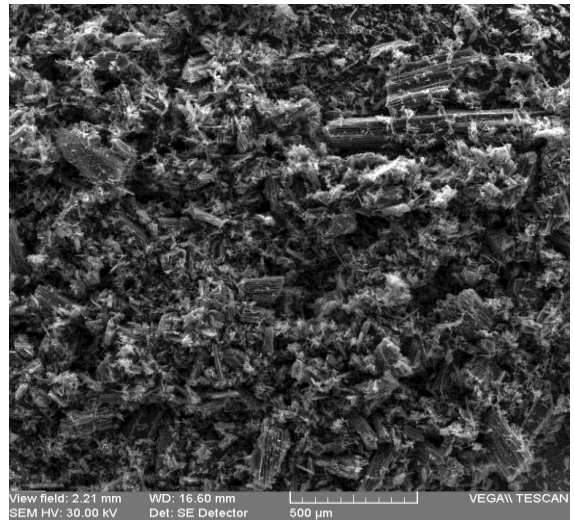
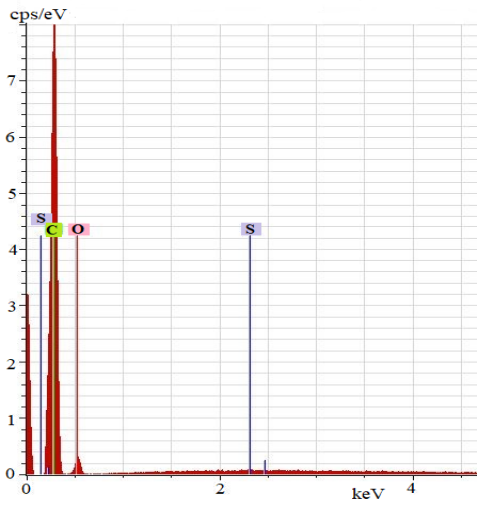


a

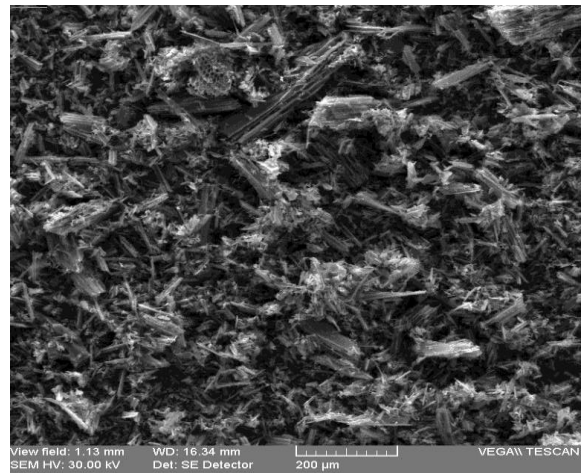
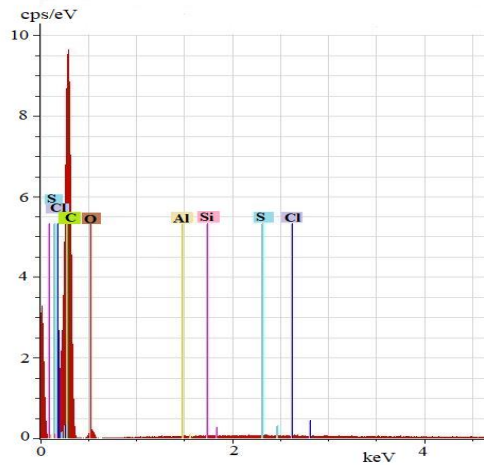


b

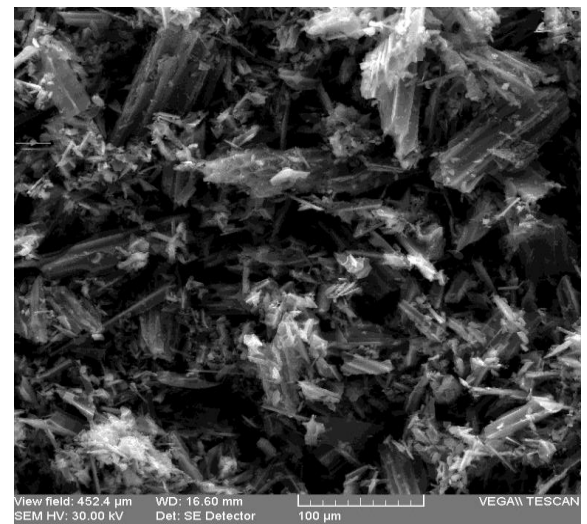
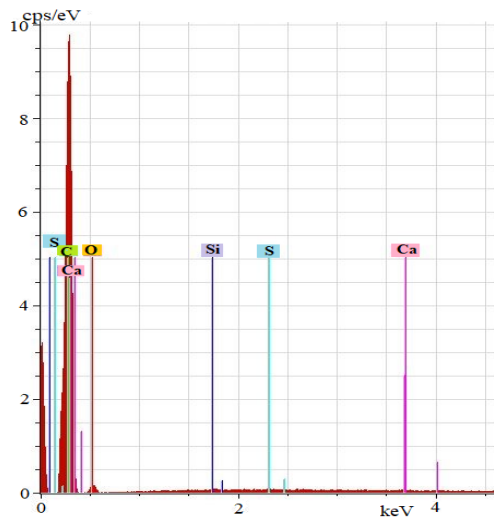
Fig. 3.9. Analiza elementelor și morfologia granulelor de cărbune activ (a) CA-N și (b) CA-M prin metoda SEM-EDX



a



b



c

Fig. 3.10. Analiza elementelor și morfologia granulelor de cărbune activ (a) CA-Nox-u, (b) CA-Mox-u și (c) CA-Mox prin metoda SEM-EDX

3.2. Caracteristicile structurii poroase ale adsorbantilor carbonici

Parametrii de structură ai adsorbantilor carbonici au fost determinați din izotermele de sorbție-desorbție a azotului utilizând aparatul Autosorb din cadrul Institutului de Chimie (Figura 3.11 a-b). După modificarea cu ioni de clor a mostrei CAN crește suprafața specifică (S_{BET}) cu cca. 28 m^2/g , volumul total (V_{total}) cu 0,015 cm^3/g și volumul microporilor (V_{micro}) cu 0,011 cm^3/g (Tabelul 3.9). Însă raza microporilor nu suferă modificări esențiale, după cum se observă din Figurile 3.17 și 3.18 [155].

Tabelul 3.9. Parametrii de structură ai cărbunilor activi determinați din izotermele de adsorbție a azotului [155]

<i>Mostra</i>	S_{BET} , m^2/g	V_{total} , cm^3/g	V_{micro} , cm^3/g	E_{micro} , kJ/mol
<i>CAN-Cl</i>	608	0,318	0,203	24,7
<i>CAN</i>	580	0,303	0,192	24,3

S_{BET} – suprafața specifică determinată din ecuația Brunauer-Emmet-Teller;

V_{total} – volumul total al porilor;

V_{micro} – volumul microporilor;

E_{micro} – energia de adsorbție a azotului în micropori.

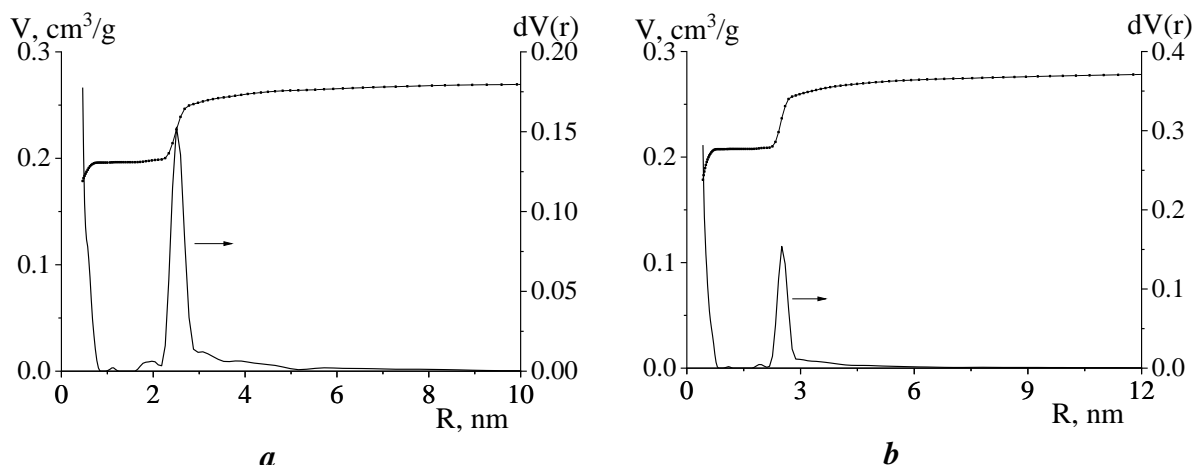


Fig. 3.11. Curba de repartiție a porilor pe dimensiuni (metoda NDLFT) pentru cărbunii activi (a) CAN și (b) CAN-Cl [155]

Referitor la mostrele de adsorbantii carbonici modificați cu oxizi de mangan, forma caracteristică a izotermelor de sorbție cu concavitătea în partea inițială spre axa p/p_0 și limitată de absorbție la $p/p_0 \rightarrow 1$ poate fi atribuită izotermelor de tipul I, demonstrând prezența adsorbantilor microporoși (Figurile A4.1 – A4.3). Cu toate acestea, prezența histerezei H4, sub o formă ușor evidențiată de condensarea capilară, dovedește prezența mezopozilor în mostre, și anume a mezopozilor de tip crăpătură. Comun pentru izotermele de adsorbție a azotului, pentru mostrele din seriile de adsorbantii carbonici cu suprafață acidă (seria C) și bazică (seria E) este caracterul lor hibrid mixt (I + IV) cu schimbarea mecanismului de adsorbție de la umplerea micropozilor în volum până la formarea straturilor de adsorbție pe suprafața supermicro- și mezopozilor. La analiza

izotermelor de adsorbție a acestor adsorbanti carbonici, pentru diferențierea microporilor de mezopori a fost utilizată *t-metoda* [171]. Datele din Tabelul 3.10 prezintă cum se schimbă proprietățile structurii poroase a adsorbantilor carbonici, impregnați cu clorură de mangan(II), în funcție de natura suprafeței probei inițiale și de temperatura tratării termice. Astfel, tratarea cărbunelui activ cu suprafața inițială acidă (seria C-3H), cu clorură de mangan(II) și cu hidroxid de amoniu, pe de o parte conduce la micșorarea unor caracteristici, cum ar fi aria suprafeței S_{BET} , suprafața exterioară și suprafața mezoporiilor, dar pe de altă parte - reduce valorile volumului total de pori V_{total} . În același timp, crește ușor valoarea volumului microporiilor (V_{micro}) și suprafața specifică a microporiilor S_{micro} , calculată prin *t-metoda*. Această tendință se păstrează cu mărirea temperaturii pentru tratarea cărbunelui activ până la 450°C [165, 171].

Spre deosebire de mostrele cu suprafața bazică, în curbele izotermelor probelor cu suprafața acidă se găsește o histereză extinsă la presiuni relativ scăzute. Neînchiderea bulei histerezice în domeniul valorilor scăzute $p/p_0 < 0,42$ este legată de adsorbția ireversibilă a moleculelor de azot în ultramicropori cu lățimea de cel puțin două diametre moleculare de adsorbat (Figura 3.12 și Figurile A4.1 – A4.5) [171]. Pentru mostrele cu suprafața bazică (seria E), rezultatele obținute relevă că în dependență de condițiile de tratare termică, prezintă o creștere a suprafeței după tratarea termică (S_{BET}) cu cca. 13-26%, și o creștere semnificativă a volumului mezoporiilor (de 2 ori) în comparație cu mostra inițială (Tabelul 3.10). Acest efect poate fi explicat printr-o activare suplimentară la 300°C, datorită sărurilor de impregnare. Mostrele modificate, obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața acidă (seria C) sunt mai stabile la tratarea termică. Micșorarea nesemnificativă a suprafeței (S_{BET}) (cu 5-10%) este în bună concordanță cu randamentul de obținere a mostrelor (Tabelele 3.5 și 3.6) [240].

Tabelul 3.10. Parametrii de structură ai adsorbantilor carbonici modificați cu oxizi de mangan [171]

<i>Nr. ord.</i>	<i>Mostra</i>	<i>Metoda</i>	S_{BET} , <i>m</i> ² / <i>g</i>	V_{total} , <i>cm</i> ³ / <i>g</i>	V_{meso} , <i>cm</i> ³ / <i>g</i>	V_{micro} , <i>cm</i> ³ / <i>g</i>	<i>D</i> , <i>nm</i>
<i>Mostrele obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața acidă</i>							
1	C	inițial	1208	0,808	0,737	0,071	2,7
2	C-3H-Mn-300	MnCl ₂ /NH ₄ OH	1064	0,683	0,580	0,103	2,6
3	C-3H-Mn-450	MnCl ₂ /NH ₄ OH	1155	0,736	0,626	0,110	2,6
4	C-3H-Mn-600	MnCl ₂ /NH ₄ OH	1138	0,756	0,658	0,098	2,7
<i>Mostrele obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața bazică</i>							
5	E	inițial	878	0,487	0,205	0,282	2,2
6	E-3-Mn-300	MnCl ₂ /NaOH	994	0,607	0,392	0,215	2,4
7	E-3-Mn-450	MnCl ₂ /NaOH	816	0,476	0,203	0,273	2,3
8	E-3-Mn-600	MnCl ₂ /NaOH	942	0,520	0,222	0,298	2,2
9	E-3H-Mn-300	MnCl ₂ +H ⁺ /NaOH	1105	0,658	0,404	0,254	2,4
10	E-3H-Mn-450	MnCl ₂ +H ⁺ /NaOH	920	0,506	0,204	0,302	2,2
11	E-3H-Mn-600	MnCl ₂ +H ⁺ /NaOH	954	0,520	0,218	0,302	2,2

Distribuirea volumului mezopozilor prin metoda BJH demonstrează existența omogenă a mezopozilor cu lățime predominantă de 4 nm în textura probelor din seria E (Figura 3.12; Figura A4.5). Deși distribuția uniformă a mezopozilor la trecerea de la proba inițială E la proba E-3H-Mn-300 se reduce ușor, textura bine organizată după impregnare urmată de tratarea termică la 300°C, în general, se menține (Figura A4.5). În ceea ce privește probele din seria C, curbele de distribuție prin metoda BJH sunt evident înclinate spre micropori, pori cu dimensiunea de 2 nm, iar omogenitatea texturii în timpul impregnării crește ușor (Figura A4.4). Uniformitatea distribuției mezopozilor după impregnare, în general, se menține și nu depinde de natura suprafeței cărbunilor - acidă sau bazică [171].

Este cunoscut faptul că, în majoritatea cărbunilor activi lipsesc supermicroporii, cu excepția cărbunilor cu suprafață acidă, în mod analog cu cei foarte activați [243]. Este probabil că, trăsăturile caracteristice a adsorbanților din seria C se datorează prezenței micropozilor de tranziție, între micropori și mezopori (Figura A4.1 și Figura A4.4). Specificitatea chimică a probelor din seria C constă în interacțiunea cărbunelui activ cu soluția de impregnare, urmată de creșterea energiei interacțiunii de adsorbție în pori [243, 244]. Posibil, în mare măsură acest efect este datorat adsorbției ionilor de mangan(II) de către adsorbantul carbonic cu suprafață acidă care se presupune că, nu poate să adsoarbă cationii de mangan și astfel, acționează predominant în calitate de adsorbant a anionilor [245]. Structura și compoziția elementală a probelor din seria C-3H-Mn, studiate cu microscopia electronică cu baleiaj, confirmă interacțiunea cărbunelui activ cu soluția de impregnare (Figura A4.5) [239].

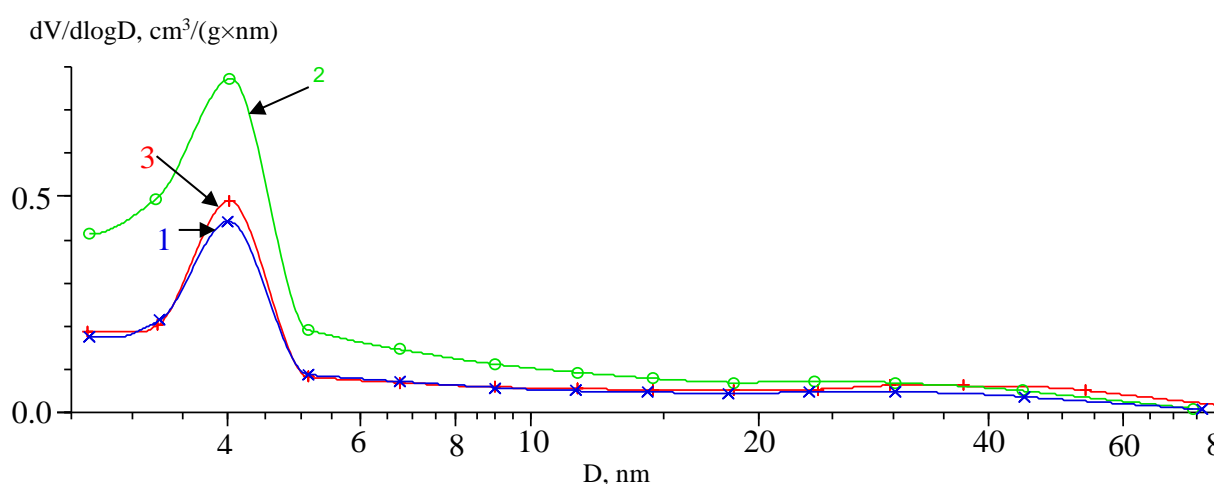


Fig. 3.12. Curbele de distribuție a mezopozilor în funcție de dimensiune (metoda BJH): pentru mostra de cărbune activ cu suprafața bazică E (1) și a mostrelor modificate cu oxizi de mangan E-3-Mn-300 (2), E-3-Mn-600 (3) [171]

Conform datelor din literatură, după procesul de oxidare se micșorează suprafața totală după BET (S_{BET}) și volumul sorbtiv (V_{total}), ceea ce uneori se explică prin formarea grupelor funcționale în pori și blocarea porilor [10, 91].

Caracteristicile structurii poroase ale mostrelor de cărbune activ (CA-M; CA-N; CA-Mox; CA-Mox-u și CA-Nox-u) determinate din izotermele de sorbție-desorbție a azotului sunt prezentate în Tabelul 3.11 și Figura 3.13 a-b și în Figurile A4.6 – A4.8. Rezultatele relevă că după procesul de oxidare are loc micșorarea valorilor suprafeței (S_{BET}) adsorbanților carbonici, volumului total (V_{total}), volumului microporilor (V_{micro}) și volumului mezoporilor (V_{mezo}) atât pentru cărbunii activi obținuți din coji de nuci (CA-N), cât și pentru cărbunii activi obținuți din lemn de măr (CA-M) (Tabelul 3.11) [246, 247].

Tabelul 3.11. Parametrii de structură ai cărbunilor activi determinați din izotermele de adsorbție a azotului

<i>Mostra</i>	S_{BET} , m^2/g	V_{total} , cm^3/g	V_{micro} , cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g
CA-M	812	0,540	0,240	0,300
CA-N	782	0,505	0,235	0,270
CA-Mox	670	0,361	0,225	0,136
CA-Mox-u	719	0,416	0,233	0,183
CA-Nox-u	696	0,411	0,230	0,181

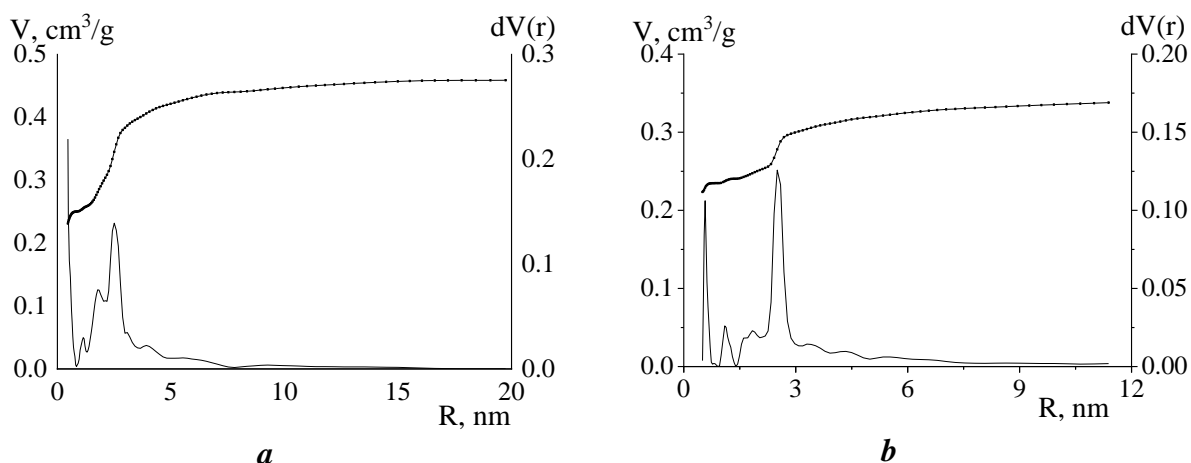


Fig. 3.13. Curba de repartiție a porilor pe dimensiuni (metoda NDLFT) pentru cărbunii activi (a) CA-M și (b) CA-Nox-u

3.3. Caracterizarea chimiei suprafeței cărbunilor activi

Spectroscopia în domeniul infraroșu (IR). Pentru detalierea grupărilor funcționale pe suprafața cărbunilor activi CAN și CAN-Cl a fost folosită metoda spectroscopiei în domeniul infraroșu (FTIR) (Figura A5.1). Spectrele ambelor mostre de cărbune activ CAN (inițial) și CAN-Cl (modificat) sunt foarte asemănătoare și, în general prezintă benzi de absorbție caracteristice pentru cărbunii activi (Figura A5.1). În spectrele IR ale cărbunilor activi se găsesc benzi caracteristice atât scheletului cărbunelui (structurilor aromatice și alifatic) cât și grupărilor funcționale ce conțin oxigen. Deseori, benzile de absorbție se suprapun și devine dificilă atribuirea unei grupări sau alteia.

Structurile aromatice și alifatic din cărbunii activi sunt determinate în spectrul IR prin câteva benzi caracteristice. În domeniul $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ sunt prezente benzile de intensitate mică, atribuite legăturii C-H din totalitatea grupărilor alifatic CH, CH₂ și CH₃ [248]. Doar în spectrul cărbunelui activ inițial (CAN), până la modificare, se găsesc absorbții în acest domeniu. Pentru ambii cărbuni activi (CAN și CAN-Cl) se găsește o bandă largă de absorbții suprapuse, în intervalul $1660-1450\text{ cm}^{-1}$ cu umeri la cca. 1560 și 1450 cm^{-1} care se datorează frecvenței vibrației C=C caracteristice scheletului cărbunelui activ și legării inelelor aromatice cu duble legături C=C sau C=O, dar și vibrațiilor de flexiune a grupelor CH₂ și CH₃ în structuri aromatice (Tabelul 3.12) [249]. Banda largă de la $1000-1300\text{ cm}^{-1}$, prezentă în spectrele ambilor cărbuni activi poate fi atribuită vibrațiilor C-OH din alcooli, fenoli și acizi; vibrațiilor legăturilor simple C-O din eteri, esteri și lactone; cât și vibrațiilor de flexiune a legăturii O-H din fenol (Figura A5.1, Tabelul 3.12) [138, 181, 250]. În spectrul IR al mostrei de cărbune activ modificat cu clor (CAN-Cl) nu au fost identificate benzi pentru confirmarea prezenței clorului (Tabelul 3.12, Figura A5.1). Însă, compuşii clorurați ar putea fi confirmați prin prezența benzei la 733 cm^{-1} , atribuită legăturii C-Cl [251, 252].

Metoda spectrală în domeniul IR, utilizată pentru caracterizarea cărbunelui activ modificat cu clor, nu a dat rezultate satisfăcătoare, prezența clorului pe suprafața adsorbanților nu a fost confirmată. În continuare se propune lărgirea spectrului de metode utilizate pentru caracterizarea suprafeței cărbunilor activi pentru a completa informația obținută și pentru o caracterizare mai amplă a suprafeței.

Absorbțiile identificate în spectrul IR a cărbunelui activ cu suprafața acidă C sunt prezentate în Tabelul 3.13. Benzile în domeniul $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ sunt dificil de interpretat deoarece prezintă o suprapunere de benzi largi. Acestea pot fi atribuite legăturii C-O din fenoli/eteri/esteri (1200 cm^{-1}). Peak-ul la 1211 cm^{-1} împreună cu două absorbții de intensitate mică (la 1371 și 1408 cm^{-1}) confirmă prezența grupelor fenolice pe suprafața cărbunelui activ CAN-7 [138, 181, 250].

Tabelul 3.12. Analiza spectrală în domeniul IR pentru cărbunii activi CAN și CAN-CI [249]

<i>Domeniul</i>	<i>Legătura</i>	<i>Atribuiri</i>	<i>Frecvența, cm⁻¹</i>	
			<i>CAN</i>	<i>CAN-CI</i>
3500-3200	vibrații de legătură în gruparea O-H, legătură de-H	alcooli, fenoli, acizi carboxilici	3411	3405
3000-2800	C-H (CH, CH ₂ , CH ₃)	alifatic	2970 2944 2865	-
1740-1720	legătura C=O	aldehide, cetone, acizi carboxilici	1721	1720
1660-1450	-C=C-, -C=O	vibrațiile inelelor în structuri aromatice extinse sau vibrațiilor de valență a componentei C=O în sisteme conjugate (dicetone, cetoesteri, cetoenoli)	1626 1563	1658 1564
	C-H	alchene, aromatice	1452	1455
1300-1000	vibrații C-OH legătură simplă C-O O-H	alcooli, fenoli, acizi eteri, ester, lactone fenol	bandă largă (1171)	bandă largă (1169)

Benzile în domeniul 1500-1600 cm⁻¹ au fost observate în spectrele cărbunilor activi de către mai mulți cercetători, dar nu au fost interpretate univoc. Benzile prezente în spectrul cărbunelui activ din seria C, la 1572 și 1580 cm⁻¹, pot fi atribuite inelelor aromatice (legăturile C=C din scheletul cărbunilor) cuplate cu grupări carbonil (C=O) puternic conjugate [138, 253, 254]. Absorbția la 1692 cm⁻¹ poate fi atribuită acizilor, iar la 1768 cm⁻¹ esterilor. Cele două benzi de intensitate mică, prezente în domeniul 2843-2909 cm⁻¹ sunt frecvent atribuite legăturii CH din grupe alifatic CH, CH₂ și CH₃ [248]. Banda largă în domeniul 3200-3600 cm⁻¹ cu peak-ul la 3429 este atribuită grupării OH din alcooli, fenoli și acizi carboxilici [195, 250, 254, 255].

Datele analizei spectrale în domeniul IR pentru mostrele de cărbuni activi modificate cu oxizi de mangan și cupru sunt prezentate în Tabelele 3.14 și A5.1. Majoritatea absorbțiilor identificate în spectrele acestor mostre sunt absorbții comune, caracteristice pentru cărbunii activi neoxidați.

Tabelul 3.13. Absorbțiile găsite în spectrul FTIR al cărbunelui activ inițial din seria C

<i>Mostra</i>	<i>Domenii de absorbție în spectru, cm⁻¹</i>						
	<i>550-900</i>	<i>1000-1250</i>	<i>1300-1500</i>	<i>1500-1600</i>	<i>1600-1770</i>	<i>2300-3000</i>	<i>3200-3600</i>
<i>C</i>	p. 595 u. 663 p. 752 p. 819 p. 876	u. 1103 p. 1211 u. 1243	u. 1336 u. 1371 p. 1408 p. 1435	u. 1572 p. 1580	u. 1692 u. 1768	p. 2343 p. 2728 u. 2843 p. 2909	p. 3429

u-umăr;
p-peak

Tabelul 3.14. Analiza spectrală în domeniul IR pentru mostrele de cărbune activ modificat cu oxizi de cupru și mangan, obținute în baza cărbunilor activi cu suprafața acidă

<i>Mostra</i>	<i>Domenii de absorbție în spectre, cm⁻¹</i>					
	<i>700-800</i>	<i>800-1000</i>	<i>1000-1300</i>	<i>1300-1500</i>	<i>1500-1600</i>	<i>1600-1750</i>
<i>C</i>	u. 753	u. 817 u. 873	p. 1176		p. 1567	u. 1692
<i>C-3H-Mn-300</i>	u. 753	u. 823 u. 875	p. 1175		p. 1566	u. 1692
<i>C-3H-Mn-450</i>	u. 753	u. 817 u. 874	p. 1171		p. 1567	u. 1693
<i>C-3H-Mn-600</i>	u. 752	u. 817 u. 873	p. 1168 u. 1243		p. 1571	u. 1698
<i>C-1-Cu-s</i>	u. 756	u. 833 u. 878	p. 1222	u. 1424	p. 1574	u. 1697
<i>C-3-Mn-s</i>	u. 756	u. 821 u. 833 u. 877	p. 1221	u. 1431	p. 1572	u. 1693

u-umăr;
p-peak

Pentru cărbunii activi inițiali și modificați prin oxidare cu acid azotic și amestec de acid azotic/uree se găsesc un spectru larg de benzi de absorbții (Figura A5.2). În spectrele FTIR pentru proba inițială CA-N se găsesc mai multe absorbții comparativ cu proba inițială CA-M. Pentru proba CA-M se observă un peak în domeniul 3423 cm⁻¹ care este atribuit grupării OH din alcoolii, fenoli și acizi carboxilici. Pentru ambele probe inițiale (CA-N și CA-M) sunt vizibile absorbții de la cca. 800 cm⁻¹ atribuite vibrației legăturii C-H în afara planului, iar până la 1730 cm⁻¹ atribuită vibrațiilor de legătură C=O din grupări carboxilice, cetone și aldehyde. Pentru proba oxidată cu acid azotic (CA-Mox) și amestec de acid azotic/uree (CA-Mox-u și CA-Nox-u) se observă aproximativ aceleași absorbții cuprinse între 868-3750 cm⁻¹ (Figura A5.2) [195, 250, 254, 255].

Descompunerea termică programată (Temperature programmed decomposition, TPD), implică descompunerea termică a probelor de cărbune activ și analiza gazelor eliminate cu ajutorul unui spectrometru de masă [256]. Principiul metodei spectrometriei de masă constă în devierea în câmp magnetic a ionilor obținuți prin fragmentarea moleculelor din proba de analizat prin bombardarea cu electroni. La baza analizei stă utilizarea raportului de masă/sarcină, spectrul obținut este utilizat pentru analize calitative și cantitative. Analiza dată oferă informații privind structura moleculară, masa moleculară, abundența ionilor și legăturile chimice prezente în proba analizată. Prin această metodă pot fi determinate atât grupele funcționale de pe suprafața cărbunilor activi cât și speciile adsorbite pe suprafață. Prin această metodă pot fi determinați acizii carboxilici, lactonele, anhidridele, grupele fenolice, grupele carbonilice și chinonele.

Spectrele de masă ale mostrelor de cărbune activ sunt prezentate în Figura 3.14 a-b. La temperaturi joase, sub 400°C, se descompun grupele funcționale cele mai instabile și se elimină

dioxid de carbon, ceea ce indică prezența grupelor funcționale carboxilice pe suprafața cărbunilor activi. Eliminarea oxidului de carbon(IV) la temperatura mai mare de 600°C indică prezența grupelor fenolice, carbonilice și a chinonelor [39, 183, 256-261].

Spectrele de masă din Figura 3.15 a-b prezintă eliminarea etanului și metanului din mostrele de cărbune activ CAN și CAN-Cl, ce indică asupra activării incomplete (parțiale) a cărbunelui activ [261]. Speciile evaluate pentru grupele de clor sunt cu masa aproape de 36, indică că grupele se descompun în acid clorhidric (Figura 3.16) [262].

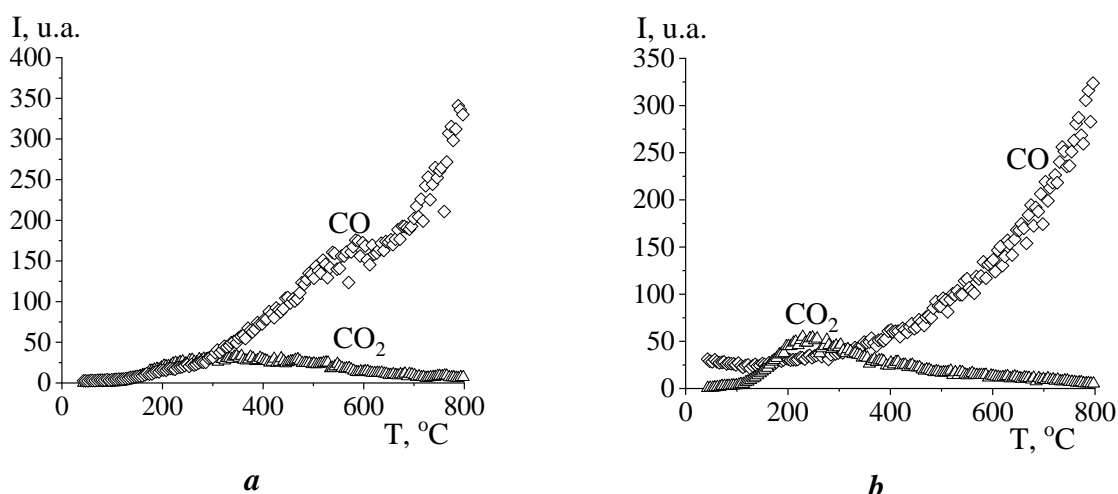


Fig. 3.14. Spectrele de masă de descompunere termică a mostrelor de cărbune activ cu eliminarea CO și CO₂ (a) CAN și (b) CAN-Cl [183]

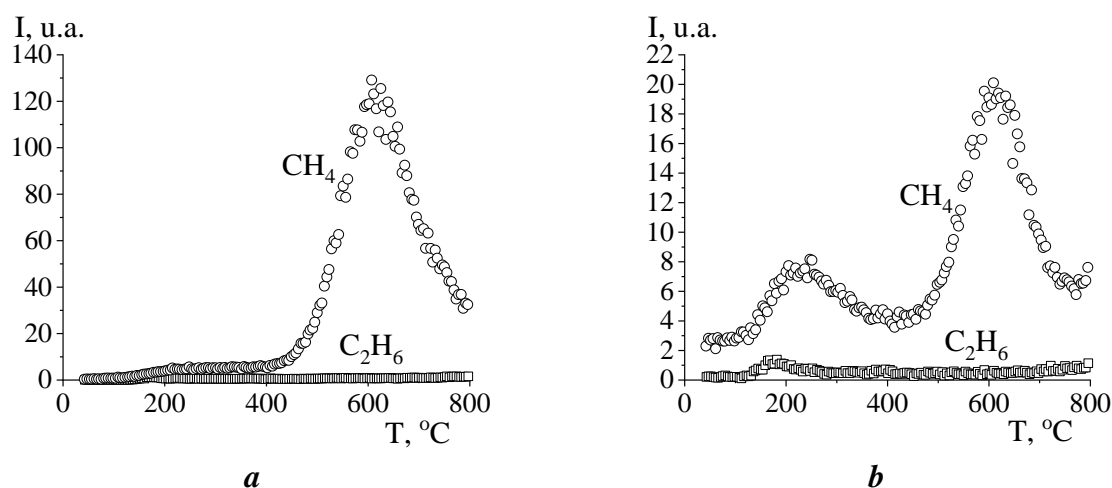


Fig. 3.15. Spectrele de masă de descompunere termică a mostrelor de cărbune activ cu eliminarea CH₄ și C₂H₆ (a) CAN și (b) CAN-Cl [183]

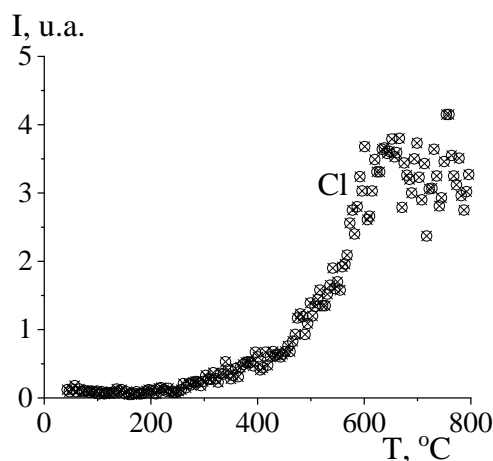


Fig. 3.16. Spectrul de masă de descompunere termică a mostrei de cărbune activ CAN-Cl cu eliminarea HCl [183]

Proprietățile acido-bazice ale cărbunilor activi au fost studiate prin aplicarea titrărilor pH-metrice (curba integrală, curba diferențială). Cantitatea totală de poziții deprotonate (Q) de pe suprafața cărbunelui activ este calculată din ecuația balanței protonilor (ecuația 2.9, Capitolul 2), folosind datele obținute la titrarea mostrelor de cărbune activ. Pentru estimarea punctului zero sarcini au fost construite izotermele de adsorbție/desorbție a protonilor în funcție de pH pentru 3 concentrații ale electrolitului de suport.

În ansamblu, punctul zero sarcini (PZS) prezintă pH-ul, la care solidul posedă sarcini pozitive și negative în cantități egale. Mărimea pH_{PZS} este pH-ul la care sarcina electrică (eventual de orice proveniență de pe suprafața solidului) este zero [192, 263, 264]. Punctul zero sarcini este un parametru important de suprafață utilizat pentru caracterizarea stării de ionizare a suprafeței (Figura A5.3). Procedeu, frecvent folosit pentru determinarea pH_{PZS} , constă în efectuarea titrării acido-bazice a solidului la diferite concentrații ale electrolitului de suport și determinarea pH-ului în punctul de intersecție a curbelor excesului net de protoni în funcție de pH. Acesta este punctul cu efect zero a sării (PEZS), deși în unele lucrări acest punct este considerat punctul zero sarcini (PZS) [182, 192, 265].

În Figura 3.17 este reprezentată curba de titrare pH-metrică pentru cărbunele activ CAN-Cl (fr. 0,8÷1,3 mm), în prezența clorurii de sodiu în calitate de electrolit de suport (la 3 concentrații) [196]. Pe curba diferențială se distinge un peak la $\text{pH} \sim 8,7\text{--}8,8$. În literatură au fost raportate mai multe grupări funcționale la suprafața cărbunelui activ: grupări fenolice la suprafața cărbunelui activ obținut fără adăugare de acid fosforic ($\text{pK} = 10,1\text{--}10,7$); iar prin adăugarea acidului fosforic se găsesc grupe de acizi carboxilici puternici ($\text{pK} = 2,0\text{--}2,6$), acizi carboxilici slabi ($\text{pK} = 4,5\text{--}5,0$) și grupări de enol/lactone ($\text{pK} = 6,7\text{--}7,4$; $8,8\text{--}9,4$) [266]. Conform altor date din literatură, pentru cărbunii activi ce conțin clor la suprafață au fost identificate grupări

funcționale atribuite acizilor organici precum acidul cloracetic ($pK = 2,85$) și acidul acetic ($pK = 4,75$) [98]. Pentru cărbunele activ CAN-Cl valoarea pH_{pzs} este de cca. 5,75 (Figura A5.15). Valoarea obținută este comparativă și în concordanță cu rezultatele obținute de alți autori, care au raportat o valoare a pH_{pzs} de 5,3 pentru aceeași cantitate de clor de pe suprafață [251]. Valoarea pH_{pzs} a cărbunelui activ CAN-Cl se află în domeniul valorilor găsite și de alți autori [86]. Astfel, au fost obținute valori ale pH_{pzs} cuprinse între 5,49÷5,72 pentru cărbuni activi clorurați cu o cantitate mai mare de clor pe suprafața adsorbanților carbonici [86].

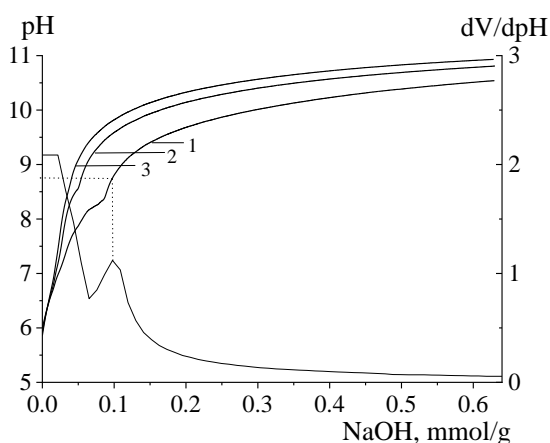


Fig. 3.17. Curba de titrare pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CAN-Cl în prezența electrolitului de suport NaCl: (1) 0,10 M; (2) 0,01 M și (3) 0,05 M

Conform datelor din literatură, cărbunele activ CAN nu prea prezintă grupe funcționale pe suprafață. Prin complementarea metodelor de cercetare a chimiei suprafeței: spectroscopia în domeniul infraroșu, descompunerea termică programată și titrările pH-metrice se poate presupune prezența unei cantități mici de grupe carboxilice. În spectrul în domeniul infraroșu al cărbunelui activ CAN prezența grupărilor carboxilice poate fi demonstrată prin absorbții la 1720 cm^{-1} (legătura C=O) și banda largă la cca. 1170 cm^{-1} unde se găsesc câteva suprapuneri de absorbții printre care și vibrații în legătura C-OH și legătură simplă C-O, O-H (Tabelul 3.12). Adicional, prezența oxigenului în structura cărbunelui activ CAN este demonstrată în profilul EDX al acestui cărbune activ. În profilul TPD al mostrei CAN se găsește o bandă largă de intensitate mică atribuită dioxidului de carbon, lucru care sugerează prezența unei cantități mici de grupări carboxilice pe suprafața cărbunelui activ CAN.

Grupările carboxilice au o structură complexă cu legături π , care duce la transferul de sarcină de la atomul de oxigen la atomul de carbon din structura O-H și încărcarea pozitivă a atomului de hidrogen. Electronegativitatea clorului este de 3,16, iar sarcina pozitivă și puternică a atomului de hidrogen va atrage clorul electronegativ și va forma o interacțiune electrostatică.

Factorul principal la formarea legăturii între atomul de hidrogen și atomul de clor este gruparea carboxilică care poate fi observată în Figura 3.18 [95]. Coroborând rezultatele obținute privind grupările carboxilice pe suprafața cărbunelui activ CAN și rezultatele din literatura de specialitate se propune schema (Figura 3.218) de formare a legăturii între ionul de clor și gruparea carboxilică de pe suprafața cărbunelui activ CAN. Aciditatea cărbunilor activi după clorurare crește odată cu creșterea conținutului de clor de pe suprafața adsorbanților carbonici [251]. Fapt ce a fost atribuit efectului inductiv al clorului chemisorbit [96] care duce la creșterea acidității Brönsted, a locurilor de oxid slab acid și creșterea concentrației ionilor de hidrogen [267]. Clorul legat covalent de suprafața cărbunelui activ are două efecte opuse: inductiv și de rezonanță responsabile pentru retragerea și eliberarea electronilor către/de pe suprafața cărbunelui activ [268, 269]. Efectul inductiv duce la creșterea acidității Brönsted și crearea locurilor acide de tip Lewis [86].

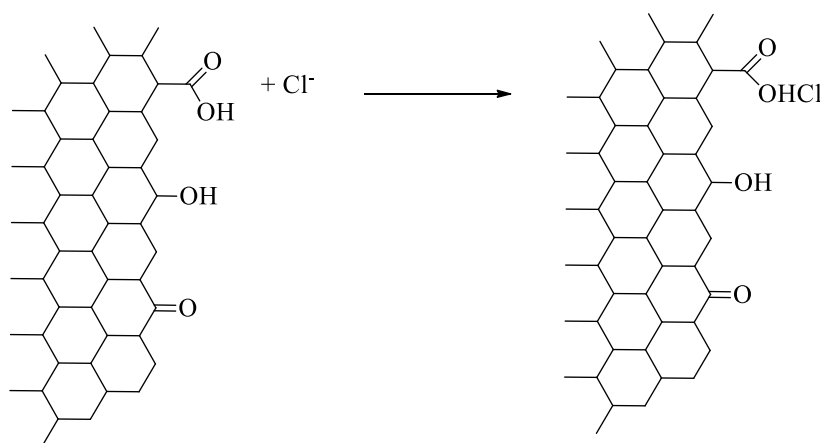


Fig. 3.18. Schema de formare a legăturii între atomul de hidrogen și atomul de clor (Redesenată [95])

Metoda titrării pH-metrică a fost aplicată și pentru alți adsorbanți carbonici (CA-Mox; CA-Mox-u și CA-Nox-u) în prezența electrolitului de suport (nitratul de sodiu și clorura de sodiu), pentru determinarea grupelor funcționale de pe suprafață (Figurile A5.4-A5.14). Pentru cărbunele activ din seria E în prezența electrolitului de suport nitratul de sodiu, valoarea pH_{pzs} determinată prin aceste metode diferă puțin ca valoare. Prin metoda intersecției curbelor excesului net de protoni în funcție de pH, sarcina pe suprafața cărbunelui activ este zero în intervalul de pH 8,50 – 8,70 (Figura 3.19 a). Metoda extrapolării pH-ului inițial pH_0 al suspensiei de cărbune activ din seria E în funcție de tăria ionică a electrolitului, arată că valoarea pH_{pzs} este 8,76 (Figura 3.19 b), iar valoarea pH_{pzs} în prezența electrolitului de suport clorurii de sodiu, estimat prin ambele metode, este de 8,72 (Figura A5.18). Pentru cărbunele activ inițial CA-M, sarcina pe

suprafață este zero în intervalul de pH 4,58-9,15, iar valoarea pH_{pzs} prin metoda extrapolării este de 6,84-6,89 (Figura 3.20 a-b). Proba modificată CA-Mox prezintă valoarea pH_{pzs} , determinată prin ambele metode, de cca 2,3 (Figura 3.21 a-b). Valoarea pH_{pzs} pentru cărbunele oxidat cu amestec de acid azotic și uree CA-Mox-u este de $\sim 3,3$ (Figura 3.22 a-b), însă pentru ceilalți cărbuni (CAN; CAN-Cl; CAN-7; CA-N și CA-Nox-u) situația este diferită (Figurile A5.15-A5.17, A5.19 și A5.20).

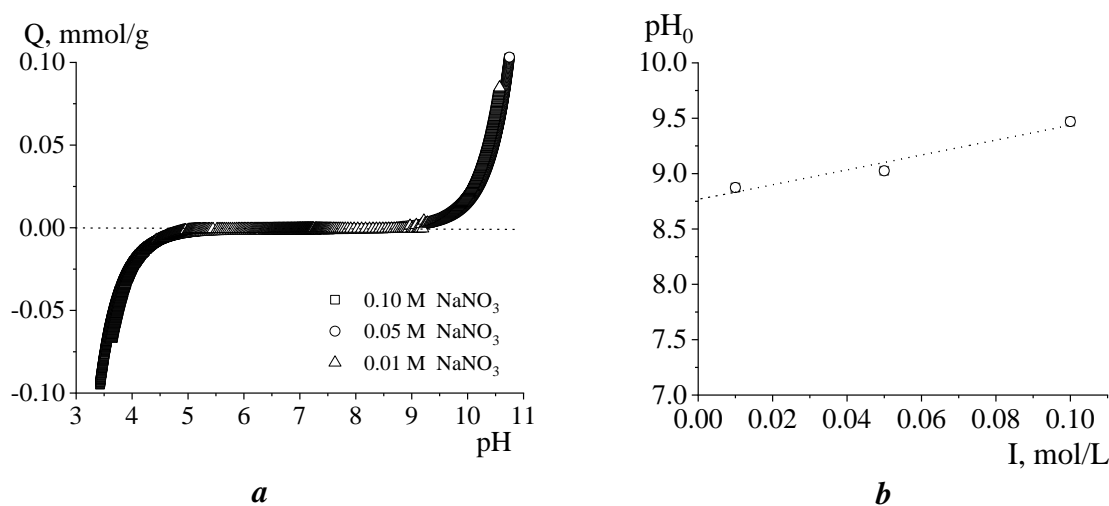


Fig. 3.19. (a) Curbele afinității protonice pe cărbunele activ E în funcție de pH în prezența electrolitului de suport $NaNO_3$ și (b) metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) a suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

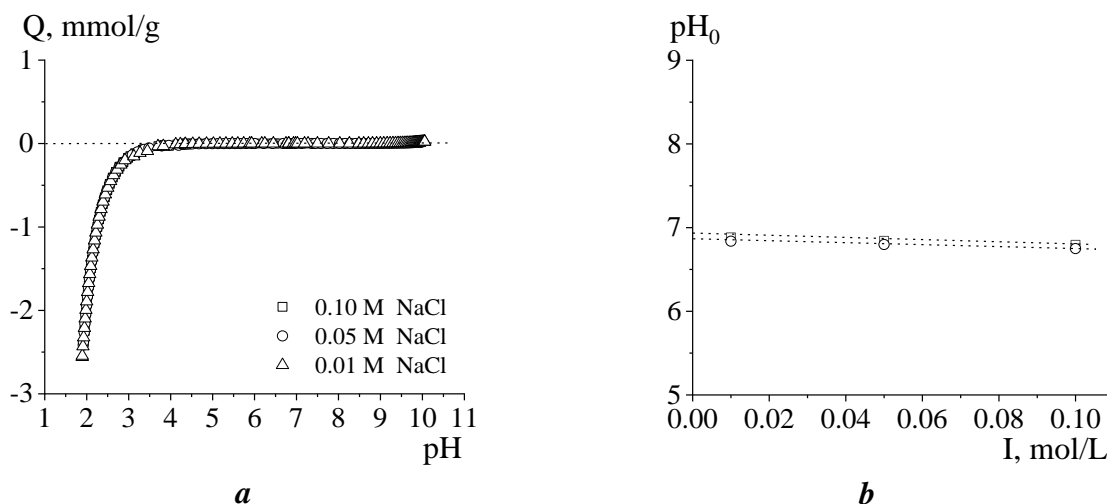


Fig. 3.20. (a) Curbele afinității protonice pe cărbunele activ CA-M în funcție de pH în prezența electrolitului de suport $NaCl$ și (b) metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) a suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

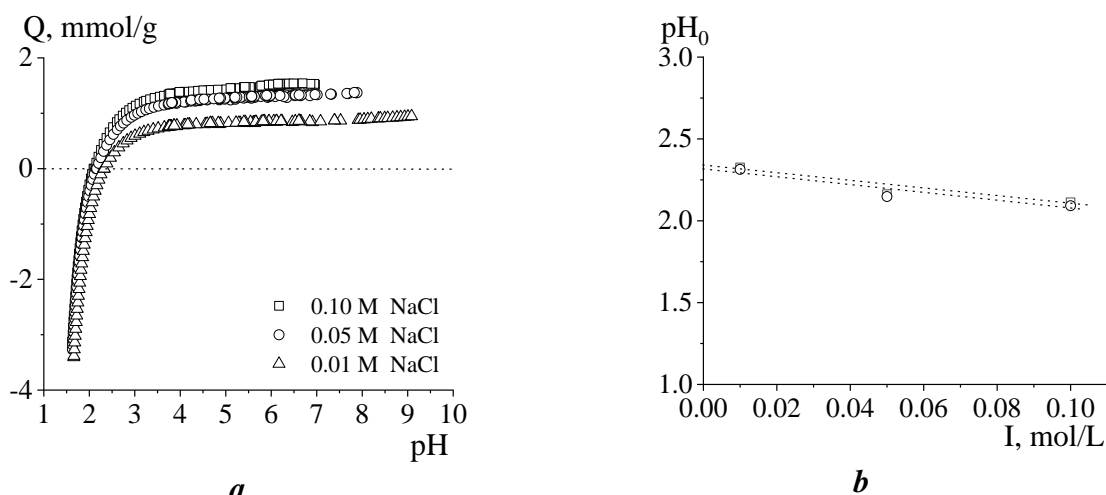


Fig. 3.21. (a) Curbele afinității protonice pe cărbunele activ CA-Mox în funcție de pH în prezența electrolitului de suport NaCl și (b) metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) a suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

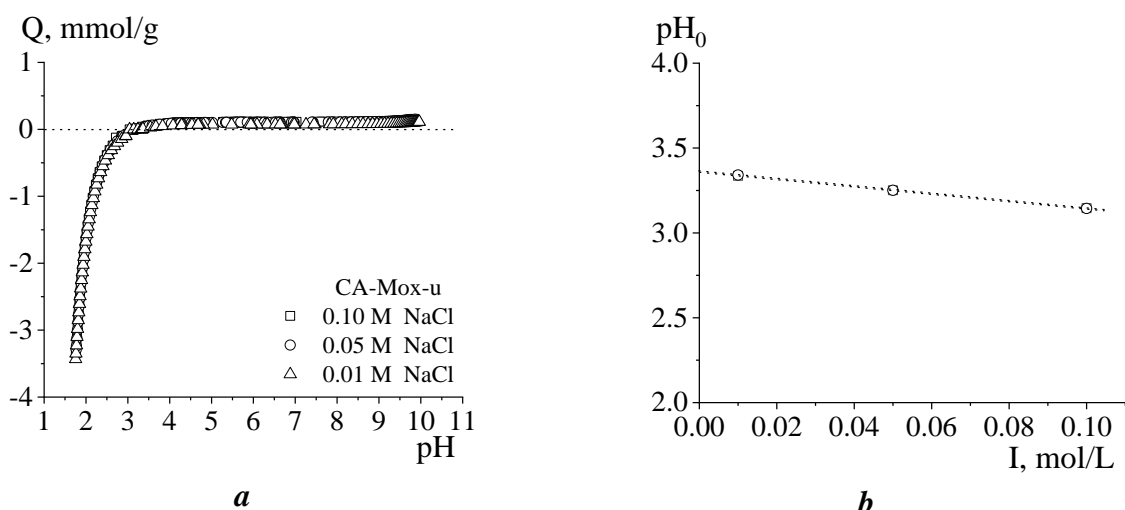


Fig. 3.22. (a) Curbele afinității protonice pe cărbunele activ CA-Mox-u în funcție de pH în prezența electrolitului de suport NaCl și (b) metoda extrapolării pH-ului inițial (pH_0) a suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

Proprietățile acido-bazice ale cărbunilor activi inițiali și modificați prin oxidare cu acid azotic și amestec de acid azotic/uree sunt prezentate în Figura 3.23, ce indică schimbarea grupelor funcționale după valoarea pK . După cum se vede, se disting diferite peak-uri pentru 5 probe de cărbuni activi. Pentru cărbunii activi inițiali nu au fost identificate grupe funcționale acide, ci doar grupe funcționale bazice: 0,98 mequiv/g pentru cărbunele activ CA-M (cu $pK_b = 1,28; 4,11; 5,72; 7,29; 9,81; 11,77$) și 0,75 mequiv/g pentru cărbunele activ CA-N (cu $pK_b = 1,47; 3,98; 5,38; 7,30; 9,85$). Din Figura 3.23 se observă că cele mai multe peak-uri aparțin cărbunelui activ CA-Mox (cu o cantitate de grupe funcționale bazice de 0,45 mequiv/g și grupe funcționale acide de 1,33 mequiv/g cu $pK_a = 2,55; 3,73; 4,91; 6,37; 8,20; 9,83$). Câte 4 peak-uri se disting pentru cărbunele activ CA-Mox-u (cu o cantitate de grupe funcționale bazice de 0,58 mequiv/g și grupe funcționale acide de 0,75 mequiv/g cu $pK_a = 4,59; 6,25; 8,53; 9,95$) și pentru cărbunele activ CA-Nox-u (cu o

cantitate de grupe funcționale bazice de 0,60 mechiv/g și grupe funcționale acide de 0,55 mechiv/g cu $pK_a = 6,03; 6,86; 8,56; 9,93$).

Este interesant că pe suprafața cărbunilor activi oxidați cu amestec de acid azotic/uree se găsesc grupe funcționale bazice cu pK_b la cca. 1,2 mechiv/g și 3,7 mechiv/g, care probabil se datorează speciilor azotului din uree (amine) atașate pe suprafața cărbunilor activi. Aceste valori sunt în concordanță cu valoarea pH-ului suspensiei de cărbuni activi și valoarea pH_{pzs} pentru mostrele studiate (Tabelul 3.15, Figura 3.23). Din Tabelul 3.15 se observă că pe suprafața adsorbanților carbonici inițiali și modificați cu acid azotic și amestec de acid azotic/uree predomină grupe funcționale carboxilice (puternic și slab acide), fenolice și bazice.

În literatura de specialitate [270], trei tipuri de grupări cu azot piridinic sau aminic au fost distinse din curbele pH-metrice: (i) azot piridinic cu $pK_a = 7-9$, aceste grupări piridinice au capacitatea de tamponare cuprinsă în intervalul de pH 5-7; (ii) azot de tip amină cu $pK_a = 7-9$, aceste grupări prezintă o capacitate de tamponare la pH 8-9; (iii) majoritatea grupărilor cu $pK_a < 7$ cu o capacitate de tamponare nesemnificativă.

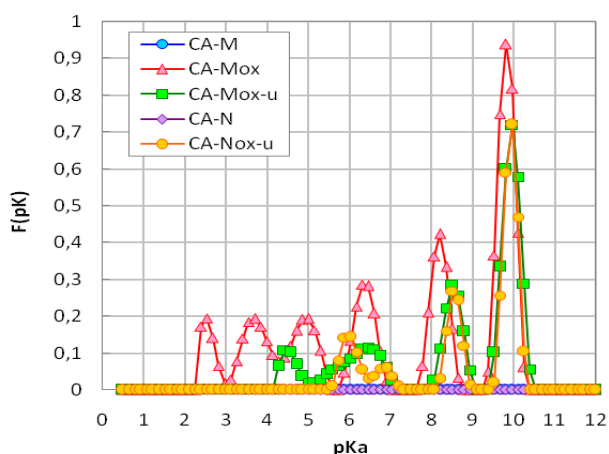


Fig. 3.23. Distribuția grupelor funcționale în funcție de constanta de disociere pK

Tabelul 3.15. Cantitatea grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi determinate prin metoda Boehm [271, 272]

Mostra	pH-ul susp.	Cantitatea de grupe funcționale, mechiv/g				Caracterul grupelor funcționale, mechiv/g			
		Titrantul				Carboxilice		Fenolice	Bazice
		0,05 N $NaHCO_3$	0,1 N Na_2CO_3	0,05 N $NaOH$	0,05 N HCl	Put. acide	Slab acide		
CA-N	7,8	0,02±0,03	0,07±0,02	0,29±0,03	0,92±0,02	0,02	0,05	0,22	0,92
CA-M	7,7	0	0,35±0,01	1,09±0,01	0,98±0,02	0	0,35	0,74	0,98
CA-Nox-u	5,62	0,32±0,05	0,54±0,01	0,86±0,03	0,60±0,02	0,32	0,22	0,32	0,60
CA-Mox-u	5,56	0,44±0,04	0,77±0,01	1,09±0,05	0,55±0,05	0,44	0,33	0,32	0,55
CA-Mox	4,71	0,95±0,01	1,78±0,02	1,9±0,01	0,45±0,03	0,95	0,83	0,12	0,45

Caracterul acid sau bazic al grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi determinat din titrări electrometrice concordă bine cu tipul grupărilor funcționale determinate prin metoda Boehm (Tabelul 3.15). Micile discrepanțe în valori se poate de explicat prin abordările diferite în determinarea grupelor funcționale prin aceste 2 metode.

3.4. Evaluarea proprietăților redox ale cărbunilor activi

Proprietățile redox ale cărbunilor activi au fost stabilite prin *metoda chemiluminiscentei*, în sistemul peroxid de hidrogen–luminol și metoda *cation-radical ABTS*. Rezultatele relevă activitatea antioxidantă ale adsorbanților carbonici CAN și CAN-Cl (Tabelul 3.16 și Figura 3.24 a). Totodată, rezultatele comparative indică că mostra CAN are proprietăți reducătoare (captează radicalii liberi generați în sistem), iar mostra CAN-Cl are proprietăți pro-oxidante față de CAN. Din Figura 3.24 a, se observă că activitatea antioxidantă a cărbunelui activ CAN-Cl scade în 80 secunde, după care se menține constantă.

Tabelul 3.16. Activitatea redox a cărbunilor activi CAN și CAN-Cl, evaluată prin metoda chemiluminiscentei în sistemul luminol/H₂O₂

Mostra	Timp, s	Stingerea semnalului chemiluminiscent, %	Viteza inițială, s ⁻¹
CAN	30	94,51	33,3
	60	95,68	
	120	96,47	
	250	96,53	
CAN-Cl	30	75,29	142,6
	60	84,21	
	120	93,10	
	250	95,01	

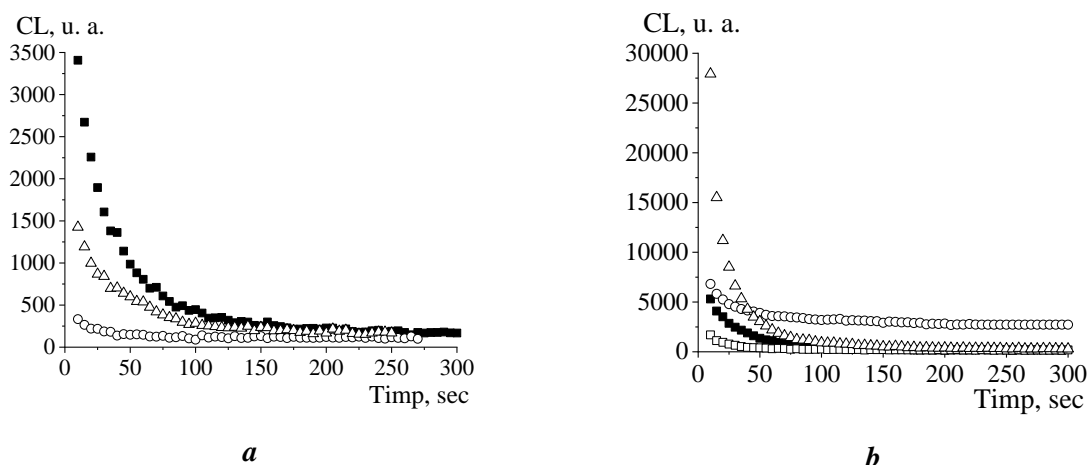


Fig. 3.24. Curbele semnalului chemiluminiscent pentru (a) proba martor (■), cărbunii activi CAN (○) și CAN-Cl (Δ) și (b) proba martor (■); E (□); E-Cu-Na₂CO₃ (○); E-Mn-Na₂CO₃ (Δ)

Activitatea redox a cărbunilor activi CAN și CAN-Cl evaluată prin metoda *cation-radical ABTS*, relevă, că ambele mostre posedă o activitate antioxidantă comparabilă față de cation-radicalul ABTS; în proporție de 48,51% pentru mostra CAN și 46,61% pentru mostra CAN-Cl (capitolul 2).

Activitatea redox a adsorbanților modificați cu oxizi de metale evaluată prin metoda *chemiluminiscentei* (curbele chemiluminiscentei (Figura 3.24 b) și activitatea antioxidantă, calculată la 30 sec de reacție (Figura 3.25)) relevă că, modificarea cu oxizi de mangan amplifică activitatea prooxidantă a cărbunilor activi [273]. Mostra E-Mn-Na₂CO₃ posedă activitate prooxidantă în primele 25 sec, după care semnalul chemiluminiscent scade (Figura 3.25 a). Deși activitatea mostrei E-Cu-Na₂CO₃ în primele secunde este comparabilă cu cea a matorului, activitatea prooxidantă a acesteia nu scade în timp, ci se menține relativ constantă pe perioada experimentului, timp de 4 minute (Figura 3.24 b) [273]. Activitatea antioxidantă (calculată la 30 sec de reacție) pentru probele de adsorbanți carbonici din seria E este comparabilă (Figura 3.25 b; Tabelul A6.2). Semnalul chemiluminiscent se stinge la cca. 30 sec în proporții cuprinse între 70-90% pentru majoritatea probelor. Este interesant comportamentul probei E-Mn-Na₂CO₃ în sistemul luminol/peroxid de hidrogen. La începutul reacției sunt emiși mulți radicali liberi în soluție care amplifică semnalul chemiluminiscent de cca. 5,5 ori în comparație cu matorul (evidențiind activitatea prooxidantă), după care semnalul se stinge rapid iar evoluția curbei chemiluminiscentei după cca. 60 sec de reacție are o alură similară celorlalte probe (Figura 3.24 b, Tabelul A6.1 și A6.2). În schimb, în cazul probelor modificate cu oxizi de cupru E-Cu-Na₂CO₃, activitatea la început este comparabilă cu proba mator, după care scade lent în timp și se menține constant la cca. 50% de stingere a semnalului chemiluminiscent, ceea ce relevă atingerea echilibrului în soluție: de formare și captare a radicalilor liberi (Figura 3.25).

Evaluarea proprietăților redox ale adsorbanților carbonici din seria C (modificați cu oxizi de metale) prin metoda chemiluminiscentei arată că, activitatea mostrelor este comparabilă cu cea a probei inițiale C (Figura 3.26). Stingerea semnalului chemiluminiscent a cărbunilor activi din seria C este asemănător cu cărbunii activi din seria E. Pentru majoritatea probelor din seria C semnalul chemiluminiscent se stinge în proporție de 70-90% în timp de 30 sec. (Tabelul A6.1).

În conformitate cu caracteristicile structurii cărbunelui activ (structură bine activată/grafitizată, grupe funcționale, electronii π , cuplu chinonă/hidrochinonă, etc.) în diferite condiții cărbunii activi au un comportament dualist: pe de o parte captează radicali liberi din diferite sisteme, iar în alte condiții speciale cărbunii activi însuși pot forma radicali liberi [6]. Cărbunele activ, prin intermediul cuplului redox de pe suprafață chinonă/hidrochinonă (Figura 1.3 b) în sistemul luminol/peroxid de hidrogen contribuie la formarea radicalilor liberi care

reacționează cu peroxidul de hidrogen, astfel generând radicali hidroxil OH^\bullet analog reacției Fenton [10, 28]. În urma reacției de oxidare a luminolului cu oxigenul dizolvat, se produce radicalul superoxid (ecuațiile 4.1 și 4.2). Radicalii OH^\bullet formați sunt destul de reactivi și, în urma reacției cu luminolul formează o emisie de chemiluminiscență.

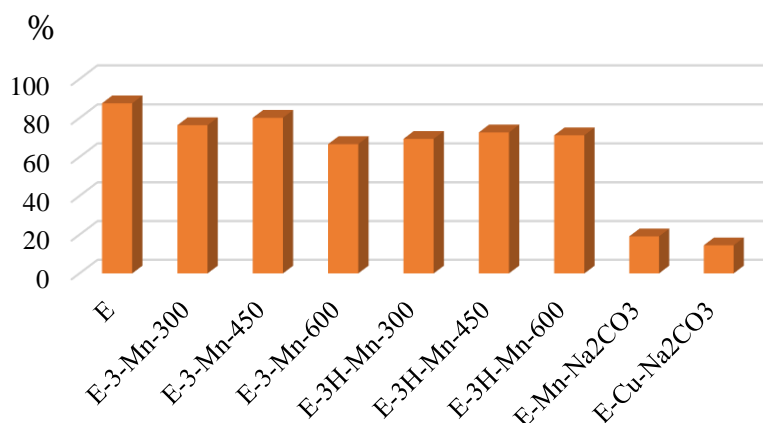


Fig. 3.25. Activitatea antioxidantă a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața bazică, seria E (metoda chemiluminiscenței)

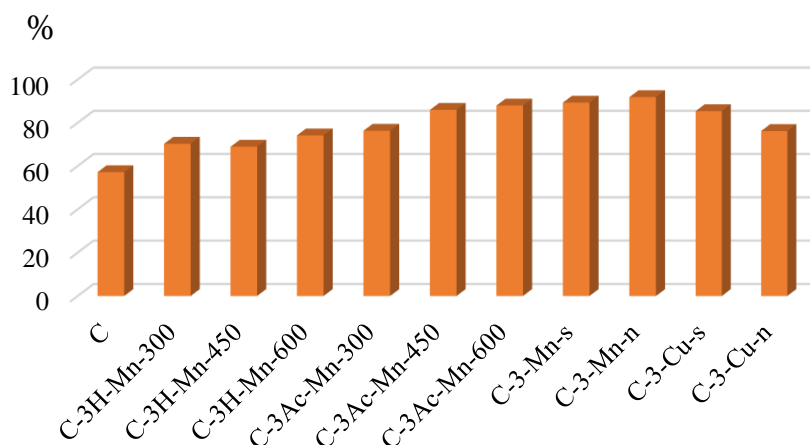


Fig. 3.26. Activitatea antioxidantă a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața acidă, seria C (metoda chemiluminiscenței)

Activitatea redox a adsorbanților carbonici (catalizatori) evaluată prin metoda cation-radical ABTS, relevă că pentru mostrele de cărbuni activi din seria E modificați cu oxizi de mangan activitatea de reducere a cation-radicalului ABTS are valori cuprinse între 40÷70%. În același timp pentru mostrele de cărbuni activi modificați cu oxizi de cupru, activitatea de reducere

a cation-radicalului ABTS prezintă valori în domeniul 50-65% (Figura 3.27, Tabelul A6.3). Activitatea de reducere a cation-radicalului ABTS a mostrelor din seria E descrește în șirul: E-Mn-Na₂CO₃>E-3-Mn-600>E-3H-Mn-600>E-3-Mn-450>E-3-Mn-300>E-3-Mn-450>E>>E-3H-Mn-450>E-Cu-Na₂CO₃>E-3H-Mn-300>E-3-Mn-300.

Pentru seria C de adsorbanți carbonici modificați cu oxizi de mangan activitatea de reducere a cation-radicalului ABTS este cuprinsă între 60-72%. Însă pentru mostrele de adsorbanți carbonici modificați cu cupru, activitatea de reducere a cation-radicalului este de cca. 62% (Figura 3.28, Tabelul A6.3). Activitatea de reducere a radicalului ABTS^{•+} pentru probele din seria C descrește în șirul: C-3-Mn-Na₂CO₃>C-3Ac-Mn-300>C-3Ac-Mn-450>C>>C-3Ac-Mn-600>C-3H-Mn-600>C-1-Cu-Na₂CO₃>C-3H-Mn-450>C-3H-Mn-300.

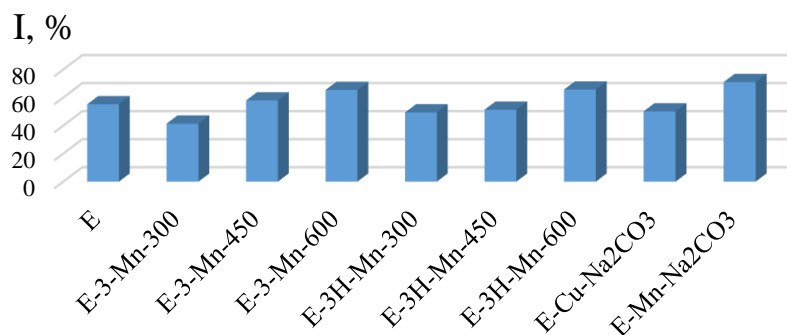


Fig. 3.27. Activitatea antioxidantă (de reducere a cation-radical ABTS) a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața bazică (seria E)

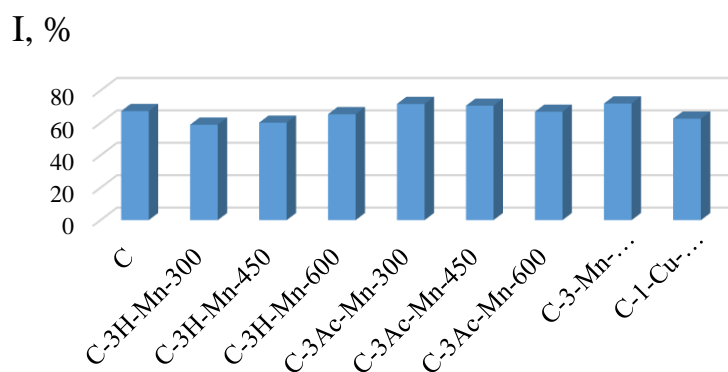


Fig. 3.28. Activitatea antioxidantă (de reducere a cation-radical ABTS) a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața acidă (seria C)

Analize comparative a activității redox a adsorbanților carbonici modificați cu oxizi de cupru și mangan, evaluată prin metoda chemiluminiscentei și metoda cation-radical ABTS, pun în evidență că prin ambele metode a fost evidențiată activitatea antioxidantă. Iar, mostrele din seria E-Mn-Na₂CO₃ și E-Cu-Na₂CO₃ prezintă activitate prooxidantă ceea ce depinde de starea

oxizilor de metal imobilizat. Metodele aplicate de evaluare a activității redox a stabilit capacitatea mostrelor de a participa la reacțiile de oxido-reducere prin mecanismul donator-acceptor de electroni. Capacitatea de captare a radicalilor liberi a adsorbanților carbonici din seria E este destul de mare pentru mostrele E-Cu-Na₂CO₃ și E-Mn-Na₂CO₃, care este de 70-80%. Activitatea redox pentru aceste mostre este comparabilă cu capacitatea de eliminare a ionilor de nitrit din apă (70-90%) (subcapitolul 4.1).

3.5. Concluzii la capitolul 3

1. Prezența clorului în mostra CAN-Cl (în cantitate de cca. 2%) a fost confirmată de analiza elementală și de tehnica microscopiei de baleiaj (SEM-EDX).
2. Chimia suprafeței cărbunilor activi CAN și CAN-Cl a fost determinată prin aplicarea metodelor spectroscopiei în domeniul IR, titrărilor pH-metrice, descompunerii termice programate (DTP). În spectrele IR ale cărbunilor activi CAN și CAN-Cl se găsesc benzi caracteristice atât scheletului cărbunelui (structurilor aromatice și alifatic) cât și grupărilor funcționale ce conțin oxigen. Suprapunerea benzilor de absorbție face dificilă atribuirea unei grupări sau alteia.
3. Conform rezultatelor obținute privind grupările carboxilice pe suprafața cărbunelui activ CAN și rezultatele din literatura de specialitate, a fost propusă schema de formare a legăturii între ionii de clor și grupele funcționale carboxilice de pe suprafața cărbunelui activ CAN.
4. Prin metoda titrărilor pH-metrice, pentru cărbunele activ modificat cu ioni de clor (CAN-Cl) se identifică doar un tip de grupe funcționale care se găsesc la pH-ul 8,7, iar valoarea pH_{pzs} este de cca. 5,75, care se află în domeniul valorilor raportate în literatura de specialitate.
5. Rezultatele descompunerii termice programate (spectrele de masă) a mostrelor CAN și CAN-Cl relevă că la temperaturi joase (sub 400°C) se descompun grupele funcționale cele mai instabile și se elimină CO₂, ceea ce indică prezența grupelor funcționale carboxilice. Eliminarea CO la o temperatură mai mare de 600°C indică prezența grupelor fenolice, carbonilice și a chinonelor. În același timp, eliminarea C₂H₆ și CH₄ din mostrele de cărbune activ CAN și CAN-Cl, sugerează activarea incompletă (parțială) a cărbunelui activ. La descompunerea grupelor funcționale ce conțin clor se elimină specii cu masa de 36, ceea ce înseamnă că grupele se descompun sub formă de HCl.
6. Proprietățile redox ale cărbunilor activi CAN și CAN-Cl au fost evaluate prin metoda chemiluminiscentei, în sistemul peroxid de hidrogen-luminol și metoda cation-radical ABTS. Prin metoda chemiluminiscentei a fost demonstrat că activitatea antioxidantă a cărbunelui activ CAN este mai mare în comparație cu cărbunele activ modificat cu ioni de clor (CAN-Cl).

Mostrele de cărbuni activi au demonstrat o activitate sporită de reducere a cation-radicalului ABTS.

7. Rezultatele relevă importanța chimiei suprafeței adsorbanților carbonici în procesul impregnării cu ioni de cupru și mangan, suprafața bazică a adsorbanților carbonici favorizează legarea ionilor de metale. S-a dovedit a fi mai puțin eficientă metoda de impregnare cu acetații sărurilor, întrucât cantitatea de metal legat este foarte mică. În funcție de metoda selectată cantitatea de mangan impregnat pe suportul carbonic poate fi mărită de la 0,4 % până la 2 %, iar cantitatea de cupru până la 8-15%.
8. Impregnarea adsorbanților carbonici cu săruri de cupru și mangan duce la micșorarea temperaturii de stabilitate termică. Conform analizei termogravimetrice au fost selectate temperaturile de tratare termică a mostrelor: 250°C și 300°C în aer; 450°C și 600°C în mediu de azot.
9. Pe suprafața cărbunilor activi se pot forma oxizii manganului ($Mn^{IV}O_2$, $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$, $Mn_2^{III}O_3$, $Mn^{II}O$) în diferit raport și cantitate, în dependență de temperatura de tratare și mediu.
10. Proprietățile redox ale cărbunilor activi au fost determinate prin două metode: metoda de înregistrare a chemiluminiscenței în sistemul luminol-peroxid și metoda cation-radical ABTS. Mostra modificată cu oxizi de mangan (E-Mn- Na_2CO_3) prezintă activitate prooxidantă pronunțată, evaluată prin metoda chemiluminiscenței, iar mostra E-Cu- Na_2CO_3 prezintă activitate prooxidantă constantă.
11. Caracteristicile structurii poroase ale cărbunilor activi inițiali (CA-M, CA-N) și modificați cu acid azotic (CA-Mox) și amestec de acid azotic și uree (CA-Mox-u, CA-Nox-u) au fost determinate din izotermele de sorbție-desorbție a azotului. Rezultatele relevă că are loc micșorarea valorilor (suprafața (S_{BET}), volumul total (V_{total}), volumul microporilor (V_{micro}) și volumul mezoporilor (V_{mezo}) adsorbanților carbonici) atât pentru cărbunii activi obținuți din coji de nuci, cât și pentru cărbunii activi obținuți din lemn de măr.
12. Prin aplicarea spectroscopiei în domeniul IR, titrărilor pH-metrice și metodei Boehm, au fost identificate grupe carboxilice puternic acide pe suprafața cărbunilor activi (CA-Mox, 0,95 mechiv/g; CA-Mox-u, 0,44 mechiv/g; CA-Nox-u, 0,32 mechiv/g), slab acide (CA-Mox, 0,83 mechiv/g; CA-Mox-u, 0,33 mechiv/g; CA-Nox-u, 0,22 mechiv/g), fenolie (CA-Mox, 0,12 mechiv/g; CA-Mox-u, 0,32 mechiv/g; CA-Nox-u, 0,32 mechiv/g), iar valoarea pH_{pzs} a cărbunilor activi studiați descrește în șirul: CA-Mox (2,3)>CA-Mox-u (3,3)>CA-Nox-u (3,9)>CA-M (6,9)>CA-N (8,3).

4. PROCESUL DE ADSORBȚIE A POLUANȚILOR DIN APĂ

Sorbția care are loc are interfața lichid/solid joacă un rol important în multe procese. Sorbția substanțelor din faza lichidă pe solid se bazează pe forțele van der Waals sau interacțiunile acido-bazice de tip Lewis care acționează între sorbent și sorbat. Astfel, parametrii determinați din procesul cinetic și din izotermele de adsorbție pot oferi o mulțime de informații cu privire la tipul și mecanismul de adsorbție [10, 17, 166, 274].

Mecanismul adsorbției depinde de caracteristicile fizico-chimice ale adsorbantului. Procesul de adsorbție a fost analizat din punct de vedere cinetic folosind următoarele modele: modelul cinetic Lagergren [215], modelul cinetic Ho și McKay [275] și modelul cinetic al difuziei intraparticulă [276]. Pentru izotermele de adsorbție au fost aplicate modelele teoretice Langmuir [277], Freundlich [278], Temkin-Pyzhev [279] și Dubinin-Radushkevich [280]. Au fost construite și calculate datele după toate 4 tipuri de modele liniarizate ale modelului Langmuir, însă datele s-au potrivit cel mai bine cu modelul liniarizat de tipul 1 (celelalte 3 tipuri au dat erori mari) și, de aceea, în continuare vor fi prezentate valorile doar pentru tipul 1.

În acest compartiment sunt prezentate particularitățile chimiei suprafeței în procesul de eliminare a ionilor de nitrit. A fost studiată influența electroliților de suport (NaCl și NaClO₄) în procesul de adsorbție/oxidare a ionilor de nitrit pe cărbuni activi și s-a constatat că prezența lor micșorează valoarea adsorbției. La fel, au fost testați catalizatorii cu oxizi de cupru și mangan obținuți pe suport de adsorbant carbonici în procesul de adsorbție/oxidare a ionilor de nitrit din apă. Mai mult, în acest compartiment sunt prezentate rezultatele procesului de adsorbție a ionilor de cobalt și stronțiu pe cărbunii activi inițiali și pe cei modificați cu acid azotic și amestec de acid azotic/uree.

4.1. Evaluarea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi

Pentru studierea cineticii procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl a fost utilizată soluție de nitrit de sodiu la trei concentrații inițiale, la un raport solid:lichid de 1:100, la 4 temperaturi. După anumite intervale de timp, fazele au fost separate prin filtrare prin filtru banda albastră și în soluții au fost determinate concentrația ionilor de nitrit, valoarea pH-ului și a conductivității [206].

Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi

Pentru a prelucra datele experimentale au fost aplicate modelele cinetice de ordinul pseudo-unu, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și modelul de difuzie intraparticulă, care permit determinarea ordinului de reacție, constantelor de viteză a reacțiilor și valoarea adsorbției

calculate. Astfel, datele experimentale au fost liniarizate și calculați parametrii de adsorbție (Tabelul 4.1, Figura A7.1-A7.10 și Tabelul A7.1).

Prin compararea coeficienților determinați ale modelelor cinetice studiate, reprezentate în Tabelele 4.1 și A4.1, s-a stabilit că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN decurge conform modelului cinetic de ordinul pseudo-doi. Rezultate similare pentru adsorbția ionilor de nitrit, au fost obținute și de către alți cercetători [219]. Modelul cinetic pseudo-doi este mai aplicabil prin faptul că valorile coeficienților de corelație sunt mai apropiate de 1, iar valorile de adsorbție calculate sunt mai apropiate de valorile adsorbției experimentale. Astfel, se poate spune că corelarea datelor experimentale cu modelul cinetic de ordinul pseudo-doi sugerează că adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN se bazează pe o reacție chimică (chemosorbția). Chemosorbția implică un schimb de electroni între adsorbant și adsorbat unde ionii de adsorbat sunt legați de suprafața adsorbantului prin legături chimice și tind să găsească centri/poziții care să maximizeze numărul lor de coordinare cu suprafața [281]. Se poate de menționat că pentru cărbunele activ CAN, creșterea temperaturii nu contribuie la creșterea vitezei de reacție însă duce la descreșterea adsorbției.

Pentru cazul adsorbției ionilor de nitrit pe cărbunele activ modificat cu ioni de clor (CAN-Cl), valorile adsorbției calculate ($q_e(cal)$) nu sunt apropiate ca valoare față de cele experimentale ($q_e(exp)$) pentru modelul cinetic de ordinul pseudo-unu (Tabelul 4.2), însă sunt într-o bună concordanță cu valorile modelului cinetic pseudo-doi (Tabelul 4.3) [282]. Coeficientul de corelație este mai aproape de 1 pentru modelul cinetic de ordinul pseudo-doi în comparație cu pseudo-unu. Rezultatele obținute privind parametrii cinetici ai procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, denotă că modelul cinetic de ordinul pseudo-doi descrie cel mai bine datele experimentale [219]. Acest fapt evidențiază că predomină chemosorbția, lucru care este specificat și în literatura de specialitate [283].

Tabelul 4.1. Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, la diferite temperaturi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi

<i>T, K</i>	<i>C₀, mg/L</i>	<i>q_e(exp), mg/g</i>	<i>Parametrii cinetici</i>		
			<i>K₂, g/mg min</i>	<i>q_e(cal), mg/g</i>	<i>R²</i>
278	4,66	0,115	0,04535	0,125	0,975
	10,71	0,324	0,00761	0,398	0,972
288	5,27	0,012	1,42735	0,013	0,983
	10,48	0,035	0,48788	0,039	0,996
303	5,73	0,033	0,03207	0,045	0,931
	11,31	0,079	0,00873	0,123	0,918
313	4,97	0,062	0,23734	0,063	0,998
	10,56	0,159	0,03386	0,174	0,981

Tabelul 4.2. Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite temperaturi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-unu

<i>T, K</i>	<i>C₀, mg/L</i>	<i>q_e(exp), mg/g</i>	<i>Parametrii cinetici</i>		
			<i>k₁, min⁻¹</i>	<i>q_e(cal), mg/g</i>	<i>R²</i>
278	4,98	0,434	0,00348	0,107	0,934
	10,54	0,898	0,00071	0,065	0,518
	15,01	1,208	0,00283	0,367	0,961
288	5,03	0,472	0,00268	0,223	0,913
	11,12	1,003	0,00259	0,319	0,933
	14,93	1,290	0,00373	0,737	0,911
303	5,24	0,453	0,00776	0,248	0,845
	10,34	0,871	0,00805	0,527	0,957
	13,99	1,055	0,00719	0,809	0,931
313	5,02	0,473	0,00270	0,185	0,899
	10,60	0,953	0,00335	0,367	0,898
	15,01	1,305	0,00246	0,693	0,870

Tabelul 4.3. Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite temperaturi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi

<i>T, K</i>	<i>C₀, mg/L</i>	<i>q_e(exp), mg/g</i>	<i>Parametrii cinetici</i>		
			<i>K₂, g/mg min</i>	<i>q_e(cal), mg/g</i>	<i>R²</i>
278	4,98	0,434	0,09038	0,447	0,999
	10,54	0,898	0,09754	0,887	0,999
	15,01	1,208	0,02222	1,229	0,999
288	5,03	0,472	0,05356	0,478	0,999
	11,12	1,004	0,04214	1,009	0,999
	14,93	1,290	0,01407	1,290	0,996
303	5,24	0,453	0,08729	0,464	0,995
	10,34	0,871	0,04762	0,882	0,996
	13,99	1,055	0,02047	1,093	0,976
313	5,02	0,473	0,09959	0,473	0,999
	10,60	0,953	0,05803	0,959	0,999
	15,01	1,305	0,02197	1,296	0,998

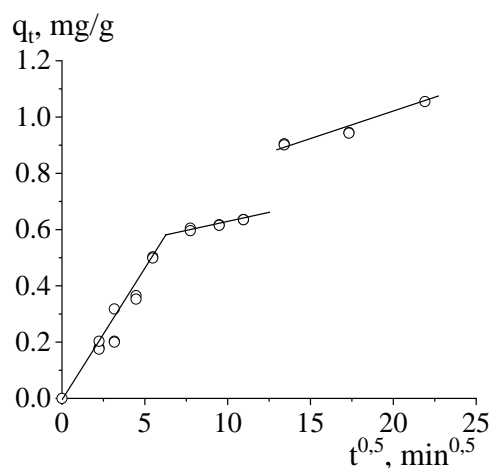
Pentru a determina difuzia în pori și transportul sorbatului din faza lichidă pe centrii activi liberi de pe adsorbantul carbonic a fost aplicat modelul de difuzie intraparticulă [218, 219]. Conform datelor obținute și prezentate în Tabelul 4.4, viteza de difuzie a ionilor de nitrit în pori este mică pentru cărbunele CAN-Cl ($\bar{D} = 1,4 \div 17,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$), valori apropiate ai coeficienților de difuzie pentru ionii de nitrit în porii cărbunilor activi au fost raportate în literatură [219]. Pe când în cazul adsorbției ionilor de nitrit în porii cărbunilor activi AG-5ox și CAN-7, valoarea difuziei este cu un ordin mai mare, lucru care poate fi explicat prin folosirea unei fracții mai mari de cărbune activ în sistemele studiate [160]. Analizând datele obținute, se observă că odată cu creșterea temperaturii se mărește și viteza de difuzie în pori (313K) (Tabelul 4.4).

Tabelul 4.4. Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite temperaturi. Modelul de difuzie intraparticulă

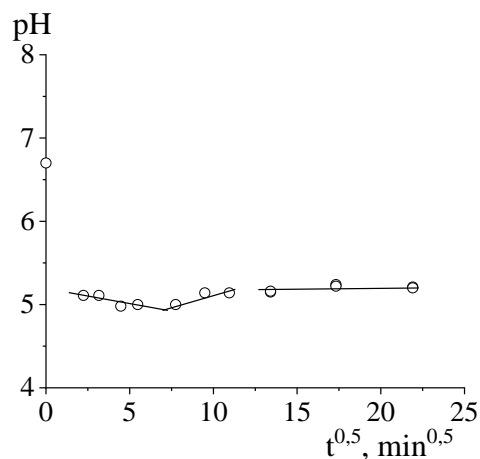
<i>T, K</i>	<i>C₀, mg/L</i>	<i>Parametrii cinetici</i>		
		<i>K_i, mg/g min^{1/2}</i>	<i>R²</i>	<i>\bar{D}, m²/s</i>
278	4,98	0,0112	0,887	$1,83 \cdot 10^{-11}$
	10,54	0,0271	0,563	$1,83 \cdot 10^{-11}$
	15,01	0,0257	0,827	$1,83 \cdot 10^{-11}$
288	5,03	0,0053	0,701	$9,18 \cdot 10^{-12}$
	11,12	0,0344	0,779	$2,75 \cdot 10^{-11}$
	14,93	0,0137	0,678	$9,18 \cdot 10^{-12}$
303	5,24	0,0103	0,751	$1,83 \cdot 10^{-11}$
	10,34	0,0171	0,885	$1,83 \cdot 10^{-11}$
	13,99	0,0052	0,925	$4,59 \cdot 10^{-12}$
313	5,02	0,0238	0,763	$3,30 \cdot 10^{-9}$
	10,60	0,0310	0,656	$1,65 \cdot 10^{-9}$
	15,01	0,0256	0,781	$1,10 \cdot 10^{-9}$

În continuare a fost examinat modelul de difuzie intraparticulă pentru a determina influența transferului de masă asupra procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, prin aplicarea modelului Weber-Morris [214]. S-a stabilit că, dacă dependența $q_t=f(t^{1/2})$ trece prin origine, atunci adsorbția este dominată în întregime de difuzia intraparticulă. În cazul în care dependența prezintă o multilinearitate, atunci procesul de adsorbție este controlat de un mecanism cu mai multe etape, în care procesul de transfer și reacție poate avea loc în patru etape [227, 284]. Prima etapă este atribuită transferului solutului din volumul soluției la suprafața particulei, atunci când soluția este turnată la adsorbant [227]. În majoritatea cazurilor, la o agitare corespunzătoare, această etapă este rapidă și deseori este neglijată. La a doua etapă are loc transportul moleculelor de la suprafața particulei la suprafața adsorbantului formând un strat hidrodinamic de legătură (este un proces lent). A treia etapă implică difuzia moleculelor de adsorbat de la suprafața adsorbantului în porii lui; acest proces este cunoscut ca difuzie intraparticulă și este lent. Ultima etapă este adsorbția care este rapidă și nu este într-atât de semnificativă. Dacă este liniară și trece prin zero, atunci adsorbția este determinată de difuzia intraparticulă. Pentru cazul adsorbției ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, dependența adsorbției în funcție de rădăcina pătrată a timpului de contactare ($q_t=f(t^{1/2})$), prezintă mai multe regiuni liniare, demonstrând că procesul de adsorbție se desfășoară în trei etape (Figura 4.1).

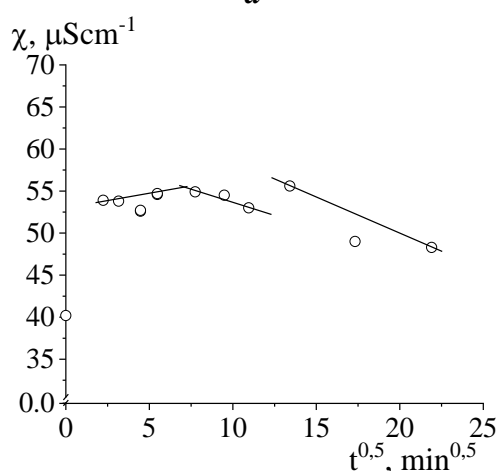
Din valorile adsorbției, pH-ului și conductivității se observă că odată cu creșterea timpului de contactare, viteza de difuzie descrește. Celelalte 2 etape se datorează adsorbției și transferului de la mezopori în micropori (Figurile 4.1 a-c).



a



b



c

Fig. 4.1. Modelul cinetic de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris) pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, T = 303K.

Dependența adsorbției ionilor de nitrit (a), valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru (b) și a conductivității soluțiilor la echilibru (c), în funcție de rădăcina pătrată a timpului de contactare

Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN și CAN-Cl, a fost studiat la diferite temperaturi. A fost construită forma liniarizată pentru modelele Langmuir; Freundlich (Figurile 4.2 și 4.3); Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich (Figurile A8.1-A8.4) ceea ce a permis calcularea parametrilor de sorbție [274].

După calcularea parametrilor de adsorbție pentru cărbunii activi studiați au fost construite izotermele de adsorbție (la 4 temperaturi) și s-a stabilit că datele experimentale sunt approximate cel mai bine de modelul de adsorbție Langmuir (Figurile 4.4, 4.5). Pentru ambele mostre de cărbuni activi (CAN și CAN-Cl) au fost calculate constantele izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich (Tabelele 4.5 și 4.6).

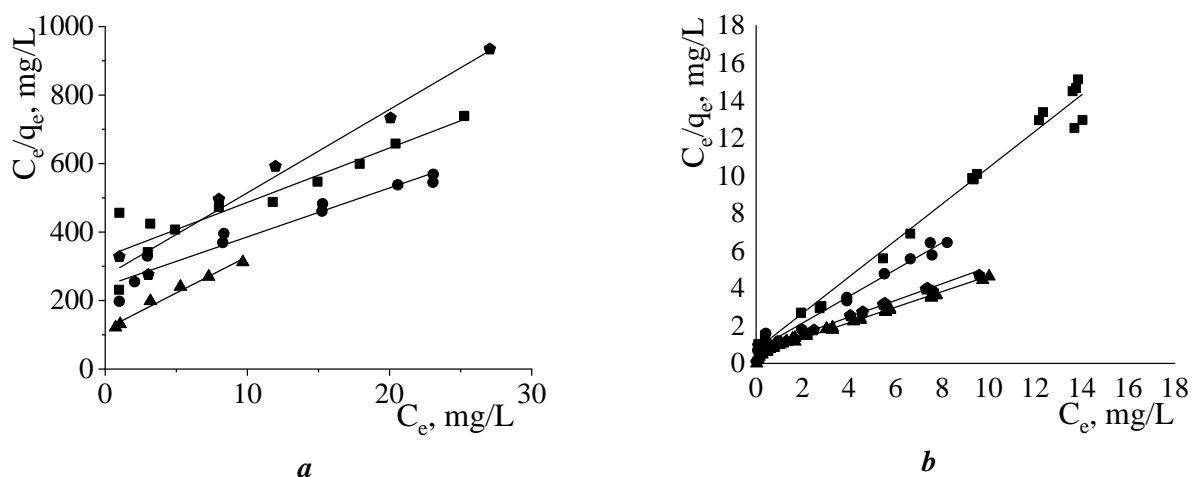


Fig. 4.2. Verificarea aplicabilității ecuației Langmuir, pentru cărbunii activi
(a) CAN și (b) CAN-Cl ■ 283K; ● 288K; ▲ 298K; ◆ 313K

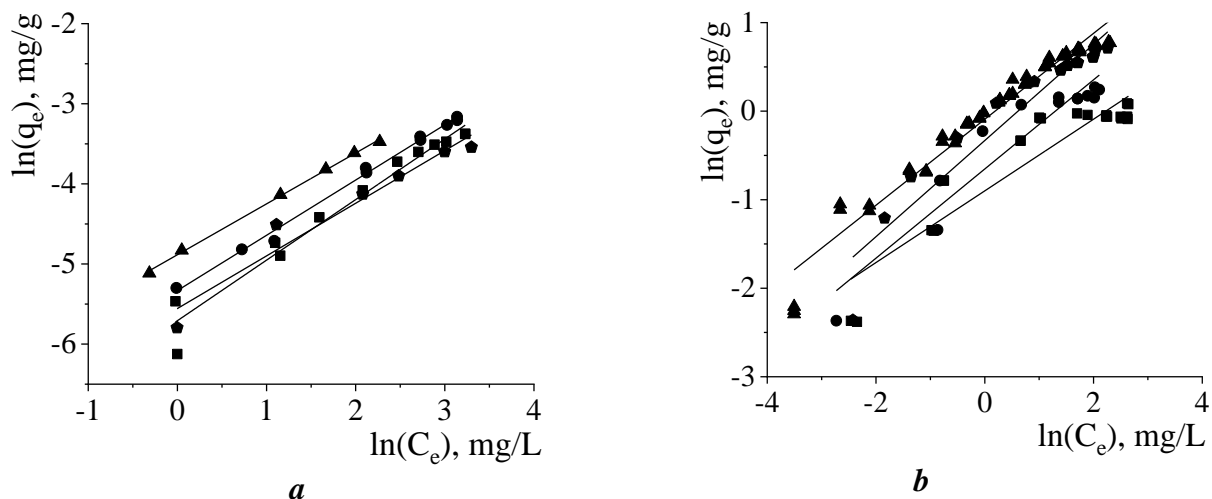


Fig. 4.3. Verificarea aplicabilității ecuației Freundlich, pentru cărbunii activi
(a) CAN și (b) CAN-Cl ■ 283K; ● 288K; ▲ 298K; ◆ 313K

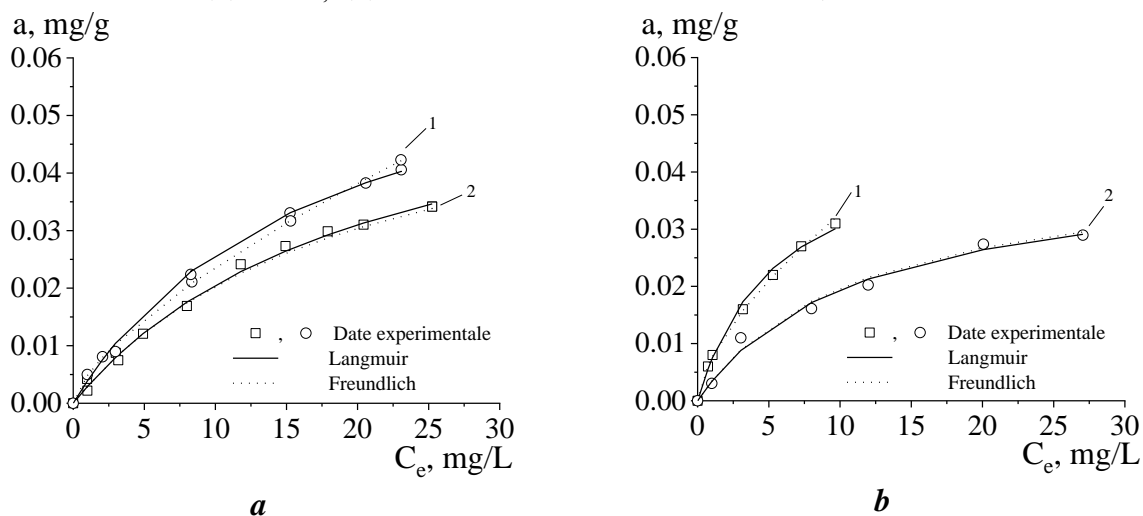


Fig. 4.4. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, obținute la diferite temperaturi: (a) 1 - 283K, 2 - 288K și (b) 1- 298K, 2 - 313K

Tabelul 4.5. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, la diferite temperaturi

Modelul izotermei	T, K	283	288	298	313
	Parametrii				
<i>Langmuir</i>	K_L (L/mg)	0,048	0,059	0,183	0,090
	Q_0 (mg/g)	0,063	0,044	0,040	0,041
	R^2	0,874	0,936	0,974	0,967
R_L		0,44 ÷ 0,95	0,42 ÷ 0,93	0,14 ÷ 0,35	0,28 ÷ 0,91
<i>Freundlich</i>	K_f (mg/g)	0,003	0,005	0,008	0,004
	n	1,323	1,450	1,575	1,522
	R^2	0,961	0,994	0,998	0,934
<i>Temkin-Pyzhev</i>	K_T (L/g)	0,988	0,968	2,231	1,309
	B_T	0,001	0,122	0,009	0,008
	R^2	0,942	0,934	0,965	0,969
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{ads} (mol ² /kJ ²)	$7,88 \times 10^{-7}$	$7,27 \times 10^{-7}$	$3,39 \times 10^{-7}$	$6,14 \times 10^{-7}$
	Q_0 (mg/g)	0,022	0,028	0,025	0,022
	E (kJ/mol)	796,56	829,31	1214,46	902,40
	R^2	0,743	0,659	0,882	0,886

Valorile adsorbției obținute experimental (la 283K - 0,035 mg/g; 288K - 0,042 mg/g; 298K - 0,031; 313K - 0,029) corelează cel mai bine cu cele calculate pentru modelul Langmuir. Valorile factorului de separare (R_L) denotă faptul că are loc o adsorbție favorabilă [6]. Iar, din graficele prezentate se observă că datele experimentale corelează cel mai bine cu modelul Langmuir, capacitatea de saturație a monostratului pe CAN fiind de 0,063 mg/g; 0,070 mg/g; 0,047 mg/g și 0,041 mg/g. Aplicând modelul Dubinin-Radushkevich s-a stabilit că la suprafața cărbunelui activ are loc adsorbția chimică pentru toate 4 temperaturi [9]. Pentru cărbunele activ CAN-Cl, din ecuațiile liniarizate (Figura 4.2 a-b) au fost calculați parametrii de adsorbție (Tabelul 4.6) și construite modelele teoretice (Figura 4.5). S-a stabilit că modelul Langmuir aproximează cel mai bine datele experimentale [10]; valorile adsorbției obținute experimental (la 283K - 1,091 mg/g; 288K - 1,310 mg/g; 298K - 2,162 mg/g; 313K - 2,040 mg/g) sunt mai apropiate de valorile adsorbției obținute pentru modelul Langmuir, comparativ cu modelul Dubinin-Radushkevich. Valorile R_L demonstrează că are loc o adsorbție favorabilă în sistemele modelate. Adicional, adsorbția favorabilă este confirmată de parametrul empiric ($1/n$) calculat pentru modelul teoretic Freundlich (283K, $1/n=0,405$; 288K, $1/n= 0,504$; 298K, $1/n=0,485$ și 313K, $1/n=0,543$) [278, 279]. Valorile constantei $1/n$ sunt cuprinse 0 și 1. Coeficientul de corelație (R^2), calculat pentru modelul teoretic Temkin-Pyzhev este mai aproape de 1 ca valoare, în comparație cu R^2 calculat pentru celelalte modele. Energia liberă determinată demonstrează că în sistemele modelate are loc adsorbția chimică, valorile calculate sunt >16 kJ/mol (Tabelul 4.6).

Conform datelor obținute (Figurile 4.6 și 4.7) la temperatura de 313K valoarea adsorbției ionilor de nitrit se micșorează. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că forțele dispersive de

interacțiune nitrit-cărbune activ diminuează, fapt observat și de alți cercetători pentru adsorbția substanțelor tensioactive pe cărbuni activi [14, 274].

În concluzie, se observă că ecuația Langmuir descrie cel mai bine datele experimentale obținute pentru cărbunii activi CAN și CAN-Cl. Procesul de adsorbție pentru cărbunele activ CAN-Cl este unul endoterm (Tabelul 4.12), iar valorile adsorbției maxime calculate cresc odată cu mărirea temperaturii (Tabelul 4.6). Unii cercetători consideră că modelul Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi [230]. În continuare, valorile obținute pentru modelul teoretic Langmuir au permis determinarea mărimilor termodinamice.

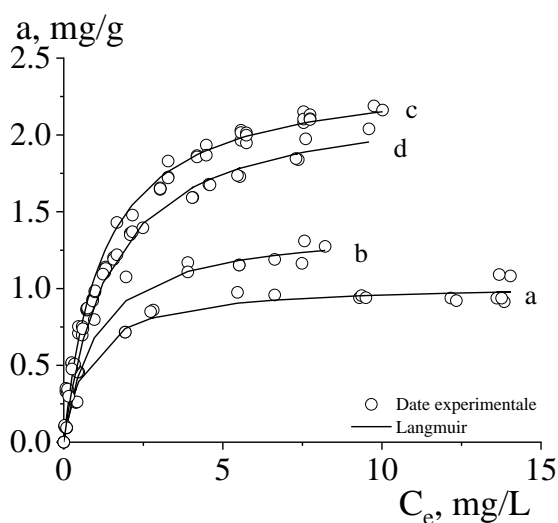


Fig. 4.5. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, obținute la diferite temperaturi: (a) 283K; (b) 288K, (c) 298K și (d) 313K

Tabelul 4.6. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite temperaturi

Modelul izotermei	T, K	283	288	298	313
	Parametrii				
Langmuir	K_L (L/mg)	1,318	0,976	0,828	0,694
	Q_0 (mg/g)	1,031	1,404	2,411	2,248
	R^2	0,988	0,984	0,989	0,989
R_L		0,02 ÷ 0,41	0,04 ÷ 0,047	0,03 ÷ 0,56	0,04 ÷ 0,58
Freundlich	K_f (mg/g)	0,406	0,520	0,912	0,718
	n	2,470	1,986	2,061	1,842
	R^2	0,849	0,893	0,959	0,909
Temkin-Pyzhev	K_T (L/g)	21,226	15,856	17,902	12,268
	B_T	0,182	0,264	0,405	0,414
	R^2	0,917	0,932	0,934	0,995
Dubinin-Radushkevich	K_{ads} (mol ² /kJ ²)	$7,10 \times 10^{-8}$	$5,90 \times 10^{-8}$	$3,71 \times 10^{-8}$	$6,78 \times 10^{-8}$
	Q_0 (mg/g)	0,878	1,054	1,452	1,667
	E (kJ/mol)	2653,72	2911,11	3671,11	2715,62
	R^2	0,910	0,834	0,825	0,966

Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl a fost studiat în dependență de valoarea pH-ului soluției. Valorile pH-ului și conductivității au fost înregistrate în soluțiile inițiale și după contactare-agitare. A fost construită forma liniarizată pentru modelele Langmuir; Freundlich; Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich (Figurile A8.5-A8.12) ceea ce a permis calcularea parametrilor de sorbție.

Astfel, pentru cărbunele activ CAN s-a stabilit că, odată cu mărirea pH-ului valoarea adsorbției scade considerabil de la 0,13 mg/g până la 0,07 mg/g (cca. 1,8 ori) (Figura 4.6 a-c). Conform rezultatelor prezentate în Tabelele 4.7 și 4.8, modelul izotermei Langmuir cel mai bine descrie datele experimentale. Factorul de separare ($R_L = 0,08 \div 0,92$) relevă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN este favorabil. Capacitatea de saturație a monostratului este cuprinsă între 0,080 ÷ 0,196 mg/g, iar valorile adsorbției obținute experimental (pH-3 0,138 mg/g; pH-5 0,132 mg/g; pH-7 0,122; pH-10 0,073 mg/g) sunt mai apropiate ca valoare de rezultatele teoretice pentru modelul Langmuir. Adicional, adsorbția favorabilă a fost confirmată de parametrul empiric calculat pentru modelul teoretic Freundlich ($1/n = 0,647; 0,614; 0,435$ și $0,375$). Energia liberă calculată demonstrează că în sistemele modelate are loc adsorbția chimică ($E = 981,52 \div 1267,95$ kJ/mol), confirmată și prin modelele cinetice. Valorile R^2 calculate pentru izotermele teoretice descrește în următorul șir: Langmuir > Freundlich ~ Temkin-Pyzhev > Dubinin-Radushkevich [277-280]. Din valorile adsorbției ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl se observă că odată cu mărirea pH-ului valoarea adsorbției scade de la 2,85 mg/g până la 0,68 mg/g (cca. 4,2 ori) (Figura 4.7). La un pH bazic ionii de nitrit se adsorb mai greu pe suprafața cărbunelui activ, din cauza concurenței cu ionii hidroxil, repulsiei electrostatice, dintre ionii de nitrit și suprafața cărbunelui activ. La un pH acid valorile adsorbției sunt mai mari, ceea ce ar putea fi atribuit atracției electrostatice dintre ionii de nitrit și suprafața cărbunelui activ; la valori ale pH-ului soluțiilor mai mici decât valoarea pH_{pzs} suprafața cărbunelui activ (CAN-Cl) este încărcată pozitiv (Figura A5.3), ceea ce atrage ionii de nitrit din soluții [285]. Conform parametrilor calculați (Tabelul 4.8), modelul izotermei Langmuir cel mai bine descrie valorile obținute experimental. Pentru cărbunele CAN-Cl în cazul a trei valori a pH-ului (pH 5, 7 și 10) și procesul de adsorbție este favorabil ($0 < R_L < 1$). De asemenea, parametrul empiric al modelului teoretic Freundlich ($1/n = 0,789; 0,546; 0,400$ și $0,478$) caracterizează procesul de adsorbție ca fiind favorabil. Conform valorilor R^2 , aplicabilitatea modelelor teoretice urmează șirul: Langmuir > Temkin-Pyzhev ~ Dubinin-Radushkevich > Freundlich [277-280]. Pentru a estima energia liberă (E) în sistemele modelate a fost aplicat modelul izotermei Dubinin-Radushkevich, iar valorile obținute relevă că la suprafața cărbunelui activ are loc adsorbția chimică pe tot domeniul de pH studiat (Tabelul 4.8).

Tabelul 4.7. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, la diferite valori inițiale a pH-ului

Modelul izotermei	pH Parametrii	3	5	7	10
		<i>Langmuir</i>	K_L (L/mg)	0,083	0,082
	Q_0 (mg/g)	0,196	0,130	0,134	0,080
	R^2	0,941	0,947	0,983	0,991
R_L		0,30 ÷ 0,92	0,28 ÷ 0,92	0,12 ÷ 0,78	0,08 ÷ 0,72
<i>Freundlich</i>	K_f (mg/g)	0,018	0,019	0,032	0,026
	n	1,546	1,628	2,300	2,665
	R^2	0,969	0,965	0,950	0,925
<i>Temkin-Pyzhev</i>	K_T (L/g)	1,320	1,227	3,330	4,500
	B_T	0,035	0,036	0,027	0,017
	R^2	0,932	0,930	0,970	0,969
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{ads} (mol ² /kJ ²)	$5,19 \times 10^{-7}$	$5,15 \times 10^{-7}$	$3,26 \times 10^{-7}$	$3,11 \times 10^{-7}$
	Q_0 (mg/g)	0,085	0,085	0,097	0,064
	E (kJ/mol)	981,52	985,32	1238,44	1267,95
	R^2	0,775	0,702	0,854	0,846

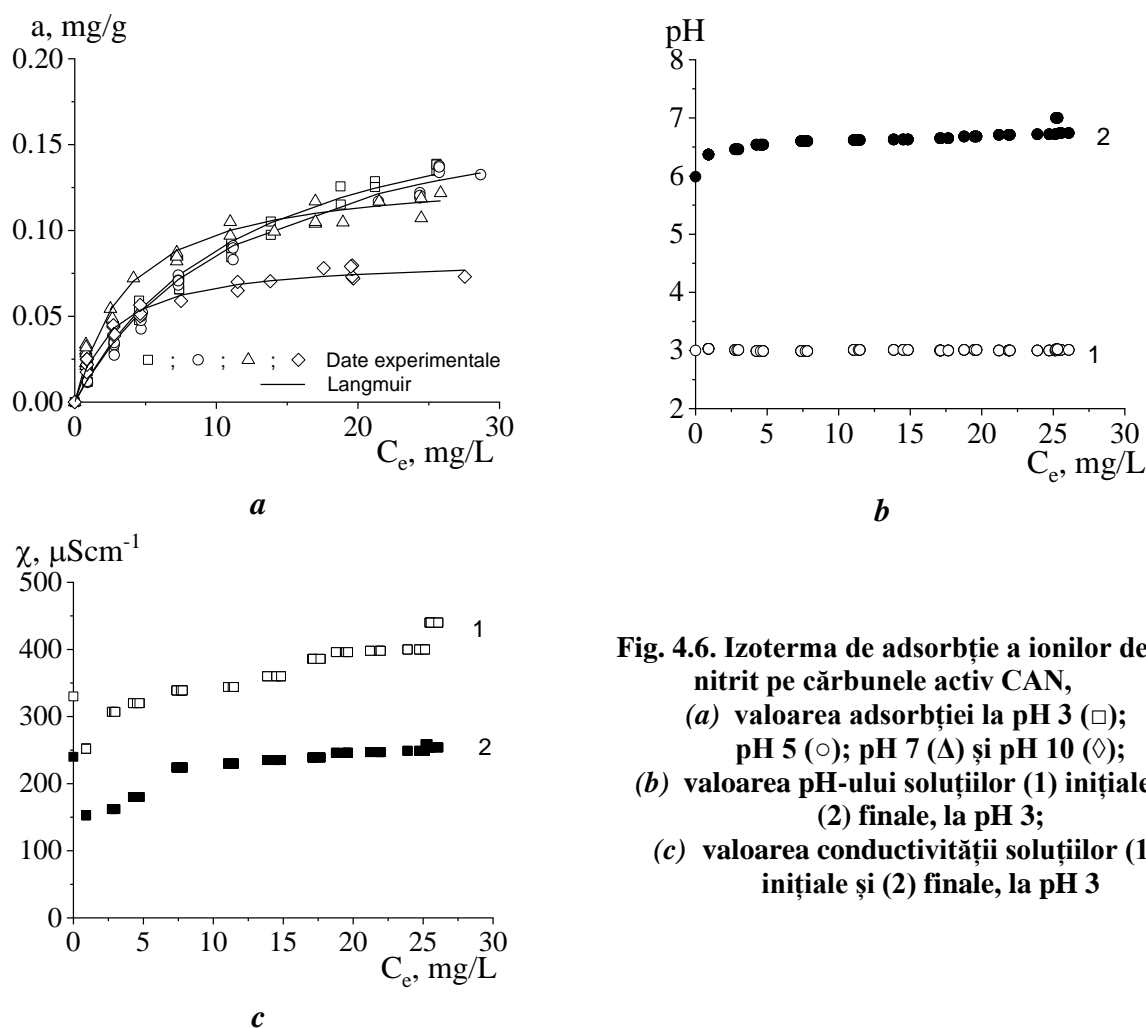
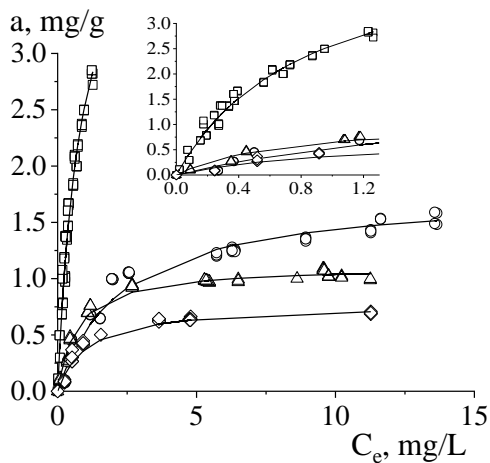
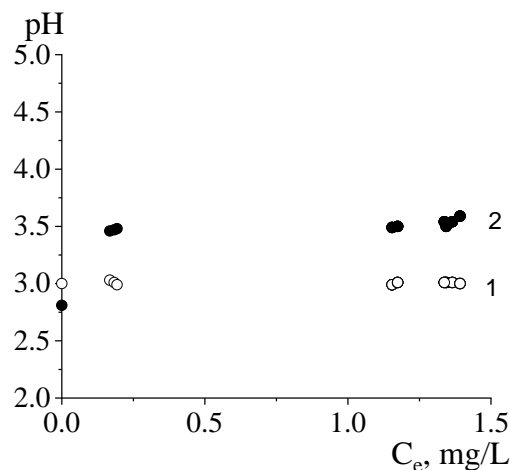


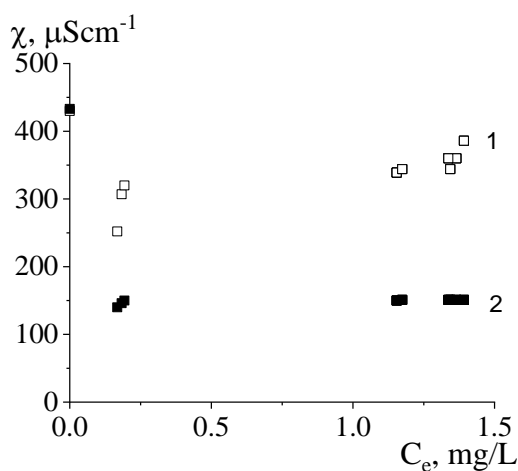
Fig. 4.6. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, (a) valoarea adsorbției la pH 3 (□); pH 5 (○); pH 7 (Δ) și pH 10 (◇); (b) valoarea pH-ului soluțiilor (1) inițiale și (2) finale, la pH 3; (c) valoarea conductivității soluțiilor (1) inițiale și (2) finale, la pH 3



a



b



c

Fig. 4.7. Izoterma de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl,
 (a) valoarea adsorbției la pH 3 (\square); pH 5 (\circ); pH 7 (Δ) și pH 10 (\diamond);
 (b) valoarea pH-ului soluțiilor (1) inițiale și (2) finale, la pH 3;
 (c) valoarea conductivității soluțiilor (1) inițiale și (2) finale, la pH 3

Tabelul 4.8. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite valori inițiale a pH-ului

Modelul izotermei	pH				
	Parametrii	3	5	7	10
Langmuir	K_L (L/mg)	1,192	0,430	1,419	0,930
	Q_0 (mg/g)	4,717	1,773	1,111	0,723
	R^2	0,856	0,955	0,995	0,987
R_L		0,02 ÷ 0,43	0,07 ÷ 0,69	0,03 ÷ 0,41	0,05 ÷ 0,51
Freundlich	K_f (mg/g)	2,992	0,480	0,493	0,302
	n	1,267	1,831	2,503	2,094
	R^2	0,956	0,790	0,828	0,786
Temkin-Pyzhev	K_T (L/g)	26,687	6,353	23,185	11,356
	B_T	0,691	0,348	0,200	0,158
	R^2	0,885	0,969	0,940	0,940
Dubinin-Radushkevich	K_{ads} (mol ² /kJ ²)	$3,56 \times 10^{-8}$	$1,75 \times 10^{-7}$	$6,58 \times 10^{-8}$	$1,29 \times 10^{-7}$
	Q_0 (mg/g)	2,194	1,262	0,944	0,665
	E (kJ/mol)	3747,65	1690,30	2756,58	1968,74
	R^2	0,922	0,942	0,921	0,988

Rezultatele obținute denotă că adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl (la diferite temperaturi și diferite valori ale pH-ului), este descrisă cel mai bine de modelul Langmuir, R_L atestă că procesul este favorabil. Faptul confirmat și de modelul izotermei Freundlich ($1/n$). Valorile calculate ale energiei libere demonstrează că procesul este condus de adsorbția chimică.

Pozițiile de pe suprafața cărbunelui activ în care s-a produs adsorbția pot fi categorizate în: (i) suprafața hidrofobă care cuprinde straturile de grafen; și (ii) grupele funcționale oxigenate ce sunt hidrofile. Acest fapt oferă două posibilități de adsorbție a ionilor de nitrit [286]: adsorbția prin interacțiunea dintre orbitalii π ai straturilor de grafen și anioni, sau mecanismul ionic care implică grupările funcționale oxigenate [283]. Pentru cărbunele activ CAN, cantitatea de ioni de nitrit a rămas aproape aceeași în intervalul de pH 5÷10, astfel se presupune că adsorbția are loc între electronii liberi ai anionilor cu electronii π delocalizați de pe pozițiile bazice Lewis (neoxigenate). Deci, mediul acid favorizează procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe ambii cărbuni activi (CAN și CAN-Cl), ceea ce este în concordanță cu datele descrise în literatură [230].

Reieșind din caracteristicile cărbunilor activi modificați cu ioni de clor (mostra CAN-Cl) de a adsorbi ionii de nitrit la valori mici ale pH-ului (avantajul este și conținutul mic de cenușă, capitolul 2) se recomandă utilizarea acestui cărbune activ în calitate de enterosorbent pentru adsorbția/eliminarea ionilor de nitrit din organismul uman (pH-ul stomacului variază de la 1-2 până la 4-5) [287].

Prezența *electroliților de suport* în procesul de adsorbție a ionilor pe adsorbânți carbonici deseori are o influență semnificativă [288, 289]. Studiile privind adsorbția metalelor grele în prezența clorurii și percloratului de sodiu ca electroliți de suport, au arătat că adsorbția scade puternic odată cu creșterea puterii ionice [290]. Diferiți ioni (cloruri, sulfați, carbonați, ș.a.) pot influența procesul de adsorbție a ionilor de nitrit însă nesemnificativ [291]. Adsorbția ionilor de nitrit se reduce semnificativ în prezența sărurilor alcaline (fosfat trisodic, acetat de sodiu) și a sărurilor neutre de clorură (clorura de sodiu, clorura de magneziu) comparativ cu cele observate în prezența sărurilor neutre de sulfat (sulfatul de sodiu, sulfatul de magneziu) și a sărurilor acide (sulfatul de zinc, dihidrogenofosfat de sodiu) [288]. Astfel, cu scopul de a determina influența electroliților de suport în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe adsorbânții carbonici CAN și CAN-Cl au fost selectate clorura de sodiu și percloratul de sodiu în concentrație de 0,1 N. Izoterma de adsorbție obținută în prezența electroliților de suport corespunde cel mai bine modelului de adsorbție Langmuir.

Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN și CAN-Cl, în prezența electrolitului de

suport a clorurii de sodiu și a percloratului de sodiu sunt reprezentate în Tabelele 4.9 și 4.10, din care se observă că au o acțiune negativă asupra procesului. Acest efect negativ asupra eficacității de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi în prezența clorurii și percloratului de sodiu poate fi atribuit legării competitive a ionilor de nitrit și a celor doi electroliți pe suprafața cărbunelui activ. Se pare că cărbunii activi au o afinitate mai mare pentru clorura și percloratul de sodiu decât pentru ionii de nitrit [292].

Tabelul 4.9. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, în prezența electroliților de suport

<i>Modelul izotermei</i>	<i>Parametrii</i>	<i>NaCl</i>	<i>NaClO₄</i>
<i>Langmuir</i>	K_L (L/mg)	0,011	0,013
	Q_0 (mg/g)	1,177	0,088
	R^2	0,165	0,287
R_L		0,73 ÷ 0,98	0,69 ÷ 0,98
<i>Freundlich</i>	K_f (mg/g)	0,014	0,001
	n	1,115	1,148
	R^2	0,965	0,982
<i>Temkin-Pyzhev</i>	K_T (L/g)	0,656	0,704
	B_T	0,078	0,007
	R^2	0,870	0,782
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{ads} (mol ² /kJ ²)	$6,79 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-7}$
	Q_0 (mg/g)	0,109	0,015
	E (kJ/mol)	858,12	811,10
	R^2	0,494	0,708

Tabelul 4.10. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, în prezența percloratului de sodiu

<i>Modelul izotermei</i>	<i>Parametrii</i>	<i>NaClO₄</i>
<i>Langmuir</i>	K_L (L/mg)	0,043
	Q_0 (mg/g)	0,033
	R^2	0,473
R_L		0,59 ÷ 0,95
<i>Freundlich</i>	K_f (mg/g)	0,002
	n	1,289
	R^2	0,959
<i>Temkin-Pyzhev</i>	K_T (L/g)	1,009
	B_T	0,005
	R^2	0,862
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{ads} (mol ² /kJ ²)	$7,18 \times 10^{-7}$
	Q_0 (mg/g)	0,010
	E (kJ/mol)	834,49
	R^2	0,670

În cazul adsorbției ionilor de nitrit pe adsorbantul carbonic CAN-Cl (Tabelul 4.9), valoarea adsorbției se micșorează de cca. 10 ori în prezența electrolitului de suport a clorurii de sodiu și de

cca. 60 ori în prezența electrolitului de suport a percloratului de sodiu, în comparație cu valoarea adsorbției în absența electrolitului. Această influență ar putea fi explicată prin valoarea pH-ului la echilibru, care poate influența procesul de adsorbție prin mai multe modalități: (i) modifică protonarea [293, 294]; (ii) facilitează ionizarea adsorbatului, posibil responsabilă de slăbirea legăturii și/sau creșterea desorbției adsorbatului de pe centrul de sorbție; (iii) modifică densitatea de sarcină pe suprafața adsorbantilor carbonici care afectează adsorbția adsorbatilor în mod diferit [178]. Pentru adsorbția ionilor de nitrit pe adsorbantul carbonic CAN-Cl, valoarea pH-ului la echilibru crește de la 5,5 (în absența electrolitului) până la 5,8 (în prezența clorurii de sodiu) și 6,5 (în prezența percloratului de sodiu). Conform datelor din literatură, electroliții de suport (acizi, neutri, alcalini) au efecte diferite/comparative asupra procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi [230]. Rezultatele obținute în lucrarea dată sunt într-o concordanță bună cu cele raportate în literatură, unde prezența electrolitului de suport clorura de sodiu reduce considerabil capacitatea de adsorbție a ionilor de nitrit comparativ cu absența acestuia. Însă, adsorbția altor poluanți în prezența clorurii de sodiu favorizează procesul de adsorbție comparativ cu absența acestuia de cca. 1,2 ori [230].

În concluzie se poate spune că, folosirea electroliților de suport (clorurii de sodiu și percloratului de sodiu) în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe adsorbantii carbonici CAN și CAN-Cl diminuează valoarea adsorbției, ce depinde și de valoarea pH-ului la echilibrul [289].

Determinarea parametrilor termodinamici ΔG° , ΔH° și ΔS°

Modelul teoretic Langmuir permite determinarea parametrilor termodinamici precum: energia Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) și entropia (ΔS°) (Tabelele 4.11 și 4.12). Valorile negative ale ΔG° , obținute pentru cărbunele activ CAN-Cl indică faptul că echilibrul procesului de adsorbție se atinge mai rapid la temperaturi mai ridicate. Rezultatele obținute (Tabelul 4.11, Figura 4.8 b) denotă faptul că procesul de adsorbție este spontan, înregistrând o majorare de 3,61 kJ/mol la creșterea temperaturii de la 283 la 288 K; de 4,64 kJ/mol de la 288 la 298 K și respectiv de 8,25 kJ/mol până la 313 K, astfel echilibrul de adsorbție se atinge mai rapid la temperatura de 313 K. Rezultate similare au fost raportate în literatură (valori în creștere a energiei Gibbs odată cu mărirea temperaturii) pentru procesul de adsorbție a ionilor de nitrit [283]. Valorile pozitive ale ΔG° , denotă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN nu este spontan (Tabelul 4.11, Figura 4.8 a) [295]. Valoarea negativă a entalpiei ($\Delta H^\circ = -0,0143$ kJ/mol) sugerează natura exotermă a adsorbției pentru mostra CAN, iar valoarea pozitivă ($\Delta H^\circ = 0,147747$ kJ/mol) indică faptul că reacția de adsorbție este endotermă pentru mostra CAN-Cl. Valoarea pozitivă a entropiei (ΔS°) indică faptul că pe adsorbant apar careva modificări structurale, iar eterogenitatea suprafeței

crește în timpul procesului de adsorbție [296]. Acest proces este caracteristic pentru cărbunele activ CAN-Cl, un motiv ar fi că moleculele de apă sunt eliberate ca urmare a schimbului molecular între moleculele de nitrit și grupele funcționale de pe suprafața cărbunelui activ. Valorile obținute pentru energia Gibbs pentru cărbunele activ CAN (pozitive) și pentru cărbunele activ CAN-Cl (negative) sunt diferite de cele raportate în literatură [291].

Tabelul 4.11. Constantele termodinamice calculate pentru procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN

T, K	$\Delta G^\circ,$ J/mol	$\Delta H^\circ,$ kJ/mol	$\Delta S^\circ,$ $J/(mol \cdot K)$
283	969,3635	-0,0143	-3,43751
288	993,4261		
298	1024,364		
313	1079,364		

Tabelul 4.12. Constantele termodinamice calculate pentru procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl

T, K	$\Delta G^\circ,$ J/mol	$\Delta H^\circ,$ kJ/mol	$\Delta S^\circ,$ $J/(mol \cdot K)$
283	-14561,6	0,147747	51,63725
288	-14923,0		
298	-15387,8		
313	-16213,9		

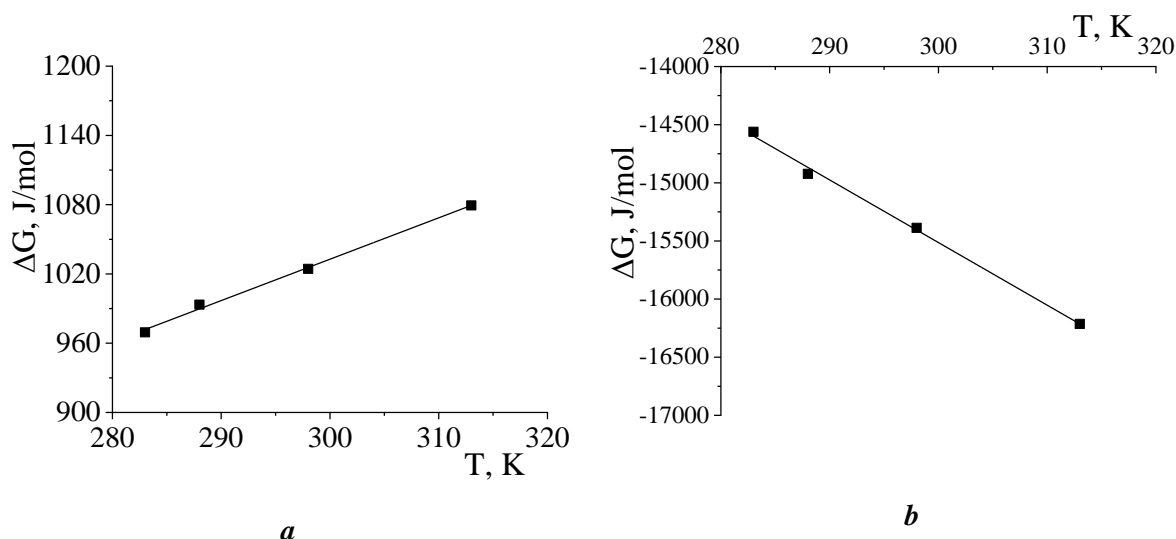


Fig. 4.8. Variația energiei Gibbs în funcție de temperatură, pentru procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe mostrele (a) CAN și (b) CAN-Cl

Mecanismul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi

În baza rezultatelor obținute pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunii studiați în funcție de concentrația ionilor de nitrit în soluție, valoarea pH-ului și temperatură se poate propune mecanismul de adsorbție.

Corespunderea datelor experimentale cu modelul cinetic de ordinul pseudo-doi, sugerează că etapa determinantă în acest proces este chemosorbția. Iar modelul izotermei Langmuir, care aproximează cel mai bine datele experimentale sugerează că procesul de adsorbție este dominat de chemosorbție pe suprafețe omogene energetic, și procesul este favorabil (conform valorii R_L). Valoarea energiei libere de adsorbție (E) calculată din ecuația Dubinin-Radushkevich, demonstrează că în sistemele modelate are loc adsorbția chimică.

Pentru cărbunii activi inițiali, care sunt săraci în grupe funcționale pe suprafață, în procesul de adsorbție participă pozițiile C_π . Aceste poziții sau centri de adsorbție (C_π) sunt puternic influențate de valoarea pH-ului soluției. În domeniul acid protonii (H^+) sunt concentrați pe pozițiile C_π și structura grafitică a cărbunelui activ încărcată pozitiv atrage ionii de nitrit. În domeniul bazic, ionii OH^- sunt competitivi cu ionii de nitrit, și suprafața grafitică a cărbunelui activ devine încărcată negativ, și în consecință respinge ionii de nitrit [326].

Comparativ, pentru ambii cărbuni activi (CAN, CAN-Cl) în adsorbția ionilor de nitrit are o mare importanță valoarea pH-ului soluției, dar nu atât de semnificativă pe cât chimia suprafeței cărbunilor activi și pH_{pzs} [160, 291].

Prin coroborarea rezultatelor obținute în lucrarea dată cu cele raportate în literatură se propune mecanismul de adsorbție electrostatică a ionilor de nitrit pe cărbunii activi. Prin protonarea grupelor hidroxil (ecuația 4.1) de pe suprafața cărbunilor activi se formează centri de adsorbție încărcăți pozitiv, care asigură o creștere a adsorbției electrostatice a ionilor de nitrit (ecuația 4.2).



Diferența în capacitatea de adsorbție a cărbunilor studiați (CAN și CAN-Cl) pentru ionii de nitrit este explicată de valori diferite a pH_{pzs} (CAN-Cl 5,75 și CAN 8,25).

Testarea catalizatorilor pe suport de cărbune activ pentru eliminarea ionilor de nitriți din apă

Testarea catalizatorilor cu oxizi de cupru și mangan pe suport de adsorbant carbonici în procesul de adsorbție/oxidare a ionilor de nitrit din apă s-a efectuat în condiții statice, la un raport solid: lichid de 1:100, concentrația inițială a ionilor de nitrit în soluție a fost 10 mg/L și pH 5,5. După contactare-agitare timp de 24 ore a fost determinată în soluție concentrația ionilor de nitrit,

pH-ul și conductivitatea soluției, valoarea adsorbției și eficiența R (%). Din analize comparative a eficacității catalizatorilor (R, %) de eliminare a ionilor de nitrit din apă, pentru seria E se evidențiază mostrele modificate cu oxizi de cupru (Figura 4.9); pentru catalizatorii din seria C se evidențiază mostrele modificate cu oxizi de mangan (Figura 4.10). Capacitatea de eliminare a nitriților din apă în prezența catalizatorilor cu oxizi de cupru atinge cca. 90 %, și este în concordanță cu activitatea redox a catalizatorilor evaluată prin metoda chemiluminiscentei (Figura 3.25) [165].

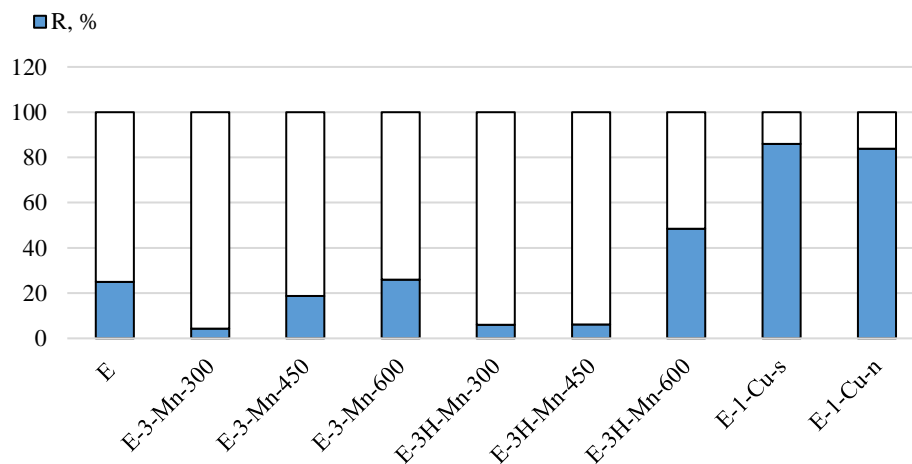


Fig. 4.9. Eficiența mostrelor de cărbuni activi din seria E în procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă [165]

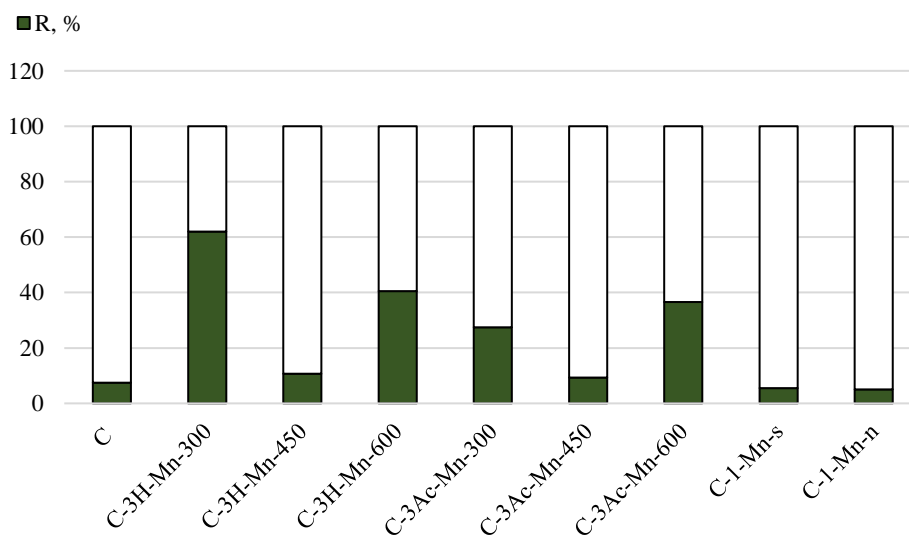


Fig. 4.10. Eficiența mostrelor de cărbuni activi din seria C în procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă [165]

Testarea cărbunilor activi autohtoni pentru eliminarea ionilor din apă

Consumul de apă poluată cu ioni de nitrat și nitrit influențează negativ sănătatea consumatorilor prin apariția methemoglobinemiei (în special la copii mici) și prin formarea compușilor N-nitrozo, compuși cu potenția cancerigen [287]. Scopul cercetărilor a fost de a testa o serie de cărbuni activi autohtoni pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă prin procesul de oxidare/adsorbție în prezența oxigenului dizolvat din aer [271].

În cercetări au fost folosiți cărbuni activi obținuți din coji de nuci și lemn de măr (CA-N și CA-M) și modificați prin oxidare (descrierea mostrelor în capitolele 2 și 3). Cercetările de testare a cărbunilor activi pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă naturală s-au realizat folosind apă de izvor (izvorul Valea Morilor, or. Chișinău), cu o cantitate de ioni de nitrit de 9,45 mg/L. Toate experimentele au fost efectuate în aceleași condiții: temperatură, raportul solid/lichid egal cu 1/200, debitul de barbotare a aerului de 1,4 L/min, timpul de contactare/tratare a apei a fost de 5 ore. Rezultatele experimentului au arătat că, rata de eliminare a ionilor de nitrit în condiții oxice, în prezența cărbunilor activi cu suprafața bazică (CA-N și CA-M), este neglijabilă (cca. 1%). În cazul folosirii cărbunilor activi oxidați (mostrele CA-Mox, CA-Mox-u și CA-Nox-u), care sunt bogăți în grupe funcționale acide, rata de eliminare a ionilor de nitrit din apa naturală model (pH 8,1) este de 40-705%, totodată, cota parte a ionilor de nitrit oxidați până la ioni de nitrat constituie 20-30%. În concluzie, rezultatele cercetărilor demonstrează necesitatea utilizării cărbunilor activi oxidați în procesul de eliminare din apă a ionilor de nitrit în condiții oxice. Eficiența cărbunilor activi pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă scade în ordinea: CA-Mox>CA-Mox-u~CA-Nox-u>CA-M~CA-N.

4.2. Evaluarea procesului de adsorbție a ionilor de metale pe cărbunii activi

Prezența metalelor grele în mediu este o preocupare majoră din cauza toxicității lor pentru multe forme de viață. Odată cu creșterea numărului de reactoare nucleare, poluarea radioactivă a apei și a solului este în creștere. Metalele grele și radioactive (cum ar fi plumbul, cadmiul, arseniul, cesiul, stronțitul, cobaltul, mercurul, etc.) sunt poluanți persistenți cu potențiale pericole, care au o toxicitate ridicată, biodegradare dificilă și se acumulează ușor în organisme [297]. Metalele grele radioactive au un efect mai complex asupra organismului viu, deoarece radiația ionizantă a ionilor încorporați poate descompune ADN-ul, proteinele și alte biomolecule [298]. Adsorbția pe cărbuni activi este una dintre procedurile des utilizate pentru legarea metalelor toxice [10, 59, 299-303].

Forțele de interacțiune a metalelor grele cu grupele funcționale de pe suprafața cărbunilor activi oxidați depinde de mai mulți factori, cum ar fi: concentrația soluției, pH-ul, temperatura,

structura electronică a ionului, raza, cantitatea și calitatea grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi oxidați, etc.

Prezența pe suprafața cărbunilor activi oxidați a grupelor funcționale cu diferit caracter conduce la interacțiunea diferențiată a ionilor de metale cu suprafața adsorbantului [10].

Procesul de adsorbție a ionilor de metale pe cărbuni activi a fost studiat folosind ioni de metale toxice (plumb, cadmiu, arseniu, cesiu, stronțiu, cobalt, mercur), în funcție de valoarea pH-ului, concentrație și temperaturii. Analiza comparativă a capacității de adsorbție a cărbunilor activi pentru ionii de metale toxice din soluții evidențiază mostrele modificate prin oxidare, iar cel mai bine se adsorb ionii de cobalt, plumb, cadmiu și stronțiu (Figura 4.11) [235].

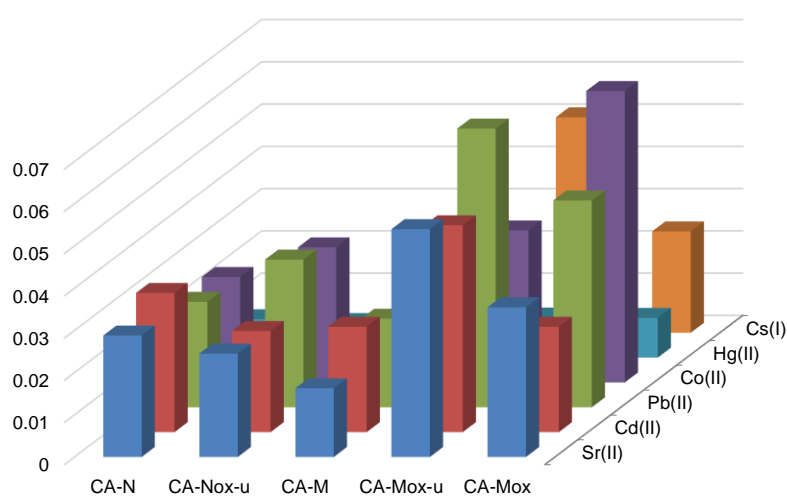


Fig. 4.11. Capacitatea de adsorbție (a, mmol/g) a cărbunilor activi pentru ioni de metale la pH-ul 4 [235]

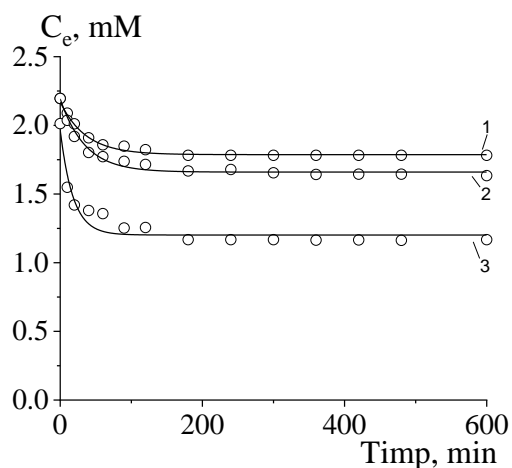
Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de metale

Pentru determinarea curbelor cinetice de adsorbție a ionilor de metale, probele de cărbuni activi (0,5 g) cu fracția de lucru cuprinsă între 0,63÷0,8 mm au fost contactate cu 50 mL soluție de săruri ale metalelor (nitrat de cobalt(II), nitrat de stronțiu(II)) cu concentrația de cca. 1-2 mmol/L cu valoarea pH-ului 4, contactare/agitare pe agitator cu platformă și termostatare (temperatura 20±2°C). După intervale de timp prestabilite, fazele solid/lichid au fost separate prin filtrare prin hârtie de filtru cu bandă albastră. În soluțiile de echilibru a fost determinată concentrația ionilor de metale, valoarea pH-ului și a conductivității. În Figura 4.12 a-c sunt prezentate curbele cinetice ale procesului de adsorbție a ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați (CA-Mox, CA-Mox-u și CA-Nox-u), valoarea pH-ului și valoarea conductivității soluțiilor.

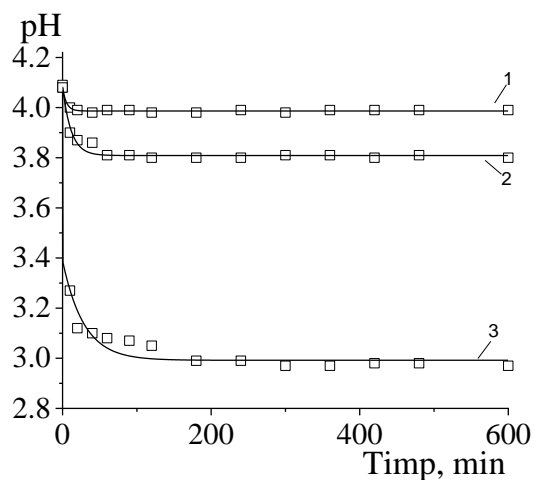
Dinamica procesului de adsorbție controlează viteza de adsorbție a solutului (a ionilor de metale în cazul dat) și această viteză, la rândul său, determină timpul de retenție al adsorbatului (ionilor de metale) la interfața solid-soluție. Constantele vitezei de adsorbție, calculate din modelele cinetice de ordinul pseudo-unu și pseudo-doi au fost folosite pentru a descrie adsorbția ionilor de metale pe cărbunii activi studiați [212-216]. Conformitatea dintre datele experimentale și valorile prezise de diferite modele a fost exprimată în termeni de coeficient de corelație (R^2). O valoare relativ ridicată a lui R^2 indică faptul că un anumit model a descris cu succes cinetica adsorbției ionilor de metale pe cărbuni activi.

Viteza de adsorbție a ionilor de cobalt(II) crește rapid până la cca. 50–60 min de contactare a fazelor, după care creșterea vitezei este lentă până se atinge o valoare relativ constantă. Echilibrul de adsorbție a ionilor de cobalt(II) pe cărbunii activi oxidați (mostrele CA-Mox, CA-Mox-u și CA-Nox-u) se stabilește timp de cca. 100 min, după cum se vede din curbele cinetice de variație a concentrației ionilor de cobalt(II) în soluție, valoarea pH-ului și a conductivității soluțiilor (Figura 4.12, Tabelul 4.13). Adsorbția ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați este foarte bine descrisă de modelul cinetic de ordinul pseudo-doi, deoarece valorile adsorbției calculate sunt apropiate de cele experimentale, iar valoarea coeficientului de corelație (R^2) este aproape de 1 (0,999) în comparație cu valoarea R^2 obținută pentru modelul cinetic pseudo-unu (<0,921) (Tabelul 4.13 și Tabelul A9.1). Acest mecanism de adsorbție a ionilor de cobalt pe cărbuni activi, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi, a fost identificat și de alți autori [304-306]. Aplicabilitatea modelului cinetic de ordinul pseudo-doi sugerează că adsorbția ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați se bazează pe chemosorbție, implicând un schimb de electroni între adsorbat și adsorbant unde ionii de cobalt sunt atașați pe suprafața cărbunilor activi prin legătură chimică [304-307].

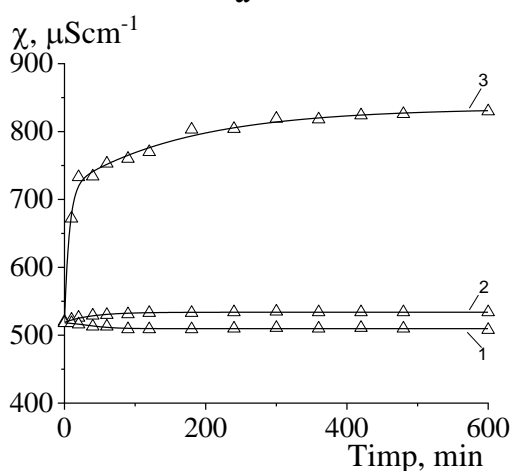
Predicția etapei limitatoare de viteză este un factor important ce trebuie luat în considerare în procesul de adsorbție. Pentru adsorbția la interfața solid/lichid, procesul de transfer al solutului de obicei este caracterizat de transferul extern de masă (difuzia în filmul de soluție de la suprafața particulei de cărbune activ) sau difuzia în particulă sau ambele. În Figura 4.13 a-c și Figura A9.1 este prezentată dependența adsorbției ionilor de cobalt în funcție de rădăcina pătrată a timpului, conform modelului Weber-Morris [214]. Procesul de adsorbție a ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați tinde să urmeze 3 faze, acestea sunt cel mai distincte pe curbele obținute pentru mostra CA-Mox (Figura 4.13). Dependența este multiliniară, conține trei etape, primele doua etape a difuziei intraparticulă sugerează că procesul de adsorbție decurge prin faza de adsorbție pe suprafața particulei și difuzia intraparticulă. Cea de a treia etapă este etapa de stabilire a echilibrului de adsorbție [214].



a



b

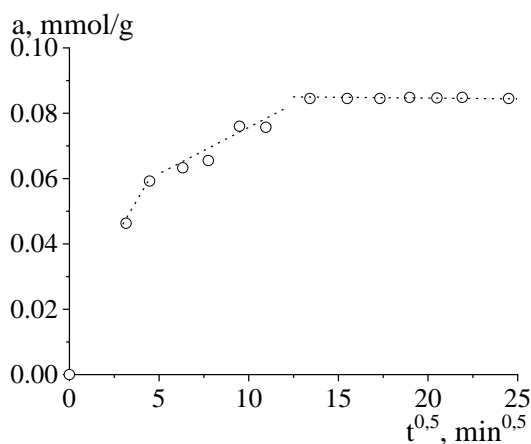


c

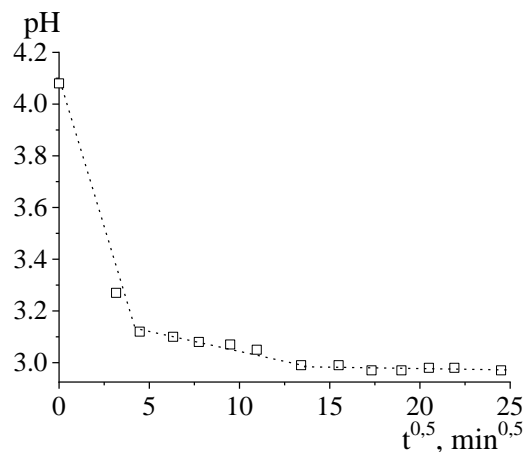
Fig. 4.12. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați. (a) variația concentrației ionilor de cobalt (1) CA-Nox-u, (2) CA-Mox-u, (3) CA-Mox; (b) valoarea pH-ului soluțiilor (1) CA-Nox-u, (2) CA-Mox-u, (3) CA-Mox; (c) valoarea conductivității soluțiilor (1) CA-Nox-u, (2) CA-Mox-u, (3) CA-Mox. Raport solid:lichid - 1:100, pH 4

Tabelul 4.13. Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor cobalt ($C_0(\text{Co}^{2+}) = 2 \text{ mmol/L}$) pe cărbunii activi oxidați. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Ho și McKay)

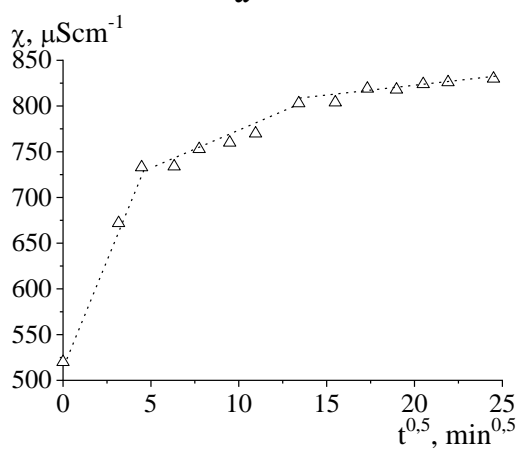
<i>Mostra</i>	$q_e(\text{exp}),$ <i>mmol/g</i>	$K_2,$ <i>g/mmolmin</i>	$q_e(\text{cal}),$ <i>mmol/g</i>	R^2
CA-Mox	0,085	0,91398	0,087	0,999
CA-Mox-u	0,056	0,76945	0,058	0,999
CA-Nox-u	0,041	1,32650	0,043	0,999



a



b



c

Fig. 4.13. Modelul cinetic de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris) pentru adsorbția ionilor de cobalt pe cărbunele activ oxidat CA-Mox. Dependența adsorbției ionilor de cobalt (*a*), valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru (*b*) și valoarea conductivității soluțiilor la echilibru (*c*) în funcție de rădăcina pătrată a timpului

Pentru cazul adsorbției ionilor de stronțiu(II) din soluții apoase (concentrația de cca. 1 mmol/L) echilibrul de adsorbție, atât pentru cărbunii activi inițiali cât și pentru cărbunii activi oxidați, se stabilește timp de cca. 100 min, în comparație cu cinetica de adsorbție a ionilor de cobalt, acest proces este de cca. 2 ori mai rapid (Figura 4.14 și Figurile A9.2-A9.4). Valoarea pH-ului soluției de stronțiu după contactare cu cărbunele activ CA-M crește de la 4,0 la 5,2 (Figura 4.14 b), iar valoarea conductivității scade de la 338 la 290 (Figura 4.14 c), totodată pe ambele dependențe se observă 2 inflexiuni. Astfel de inflexiuni au fost observate și de alți autori, care presupun că adsorbția ionilor de stronțiu are loc în câteva etape [308]. Printre mostrele de cărbune activ oxidat, ca și în cazul adsorbției ionilor de cobalt, se distinge proba CA-Mox, care prezintă cea mai mare capacitate de adsorbție pentru ioni de stronțiu (Figura 4.14). Este interesant comportamentul cărbunilor activi oxidați (CA-Mox, CA-Mox-u și CA-Nox-u) în soluțiile de clorură de stronțiu, mostra CA-Mox tinde să micșoreze valoarea pH-ului, de la 4,0 la 3,5 în primele minute de contactare și crește treptat până la cca. 3,7, ceea ce corespunde cu timpul de stabilire a echilibrului (Figura 4.14 b). Pentru mostrele CA-Mox-u și CA-Nox-u valoarea pH-ului crește de

la 4,0 la 4,5 și 5,7, respectiv (Figura A9.3 și A9.4). Acest lucru sugerează că valoarea pH-ului soluției de nitrat tinde spre valoarea pH_{pzs} a cărbunilor activi (a se vedea capitolul 3, Figurile 3.20-3.22, Figurile A5.14-5.19).

Adsorbția ionilor de stronțiu pe cărbunii activi studiați este descrisă de modelul cinetic de ordinul pseudo-doi; valoarea adsorbției calculate este apropiată de cea determinată experimental, iar coeficienții de corelație pentru cărbunii activi inițiali și oxidați sunt aproape de 1, spre deosebire de cazul modelului cinetic pseudo unu ($R^2 = 0,524-0,915$) (Tabelul A9.2 și Tabelul 4.14). Conform datelor publicate în literatura de specialitate cinetica procesului de adsorbție a ionilor stronțiu pe cărbunii activi este cel mai bine descrisă de modelul cinetic de ordinul pseudo-doi [309-311].

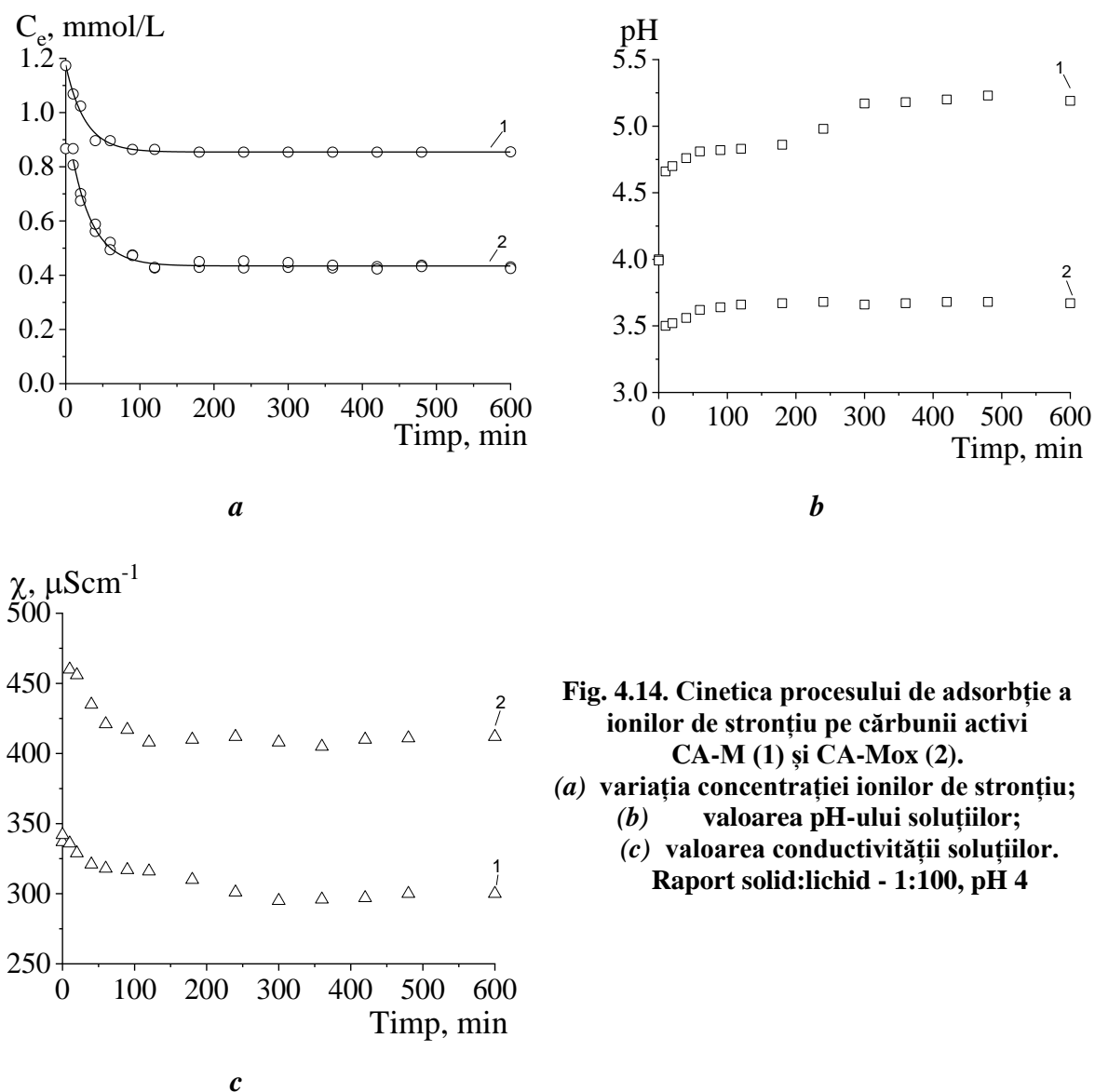


Fig. 4.14. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de stronțiu pe cărbunii activi CA-M (1) și CA-Mox (2). (a) variația concentrației ionilor de stronțiu; (b) valoarea pH-ului soluțiilor; (c) valoarea conductivității soluțiilor. Raport solid:lichid - 1:100, pH 4

Tabelul 4.14. Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor stronțiu ($C_0(\text{Sr}^{2+})= 1 \text{ mmol/L}$) pe cărbunii activi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Ho și McKay)

<i>Mostra</i>	$q_e(\text{exp}),$ <i>mmol/g</i>	$K_2,$ <i>g/mmolmin</i>	$q_e(\text{cal}),$ <i>mmol/g</i>	R^2
<i>CA-M</i>	0,032	2,37233	0,033	0,999
<i>CA-N</i>	0,034	2,13791	0,035	0,991
<i>CA-Mox</i>	0,076	1,56193	0,077	0,999
<i>CA-Mox-u</i>	0,041	1,47768	0,043	0,999
<i>CA-Nox-u</i>	0,034	1,89445	0,035	0,999

Datele experimentale pentru adsorbția ionilor de stronțiu(II) pe cărbunii activi oxidați și neoxidați au fost testate prin aplicarea modelului de difuzie intraparticulă în scopul identificării mecanismului implicat în procesul de sorbție. În general, pot exista două sau mai multe etape consecutive implicate în adsorbția unui adsorbat de către un adsorbant solid poros, acestea sunt: (1) difuzia în film sau difuzia de suprafață, unde sorbatul este transportat din soluție la suprafața externă a sorbantului; (2) difuzia intraparticulă sau difuzia în por, unde moleculele de sorbat se deplasează în interiorul particulei de sorbant; (3) adsorbția pe centri de adsorbție interni, în porii sorbantului [214].

Conform Figurilor 4.15 și 4.16 procesul de adsorbție decurge în două etape; prima etapă, liniară pentru mostra CA-M (Figura 4.16) și curbată pentru CA-Mox (Figura 4.15), este urmată de a doua etapă liniară și curbele nu trec prin origine. Aceste două etape ale modelului de difuziune intraparticulă sugerează că procesul de adsorbție decurge prin sorbția ionilor de stronțiu(II) pe suprafața cărbunilor activi și difuzia intraparticulă. Porțiunea inițială curbată a dependenței indică asupra efectului stratului sau filmului de soluție de la suprafața particulelor de adsorbant pe când porțiunea a doua, liniară, se datorează difuziei intraparticulă sau în por [218, 284].

Procesul de adsorbție a ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) a fost descris prin aplicarea modelelor izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich. Datele experimentale pentru adsorbția ionilor de cobalt pe mostrele de cărbune activ oxidat (CA-Mox, CA-Mox-u, CA-Nox-u) sunt cel mai bine descrise de modelul izotermei teoretice Langmuir (Figura 4.16 și Tabelul 4.15), ceea ce corelează bine și cu datele de literatură [166, 279, 280]. Conform izotermelor de adsorbție, cărbunele activ CA-Mox adsoarbe cca. 0,079 mmol/g, CA-Mox-u cca. 0,051 mmol/g și CA-Nox-u cca. 0,038 mmol/g ioni de cobalt. Valoarea R^2 a celor patru modele teoretice aplicate pentru descrierea adsorbției ionilor de cobalt(II) pe cărbunii activi oxidați descrește în ordinea: Langmuir>Temkin-Pyzhev>Dubinin-Radushkevich>Freundlich. Este clar că modelul Langmuir corespunde unei atracții electrostatice dominante, mecanismului de schimb ionic și de complexare, pe când ordinea modelelor pune în evidență că procesul de

adsorbție a implicat adsorbția fizică și procesul de complexare la suprafața eterogenă externă a cărbunilor activi oxidați [305].

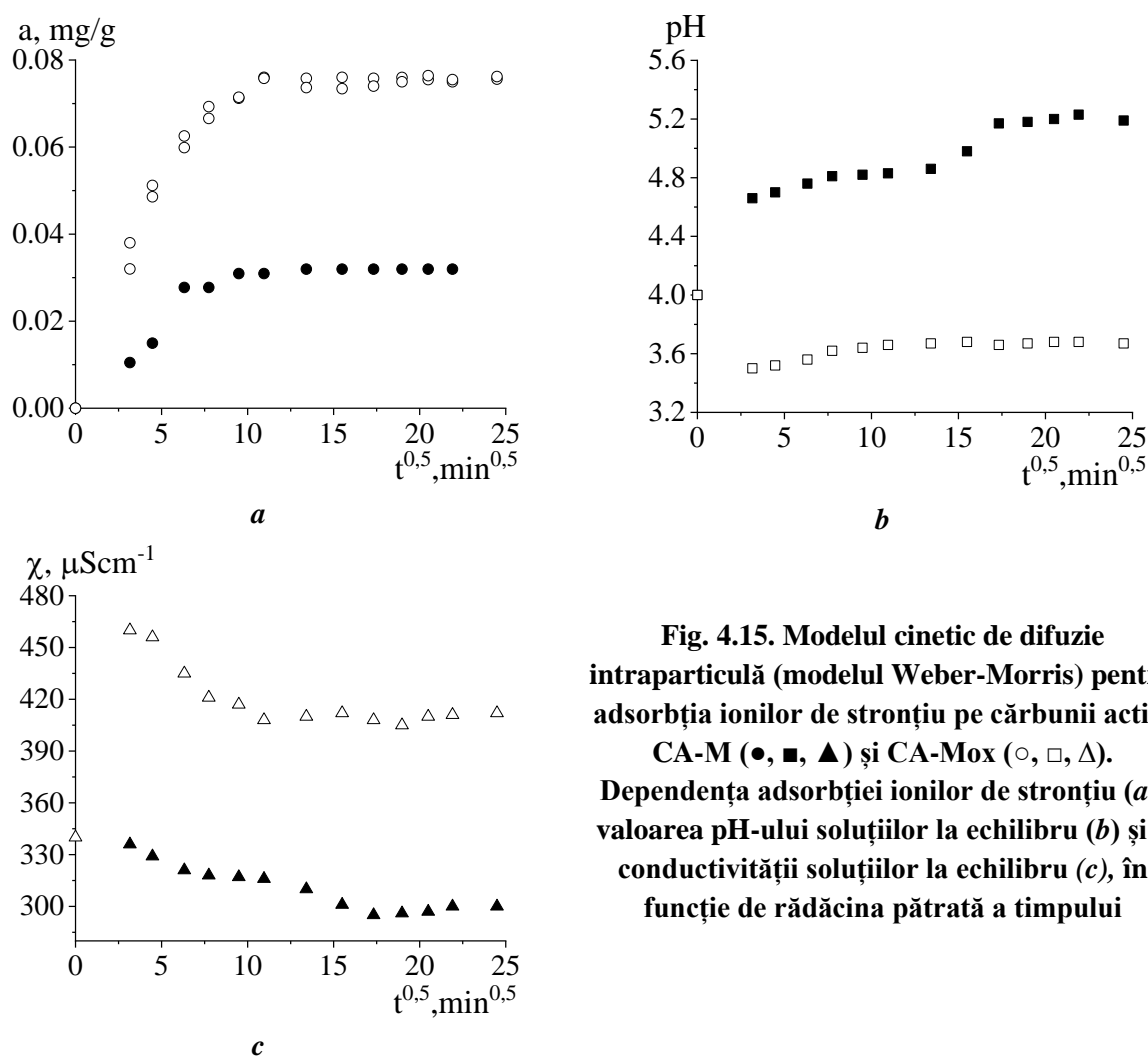


Fig. 4.15. Modelul cinetic de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris) pentru adsorbția ionilor de stronțiu pe cărbunii activi CA-M (●, ■, ▲) și CA-Mox (○, □, △). Dependența adsorbției ionilor de stronțiu (a), valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru (b) și a conductivității soluțiilor la echilibru (c), în funcție de rădăcina pătrată a timpului

Izoterme de adsorbție a ionilor de metale pe cărbuni activi

Conform datelor prezentate în Tabelul 4.15, capacitatea de adsorbție maximă în monostrat pentru ionii de cobalt(II) pe cărbunii activi oxidați (calculată conform modelului Langmuir) este de 0,075 mmol/g pentru mostra CA-Mox, 0,069 mmol/g pentru mostra CA-Mox-u și 0,040 mmol/g pentru mostra CA-Nox-u, și valoarea R^2 de 0,989, 0,979 și 0,999, respectiv. Constanta Langmuir (K_L) a fost utilizată pentru determinarea factorului de separare R_L . Pentru toți cărbunii activi oxidați (CA-Mox, CA-Mox-u, CA-Nox-u) valoarea R_L s-a încadrat în limitele $6,1 \cdot 10^{-6} \div 2,2 \cdot 10^{-4}$, ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție a ionilor de cobalt(II) pe mostrele studiate este foarte favorabil [299, 304-306]. Energia liberă calculată după modelul Dubinin-Radushkevich, denotă că are loc o sorbție chimică în sistemul modelat (Tabelul 4.15).

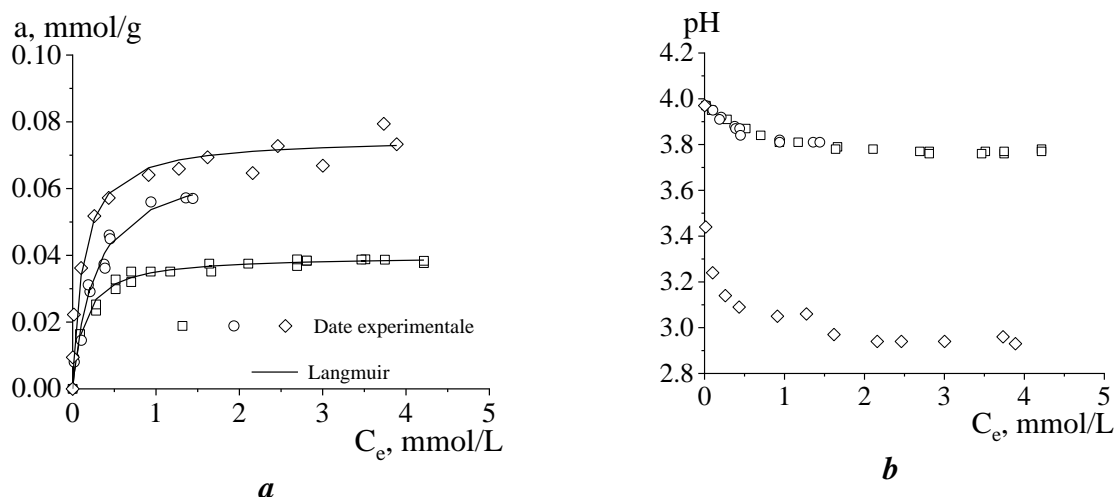


Fig. 4.16. Izoterma de adsorbție a ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați
 (◇) CA-Mox, (○) CAMox-u și (□) CA-Nox-u:
 (a) valoarea adsorbției ionilor de cobalt; (b) valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru.
 Raport solid:lichid - 1:100, pH 4

Grupele funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activi joacă un rol important în adsorbția ionilor de metale din soluții [10, 59, 299, 306, 312]. La contactarea cărbunelui activ cu o soluție apoasă grupele funcționale acide de pe suprafață sunt ionizate, ionii de H⁺ sunt eliberați în soluție iar suprafața cărbunelui activ se încarcă negativ, pe suprafață apar centri de adsorbție încărcăți cu sarcină negativă [313]. Cu cât este mai mare numărul de grupări acide pe suprafața cărbunelui activ, cu atât va fi mai negativă sarcina de pe suprafața cărbunelui activ. Acest lucru duce la creșterea atracțiilor electrostatice dintre suprafața cărbunelui activ încărcată cu sarcini negative și cationii de metal încărcăți pozitiv [10, 59, 299, 313].

Valoarea pH-ului soluției de azotat de cobalt după contactare cu cărbunii activi oxidați scade datorită grupelor funcționale acide de pe suprafață și efectului de ionizare al acestora. Pentru mostra CA-Mox valoarea pH-ului soluțiilor de azotat de cobalt la echilibru scade gradual de la cca. 4 la cca. 3, când se atinge și echilibrul de adsorbție a ionilor de cobalt, iar pentru mostrele CA-Mox-u și CA-Nox-u valoarea pH-ului soluțiilor scade până la 3,8 (Figurile 4.22-4.24), indicând asupra faptului că adsorbția are loc prin schimb ionic.

În cazul adsorbției ionilor de stronțiu bivalenți din soluție pe cărbunii activi oxidați, ca și în cazul adsorbției ionilor de cobalt au fost aplicate modelele teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru descrierea procesului de adsorbției. Din izotermele de adsorbție se observă că cărbunele activ CA-Mox adsoarbe circa 0,073 mmol/g, cărbunele activ CA-Mox-u adsoarbe cca. 0,033 mmol/g și CA-Nox-u adsoarbe 0,028 mmol/g de ioni de stronțiu. De asemenea, datele experimentale sunt descrise cel mai bine de modelul de activi oxidați pentru ionii de stronțiu din soluție se observă că mostra CA-Mox adsoarbe ionii de stronțiu

cel mai bine, de cca. 2 ori față de mostrele CA-Mox-u și CA-Nox-u (Figura 4.17 și Tabelul 4.16). Iar valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru de asemenea diferă, pentru soluțiile de azotat stronțiu după contactarea cu CA-Mox valoarea pH-ului la cele mai mici concentrații de echilibru scade treptat de la 4 la cca. 3,6 iar în preajma atingerii echilibrului variază în limitele 3,35÷3,38 (Figura 4.17 b). În cazul izotermelor de adsorbție a ionilor de stronțiu pe mostrele CA-Mox-u și CA-Nox-u în soluțiile la echilibru tendința pH-ului este total diferită. Valoarea pH-ului de la 4,0 (în soluțiile inițiale) crește până la 5,8 și apoi scade treptat până la cca. 4,6 pentru mostra CA-Mox-u, iar pentru mostra CA-Nox-u valoarea pH-ului crește de la 4,0 la 6,2 și descrește până cca. 5,8, la atingerea echilibrului (Figura 4.17 b). Deși rezultatele obținute, referitor la valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru, pentru mostrele CA-Mox-u și CA-Nox-u par în contradicție cu cele obținute pentru mostra CA-Mox, acestea sunt în concordanță cu valoarea pH-ului soluțiilor la atingerea echilibrului pentru studiul cineticii adsorbției ionilor de stronțiu (Figurile 4.14 și A9.3).

Parametrii și constantele izotermelor teoretice calculate pentru adsorbția ionilor de stronțiu(II) pe cărbunii activi oxidați CA-Mox, CA-Mox-u și CA-Nox-u sunt prezentați în Tabelul 4.16. Conform coeficienților de corelație, izotermele de adsorbție a ionilor de stronțiu(II) pe cărbunii activi oxidați corespund modelului Langmuir. Conform datelor din literatură, procesul de adsorbție a ionilor de stronțiu(II) pe cărbune activ din paie de orez (neoxidat) este descris de modelul Dubinin-Radushkevich, totodată autorii spun că adsorbția este una fizică, cu o energie liberă de 9,7 kJ/mol [309]. Rezultate similare de aplicabilitate a modelului Dubinin-Radushkevich pentru descrierea adsorbției ionilor de stronțiu(II) pe cărbuni activi modificați sunt prezentate pentru un diapazon limitat de concentrații de echilibru 0,016-0,084 mmol/L [312].

Tabelul 4.15. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați

<i>Modelul izotermei</i>	<i>Parametrii</i>	<i>CA-Mox</i>	<i>CA-Mox-u</i>	<i>CA-Nox-u</i>
<i>Langmuir</i>	K_L (L/mmol)	8,096	3,768	7,357
	Q_0 (mmol/g)	0,075	0,069	0,040
	R^2	0,989	0,979	0,999
R_L		$6,1 \times 10^{-6} \div 1,6 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5} \div 1,6 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-6} \div 0,00022$
<i>Freundlich</i>	K_f (mmol/g)	0,059	0,057	0,031
	n	3,883	2,075	4,120
	R^2	0,941	0,935	0,891
<i>Temkin-Pyzhev</i>	K_T (L/g)	974,728	56,759	298,501
	B_T	0,009	0,013	0,006
	R^2	0,970	0,923	0,938
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{ads} (mol ² /kJ ²)	$9,23 \times 10^{-9}$	$2,24 \times 10^{-8}$	$1,67 \times 10^{-8}$
	Q_0 (mmol/g)	0,067	0,051	0,037
	E (kJ/mol)	7360,107	4724,556	5471,756
	R^2	0,955	0,870	0,922

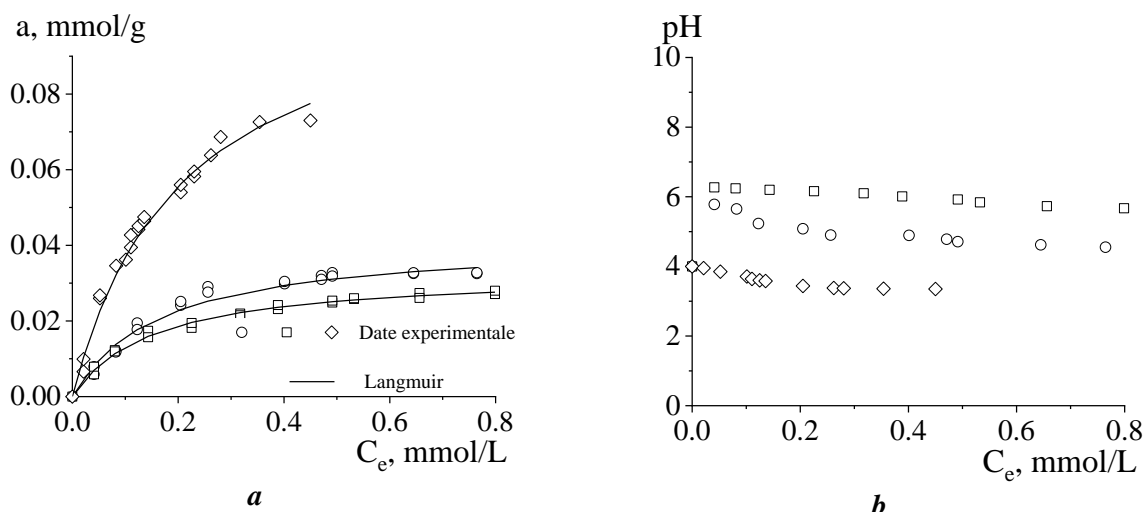


Fig. 4.17. Izoterma de adsorbție a ionilor de stronțiu pe cărbunii activi oxidați
 (◇) CA-Mox, (○) CAMox-u și (□) CA-Nox-u:
 (a) valoarea adsorbției ionilor de stronțiu; (b) valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru.
 Raport solid:lichid - 1:100, pH 4

Prin valoarea R_L se demonstrează că procesul de adsorbție a ionilor de stronțiu(II) pe cărbunii activi oxidați este favorabil, confirmat și cu ajutorul parametrului empiric $(1/n)$ calculat pentru modelul teoretic Freundlich ($0 < 1/n < 1$). Energia liberă calculată după modelul Dubinin-Radushkevich, identifică că în sistemul modelat are loc o sorbție chimică.

În unele cercetări se discută mai mulți factori ce influențează adsorbția ionilor de metale pe adsorbantii, precum: raza ionilor, raza ionilor hidratați, energia de hidratare, electronegativitatea [307, 310, 327]. În general, cu cât este mai mare raza ionului, cu atât este mai mare afinitatea față de suprafața adsorbantului.

Tabelul 4.16. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de stronțiu pe cărbunii activi oxidați

<i>Izoterma</i>	<i>Parametrii</i>	<i>CA-Mox</i>	<i>CA-Mox-u</i>	<i>CA-Nox-u</i>
<i>Langmuir</i>	K_L (L/mmol)	4,798	6,081	6,578
	Q_0 (mmol/g)	0,077	0,041	0,033
	R^2	0,904	0,978	0,995
R_L		0,15 ÷ 0,68	0,12 ÷ 0,62	0,11 ÷ 0,60
<i>Freundlich</i>	K_f (mmol/g)	0,175	0,047	0,034
	n	1,401	1,902	2,236
	R^2	0,916	0,888	0,931
<i>Temkin-Pyzhev</i>	K_T (L/g)	61, 899	53,919	67,442
	B_T	0,022	0,009	0,007
	R^2	0,984	0,954	0,988
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K_{ads} (mol ² /kJ ²)	$2,7 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-8}$
	Q_0 (mmol/g)	0,095	0,039	0,030
	E (kJ/mol)	4303,310	4225,771	4662,524
	R^2	0,978	0,977	0,979

Cationii de metal cu energia de hidratare mai mică vor avea o tendință mai mare de a fi adsorbiți pe cărbunii activi [307]. Ionii cu o electronegativitate mai mare vor fi mai strâns atrași de suprafața adsorbantului [307]. În cazul ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) în soluții apoase sunt hidratați; ionii de cobalt(II) au o înconjurare de șase molecule de apă $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cu o geometrie octaedrică iar ionii de stronțiu sunt octahidrați $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ și cu o structură geometrică de antiprismă pătrată [327, 328].

Raza ionilor hidratați de cobalt(II) și stronțiu(II) este foarte apropiată ca valoare, 0,412 nm și 0,423 nm, respectiv (Tabelul 4.17). Totodată, energia liberă de hidratare este mai mică pentru ionii de cobalt(II), iar electronegativitatea este mai mare, ceea ce înseamnă că ionii de cobalt(II) vor avea o afinitate mai mare [328] față de suprafața cărbunelui activ (Tabelul 4.17). În condițiile experimentelor din lucrare, conform datelor obținute capacitatea de adsorbție a cărbunilor activi pentru ionii de cobalt(II) este comparabilă cu cea pentru ionii de stronțiu(II).

Tabelul 4.17. Proprietățile ionilor, date tabelare (selectiv) [328]

	Sr^{2+}	Co^{2+}
Electronegativitatea (Pauling)	0,95	1,88
Raza ionului (nm)	0,125	0,084
Raza ionului hidratat (nm)	0,412	0,423
Energia liberă de hidratare (kJ/mol)	-1380	-1996

Influența valorii pH-ului în procesul de adsorbție a ionilor de metale pe cărbuni activi

Numeroase cercetări au pus în evidență că în cazul adsorbției din soluții apoase valoarea pH-ului este un factor important, ce controlează procesul de adsorbție a ionilor la interfața solid-lichid (apă). De asemenea, valoarea pH-ului este un parametru important pentru adsorbția ionilor de metale din soluții apoase, deoarece afectează solubilitatea ionilor de metale, concentrația ionilor asociați grupelor funcționale ale adsorbantului și gradul de ionizare al grupelor funcționale în timpul reacției [314]. În cazul când pH-ul soluției este mai mare decât pH_{pzc} al adsorbantilor, sarcina negativă de pe suprafață asigură interacțiuni electrostatice favorabile pentru adsorbția speciilor cationice [192] (Figura A5.3). Pentru mostrele de cărbuni activi folosiți în adsorbția ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) din soluții apoase valoarea pH_{pzc} descrește în șirul: CA-Mox (2,3) > CA-Mox-u (3,3) > CA-Nox-u (3,9) > CA-M (6,9) > CA-N (8,3) (Capitolul III, Figurile 3.20-3.22, Figurile A5.19-A5.20).

Influența pH-ului asupra adsorbției ionilor bivalenți de cobalt și stronțiu a fost studiată la un interval mare de pH (1÷10) a soluțiilor inițiale, prin adăugarea soluțiilor de acid azotic și

hidroxid de sodiu cu diferite concentrații. Experimentele au fost efectuate cu o concentrație inițială a ionilor de metale în soluție de 0,05 mmol/L, la un raport solid/lichid de 1:500, contactare/agitare timp de 5h la temperatura de 20°C. După stabilirea echilibrului și separarea fazelor, în soluție a fost determinată concentrația ionilor de metale, valoarea pH-ului și a conductivității.

Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor bivalenți de cobalt și stronțiu din soluție în prezența cărbunilor activi este prezentată în Figurile 4.18, 4.19 și Figurile A9.5, A9.6. Trebuie de remarcat, că valoarea pH-ului în soluțiile finale era diferită față de valoarea pH-ului în soluțiile inițiale.

În cazul eliminării ionilor de cobalt(II), în soluțiile inițiale pH-ul varia între 1 și 10 (valoarea conductivității era între 118 și 128 μScm^{-1}), iar pH-ul la echilibru varia în trepte; însă doar cărbunii activi inițiali și oxidați la contactarea cu apă bidistilată, în aceleași condiții ale experimentului, asigură un pH la echilibru între 6,40 și 6,65. După cum se vede din Figura 4.18 și Figura A9.5 pentru rata de eliminare a ionilor de cobalt, variația pH-ului și a conductivității la echilibru, comportamentul cărbunilor inițiali CA-M și CA-N, și oxidați CA-Mox-u și CA-Nox-u este același. Prima etapă este intervalul de pH 1 și 2 pe acest interval nu se întâmplă nimic, valoarea pH-ului a rămas constantă, rata de eliminare a ionilor de cobalt este nulă, fapt demonstrat și de conductivitatea soluțiilor (Figura 4.18 d, Figura A9.5 c). A doua etapă este pe intervalul de pH-ul 3-5, în acest interval pH-ul de echilibru a variat între 3,25-3,70, tot pe acest interval s-a observat și o creștere a ratei de eliminare a ionilor de cobalt, valori comparabile pentru aceste 4 tipuri de cărbuni activi (CA-M, CA-N, CA-Mox-u, CA-Nox-u), ceea ce nu este clar dacă au fost implicate grupele funcționale acide de pe suprafață pentru adsorbția ionilor de cobalt. Valoarea pH_{pzc} pentru mostrele oxidate este 3,3 (CA-Mox-u) și 3,9 (CA-Nox-u), la pH soluțiilor 4 și 5 unele grupe funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activi oxidați ar fi trebuit să fie ionizate (Figura A5.3). Cel mai probabil, pe acest interval de pH adsorbția ionilor de cobalt(II) se realizează prin mecanismul de complexare, în care participă grupele carbonil de pe suprafața cărbunilor activi [10, 329, 330]. Pentru soluțiile cu pH-ul inițial 6 la echilibru valoarea pH-ului crește brusc până la cca. 6,8. Acest fenomen poate fi explicat prin aceea că la pH-ul aproape de 8 ionii de cobalt se află în soluție sub o varietate de forme, ca exemplu $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3^+$ astfel se diminuează și efectul de eliminare a ionilor de cobalt din soluție [304]. Pentru următoarea etapă, pH-ul inițial al soluțiilor (7-10) scade până la 7,0-7,5 la echilibru, pe acest interval, cel mai probabil, nu are loc adsorbția dar precipitarea ionilor de cobalt, deoarece și valoarea conductivității în aceste soluții este aproximativ constantă (Figura 4.18 d, Figura A9.5 c). Pe diagrama de eliminare a ionilor de cobalt în soluție se observă o creștere a ratei la pH-ul 9 și 10 până la cca. 85%, dar acest lucru se datorează precipitării ionilor de cobalt sub formă de hidroxid

(Figura 4.18 a, Figura A9.5 a). Se poate presupune că adsorbția ionilor de cobalt(II) pe mostrele CA-M, CA-N, CA-Mox-u și CA-Nox-u are loc prin interacțiuni electrostatice.

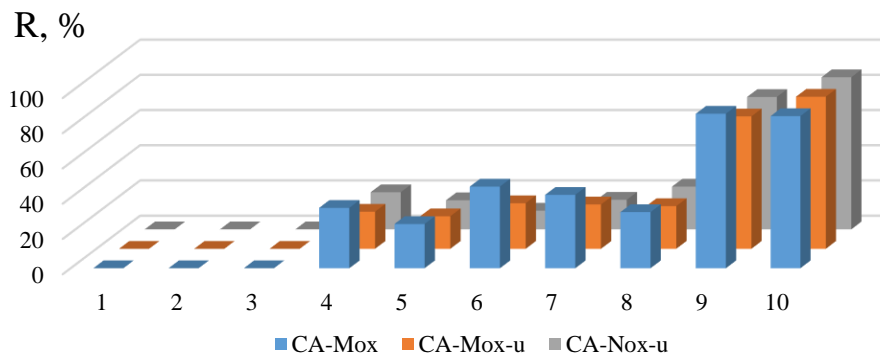
Influența pH-ului soluției asupra adsorbției ionilor de cobalt pe diferiți adsorbânți a fost studiată de mai mulți cercetători, însă intervalul de pH la care are loc adsorbția ionilor este diferit, unii au prezentat că adsorbția maximă are loc în intervalul de pH 3-5; 6,5; 7 [304, 306, 315-318].

Cărbunele activ oxidat CA-Mox în comparație cu celelalte mostre se comportă în soluție puțin diferit. Pe intervalul de pH 1 și 2, valoarea pH-ului la echilibru a rămas constantă, rata de eliminare a ionilor de cobalt este nulă (Figura 4.18 a, c). Odată cu creșterea pH-ului soluțiilor inițiale, intervalul de pH 3-5, pH-ul de echilibru scade și se situează la cca. 3 (2,98-3,16). Acest interval de pH este mai mare decât pH_{pzs} al acestui cărbune activ (2,3) și adsorbția ionilor de cobalt depinde de starea de disociere a grupelor funcționale slab acide. La pH mai mare de 5 numărul de ioni de hidrogen competitivi este mai mic și mai multe grupe funcționale sunt disociate, sarcina pe suprafața cărbunelui activ CA-Mox devine mai negativă și astfel contribuie la adsorbția ionilor de cobalt prin schimb ionic. Pentru soluția cu pH inițial 6, în cazul acestui cărbune, pH-ul de echilibru al soluției nu crește dar scade până la 5,1, totodată se observă și creșterea ratei de adsorbție a ionilor de cobalt. Se poate de explicat prin două efecte, (i) la pH-ul 6 începe disocierea grupelor funcționale acide puternice de pe suprafața CA-Mox, cedează ioni de hidrogen în soluție (se micșorează pH-ul soluției) și are loc adsorbția cationilor de cobalt; (ii) pH-ul 6 este mult mai mare față de pH_{pzs} al acestui cărbune; suprafața este mult mai încărcată negativ și atrage ionii de cobalt încărcăți pozitiv. Din Figura 4.18 b-e variația valorii pH-ului la echilibru și a conductivității se evidențiază că adsorbția ionilor de cobalt are loc până aproape de pH 8 al soluțiilor inițiale (în soluțiile de echilibru 5,9-6,1).

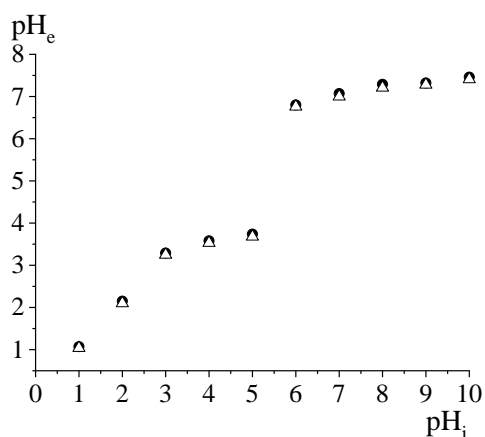
În general, grupele funcționale de pe suprafața cărbunilor activi posedă afinitate și capacitate de adsorbție pentru ionii de metale grele deoarece acestea pot dona o preceche de electroni, astfel legând metalul prin chelare sau complexare. Mecanismul de adsorbție poate fi explicat prin complexarea pe suprafață, difuzia în microporii adsorbantului, chemosorbția, schimbul ionic și interacțiunile electrostatice, care pot decurge singular sau în complex [10, 319].

Rezultatele obținute indică că, grupele funcționale acide formate pe suprafața cărbunelui activ CA-Mox prin oxidare cu acid azotic au condus la creșterea capacității de schimb ionic între ionii de cobalt(II) și grupele funcționale hidroxil (-OH), carboxil (-COOH), carbonil (-C=O). Alți cercetători de asemenea au încercat să explice o dependență între PZS, pH-ul soluțiilor și caracterul grupelor de pe suprafață [299, 318, 320]. Cercetările au arătat că modificarea pH-ului soluției duce la schimbarea sarcinii suprafeței cărbunilor activi, care este diferită la diferite valori a pH-ului soluțiilor [318, 321]. De asemenea, menționează că grupele carboxilice și lactonice ionizează în

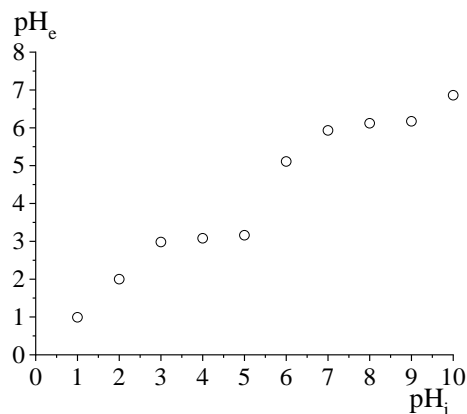
soluții apoase, ionii de H^+ trec în soluție iar suprafața cărbunilor rămâne încărcată cu grupe cu sarcină negativă $-COO^-$ [318, 331].



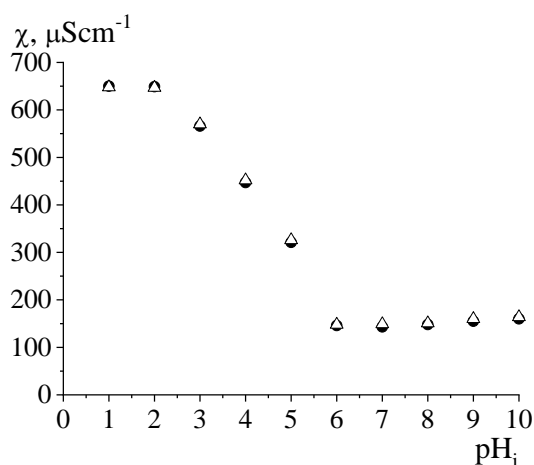
a



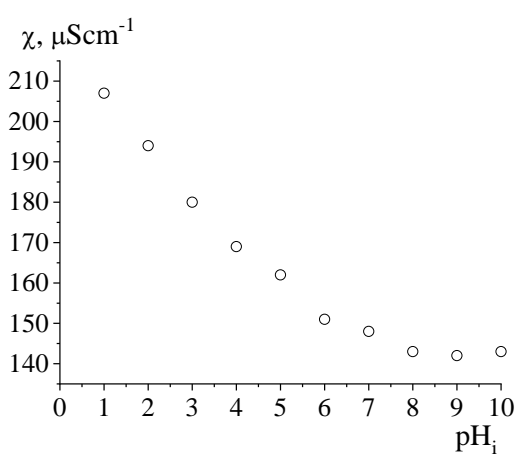
b



c



d



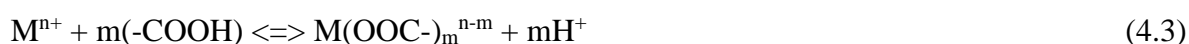
e

Fig. 4.18. Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de cobalt(II) din soluție în prezența cărbunilor activi oxidați: *a*) Rata (%) de eliminare a ionilor de cobalt(II) din soluție; *b*), *c*) variația pH-ului în soluțiile la echilibru Δ CA-Nox-u, \bullet CA-Mox-u, \circ CA-Mox; *d*), *e*) valoarea conductivității soluțiilor la echilibru Δ CA-Nox-u, \bullet CA-Mox-u, \circ CA-Mox

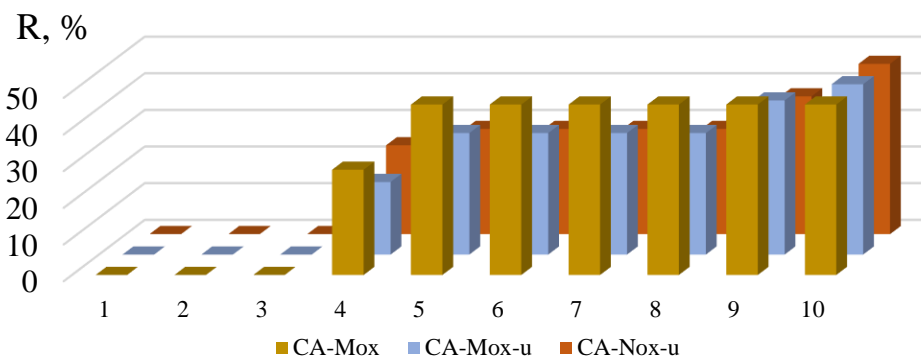
În cazul adsorbției ionilor bivalenți de stronțiu pe cărbunii activi CA-M, CA-N, CA-Mox-u, CA-Nox-u și CA-Mox capacitatea de adsorbție este dependentă de valoarea pH-ului soluțiilor. La $\text{pH} < 3$ al soluțiilor inițiale, valoarea pH-ului de echilibru nu suferă modificări în cazul tuturor cărbunilor studiați, adsorbția ionilor de stronțiu nu are loc, sugerând protonarea completă a grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi (Figura 4.19, Figura A9.6). La valori mai mari ale pH-ului (4-7) crește rata de eliminare a ionilor de stronțiu din soluție, această observație este în concordanță cu valoarea conductivității de echilibru pe acest domeniu de pH. Pe intervalul de pH 8÷10 rata de eliminare a ionilor de stronțiu ușor crește, însă valoarea pH-ului la echilibru este constantă dar situată în jurul valorii 6 pentru cărbunii CA-M, CA-N, CA-Mox-u și CA-Nox-u, și între 4 și 5 pentru CA-Mox (Figura 4.19, Figura A9.6). Valoarea conductivității soluțiilor la echilibru pentru toți cărbunii are o tendință de descreștere. În soluții apoase stronțiul poate fi sub formă de ioni nehidrolizați de stronțiu(II) și specii SrOH^+ pe un interval mare pH, dar SrOH^+ este forma majoritară la $\text{pH} > 12,8$ [322]. Capacitatea de eliminare a ionilor de stronțiu la pH mai mare de 7 se poate datora efectului combinat, de adsorbție și precipitare pe suprafața cărbunilor [323].

În general, conform rezultatelor obținute de adsorbție a ionilor de stronțiu și cobalt nu este o concordanță bună între cantitatea grupelor funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activi oxidați (determinate prin metoda Boehm, prin titrări potențiometrice (subcapitolul 3.3)) și cantitatea metalelor adsorbite. Acest lucru a fost observat și de alți autori și poate fi explicat prin faptul că nu toate grupele funcționale acide sunt accesibile pentru ionii de metale hidratați. Grupele funcționale acide din pori, deseori interacționează între ele și blochează porii [10, 11, 14].

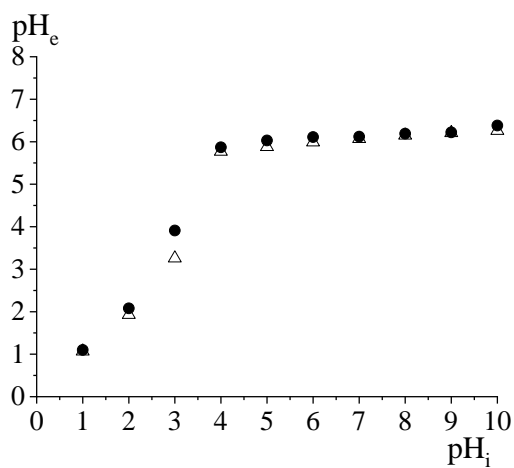
În calitate de mecanism de adsorbție a ionilor bivalenți de stronțiu se propune mecanismul de schimb ionic între grupele funcționale acide carboxilice, fenolice și lactonice, și ionii de stronțiu, prin reacția generală [321]:



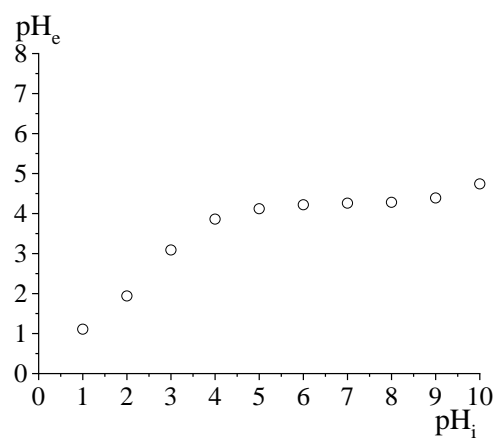
Acest mecanism a fost de asemenea propus în literatură pentru adsorbția ionilor de stronțiu din soluții pe cărbune activ din paie de orez, chitosan modificat, cărbune activ obținut din coji de migdale, cărbune activ din nuci pecan [310, 311, 323-325] sau îmbinarea a doua mecanisme interacțiunea dipol-dipol și schimb ionic [312].



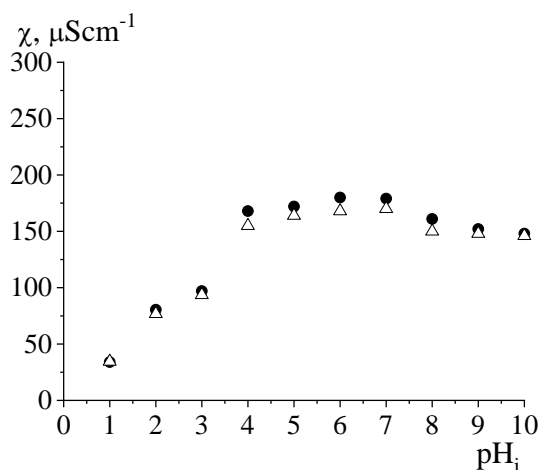
a



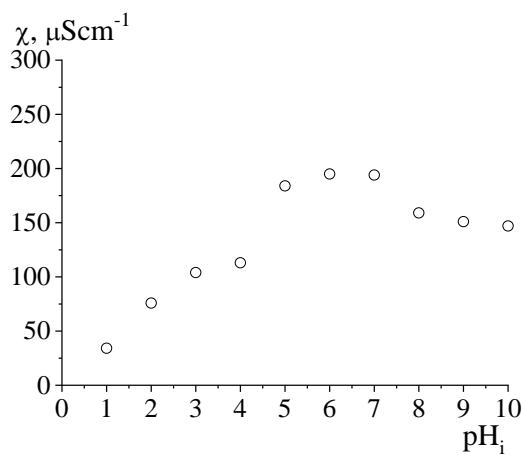
b



c



d



e

Fig. 4.19. Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de stronțiu(II) din soluție în prezența cărbunilor activi oxidați: *a*) Rata (%) de eliminare a ionilor de stronțiu(II) din soluție; *b*), *c*) variația pH-ului în soluțiile la echilibru Δ CA-Nox-u, ● CA-Mox-u, ○ CA-Mox; *d*), *e*) valoarea conductivității soluțiilor la echilibru Δ CA-Nox-u, ● CA-Mox-u, ○ CA-Mox

Mecanismele propuse pentru adsorbția speciilor pe cărbunii activi

Prin coroborarea rezultatelor obținute în cercetarea privind chimia suprafeței adsorbanților carbonici și capacitatea de adsorbție a poluanților în funcție de pH-ul soluției și temperatură sunt propuse mecanisme de adsorbție a poluanților.

- **Cărbuni activi inițiali**

Pentru cărbunii activi inițiali, care sunt săraci în grupe funcționale pe suprafață, în procesul de adsorbție participă pozițiile C_{π} . Aceste poziții sau centri de adsorbție sunt (C_{π}) puternic influențate de valoarea pH-ului soluției, în domeniul acid protonii (H^+) sunt concentrați pe pozițiile C_{π} și structura grafitică a cărbunelui activ încărcată pozitiv atrage ioni de nitrit.

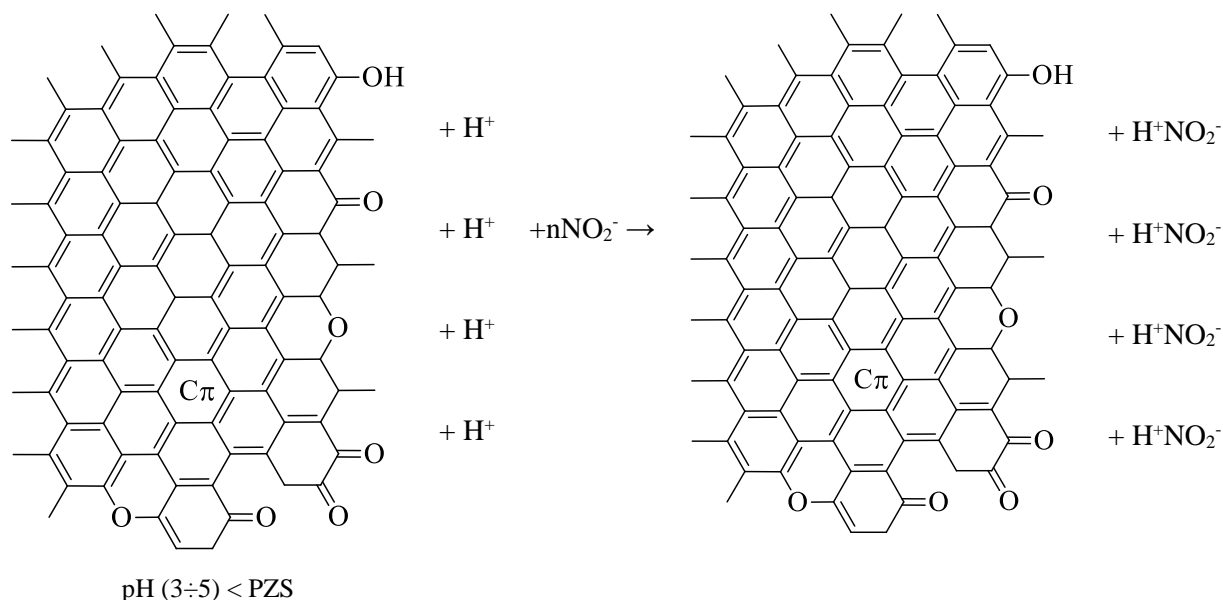


Fig. 4.20. Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de nitrit pe cărbunii activi (nemodificați) prin interacțiune electrostatică

- **Cărbuni activi modificați**

Adsorbția prin mecanismul de protonare a grupelor hidroxil ($-OH$) de pe suprafața cărbunelui activ. Pe suprafața cărbunilor activi inițiali, cu pH-ul suprafeței slab bazic, se conțin puține grupe hidroxil din alcooli și fenoli, iar pe suprafața cărbunilor activi oxidați se conțin mai multe grupe hidroxil din alcooli, fenoli și acizi carboxilici.

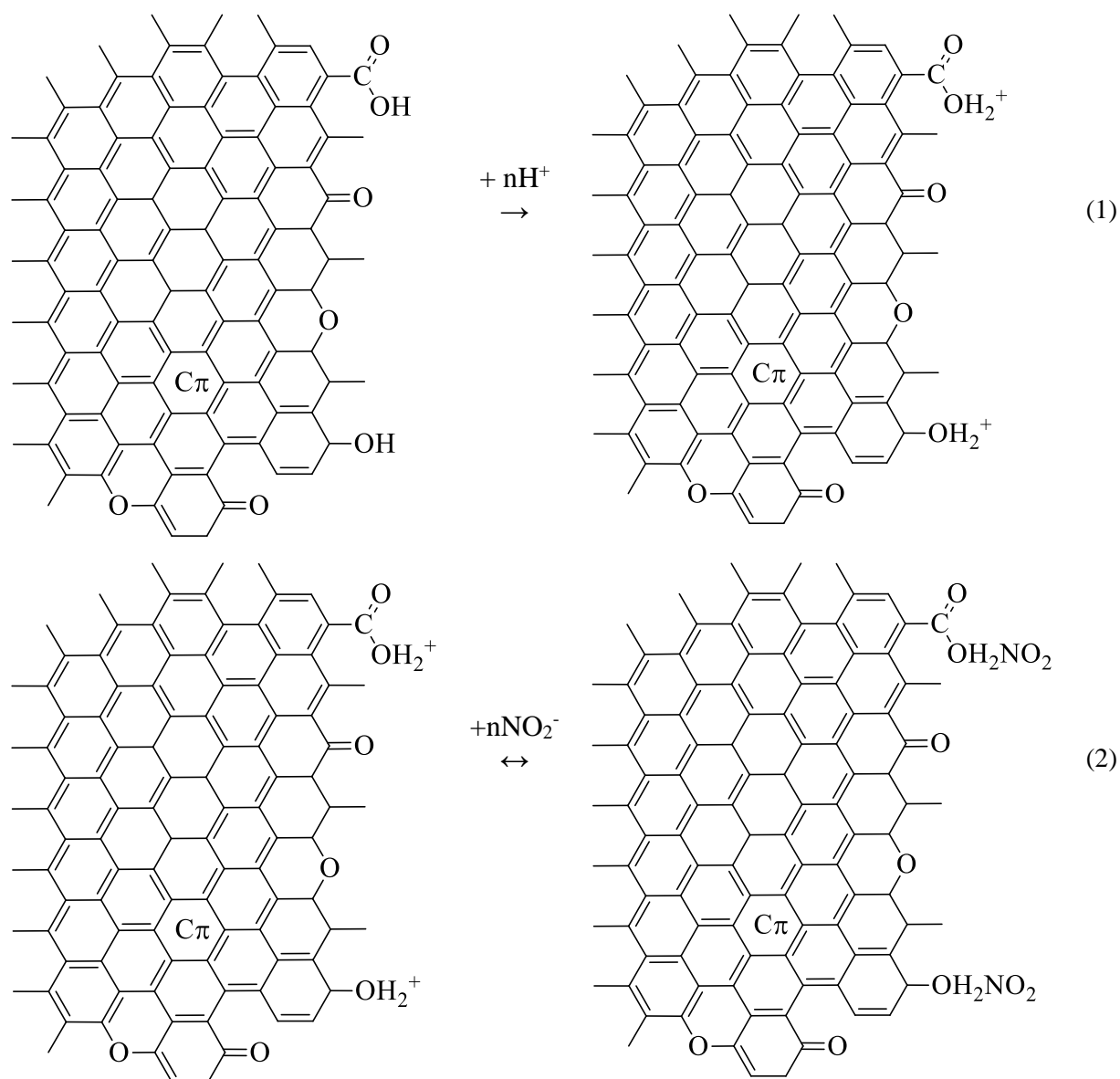


Fig. 4.21. Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de nitrit pe suprafața ccărbunelui activ modificat. (1) – protonarea grupelor funcționale de pe suprafața cărbunelui activ; (2) – adsorbția ionilor de nitrit prin interacțiune electrostatică

În domeniul bazic, ionii OH^- sunt competitivi cu ionii de nitrit, și suprafața grafitică a cărbunelui activ devine încărcată negativ, și în consecință respinge ionii de nitrit [326].

Pentru adsorbția ionilor de metale pe cărbuni activi, la $\text{pH} < 3$ este o competiție între ionii de H^+ și Me^{2+} pentru aceeași poziție de adsorbție.

- ***Pe intervalul de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzs}}$ a cărbunilor activi***

În general, la valori a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzs}}$ adsorbția ionilor de metale pe cărbuni activi se poate realiza prin mecanismul de complexare (între atomi de oxigen din grupări $\text{C}=\text{O}$ de pe suprafața cărbunilor activi și ionii de metal) și interacțiuni electrostatice [10, 326, 329].

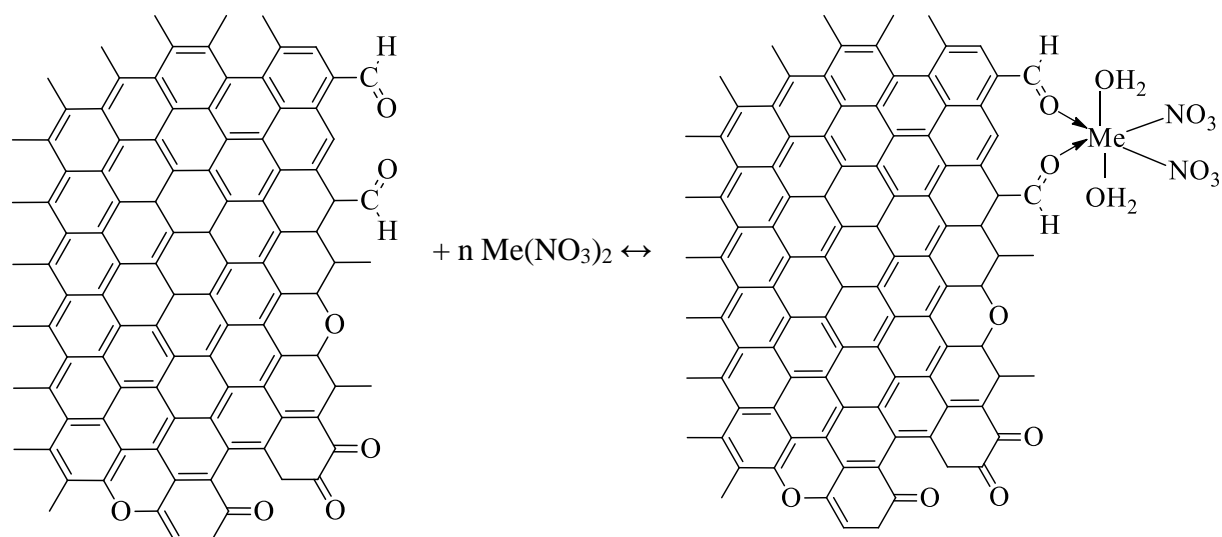


Fig. 4.22. Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de metal pe cărbuni activi prin complexare

Interacțiunile $C_{\pi}-Me^{n+}$ (cation) sunt atribuite interacțiunilor electrostatice dintre inelele aromatice ale adsorbanților carbonici (cu suprafața bazică) și cationii metalici. Pe suprafața cărbunelui activ, electronii π (C_{π}), conform unor autori posedă proprietăți de încărcare slab negativă [326]. Pozițiile cu densitate electronică C_{π} ar putea corespunde grupelor bazice determinate prin metoda Boehm (structuri cromene, cetone și pirone) [285, 326].

- **Pe intervalul de pH 3÷5**

Cărbuni activi inițiali

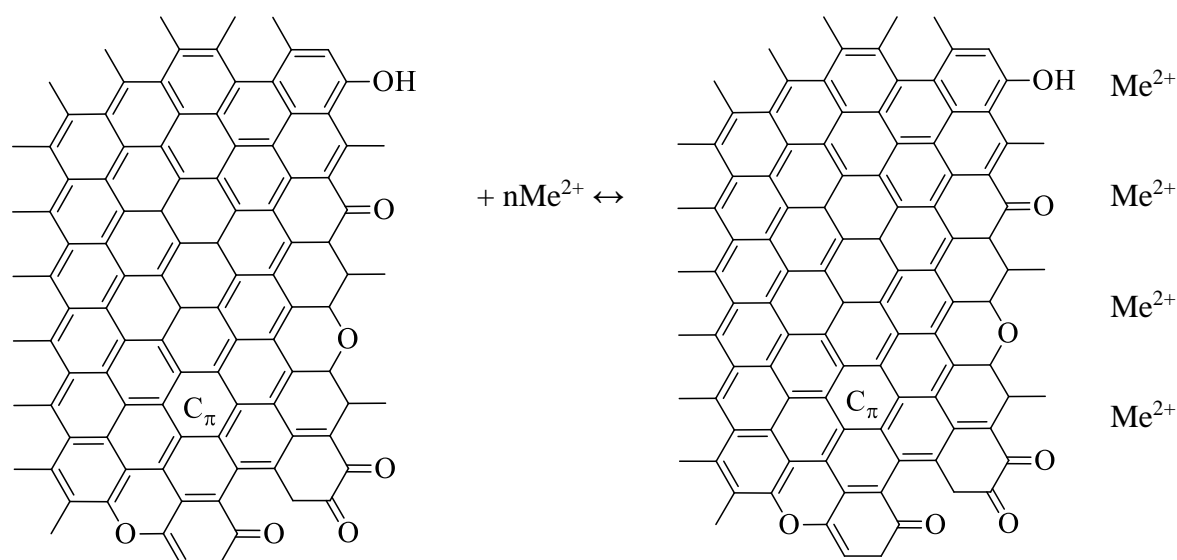


Fig. 4.23. Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de metal pe cărbuni activi (cu suprafața bazică), prin interacțiuni electrostatice

Cărbuni activi oxidați

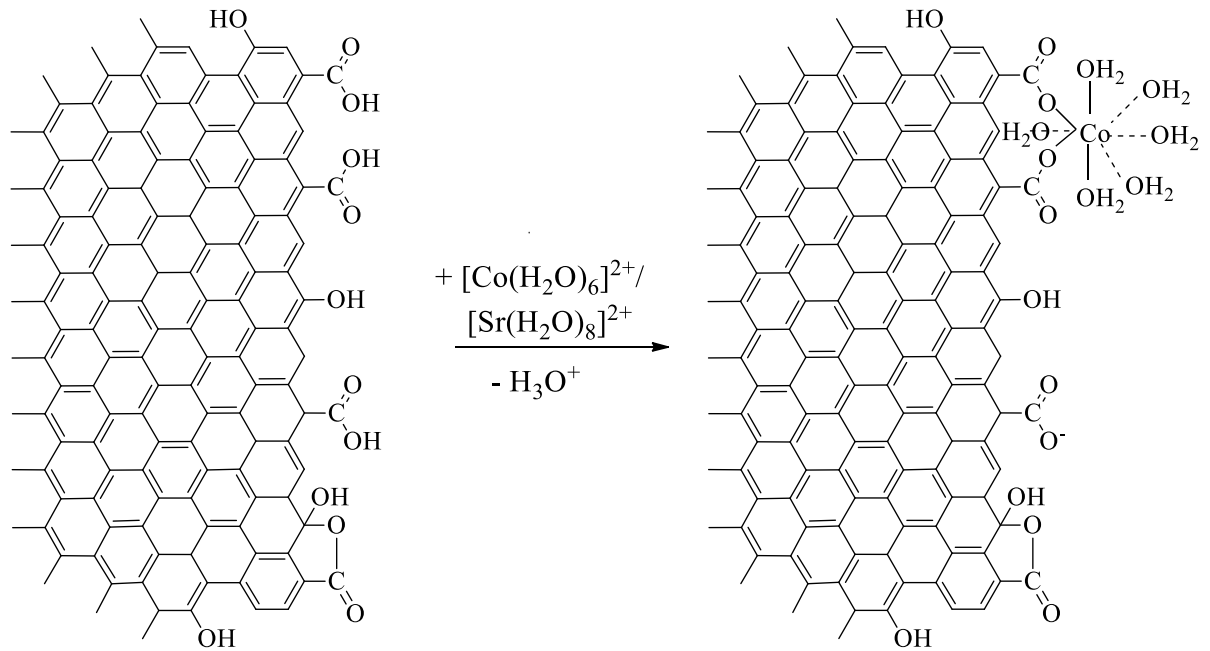


Fig. 4.24. Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de metal pe cărbuni activi oxidați, prin schimb ionic și formarea complexelor metal-ligand pe suprafață

- *Pe intervalul de pH 5÷7*

Cărbune activ oxidat, în acest interval disociază și grupele funcționale acide slabe, de tipul lactonelor. Totodată, în soluție încep să se formeze speciile Co(II) , Co(OH)^+ , Co(OH)_2 , Co(OH)_3^+ .

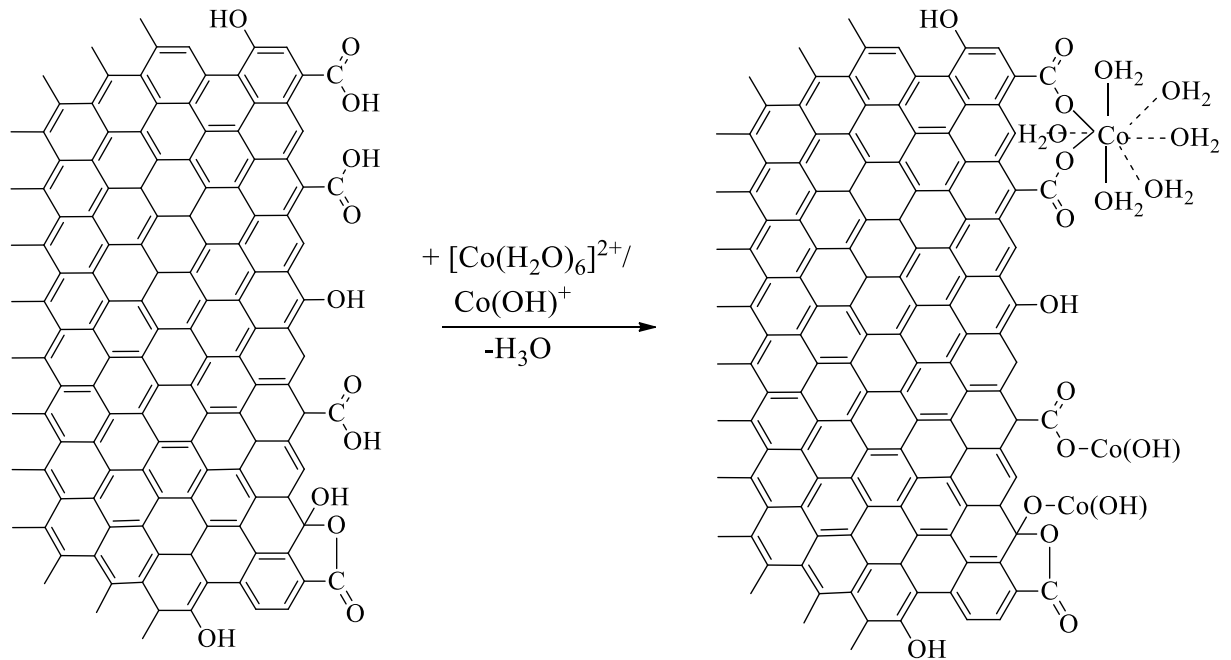


Fig. 4.25. Prezentarea schematică a adsorbției speciilor ionilor de cobalt(II) pe suprafața cărbunelui activ oxidat prin schimb ionic și complexare

- *Pe intervalul de pH > 7*

Pe suprafața cărbunilor activi oxidați, în acest interval de pH începe disocierea grupelor hidroxil (din fenoli și alcooli, -OH; pK ~ 9-13), dar tot în acest domeniu se formează hidroxizii de cobalt (Co(OH)₂↓) și stronțiu (Sr(OH)₂↓). De asemenea, are loc și creșterea ratei de eliminare a ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) ce se datorează în mare parte formării precipitatelor acestor hidroxizi în soluție sau pe suprafața cărbunelui activ. În concluzie, în condițiile modelate, pentru ionii de metal studiați, grupele hidroxilice nu participă în procesul de adsorbție.

4.3. Calculul prețului de cost a cărbunilor activi

Prețul de cost al unui produs este calculat din costurile directe, iar costurile directe sunt acele cheltuieli care se identifică pe un anumit obiect de calculație (produs, serviciu, lucrare, comandă, fază, activitate, funcție, etc.), încă din momentul efectuării lor și ca atare se includ direct în costul obiectelor respective și cuprind: costul de achiziție al materiilor prime și materialelor directe consumate, energia consumată în scopuri tehnologice, manopera directă (salarii, asigurări și protecția socială, etc.), alte cheltuieli directe [332, 333].

Într-o variantă simplificată, prețul de cost estimativ al unui produs poate fi calculat din costul total al materiilor prime, consumul de energie electrică și salariul angajaților ce deservește instalația, care nu depășesc 30% din costul materiilor prime [160, 334].

Calculul prețului de cost al cărbunelui activ modificat cu ioni de clor

Cantitatea și costul materiilor prime necesare pentru producerea unui kilogram de cărbune activ modificat cu ioni de clor CAN-Cl, sunt prezentate în Tabelul 4.18 (metoda este descrisă în subcapitolul 2.2. *Modificarea adsorbanților carbonici*).

Tabelul 4.18. Consumul de materii prime necesare pentru obținerea cărbunelui activ CAN-Cl

Nr. ord.	Materii prime	Unitate de măsură	Preț/unitate, lei	Cantitatea consumată	Costul total, lei
1	Cărbune activ obținut din coji de nuci (CAN) produs la Ecosorbent SRL, RM	kg	60	0,3	18,00
2	Apă distilată	L	5	20	100
3	Acid clorhidric (concentrat)	L	60	0,31	18,60
TOTAL					136,60

Pentru calcularea consumului specific de energie necesar pentru producerea cărbunelui activ modificat cu ioni de clor (CAN-Cl) a fost folosită relația:

$$Q = N \cdot \tau \cdot k \quad (4.1)$$

unde, Q – consumul specific de energie, kW·h;

N – puterea elementului, kW;

τ – timpul de funcționare, h;

k – coeficientul de utilizare a energiei (valoarea acestuia a fost considerată de 0,9 sau 90%).

Uscarea s-a efectuat în etuvă cu puterea de 1 kW și durata de funcționare 7 h:

$$Q = 1 \cdot 7 \cdot 0,9 = 6,3 \text{ (kWh)}.$$

Costul energiei electrice consumate a fost calculat conform relației:

$$P = Q_t \cdot p \quad (4.2)$$

unde, P – costul cheltuielilor pentru energie electrică, kWh lei;

Q_t – consumul total specific de energie, kWh;

p – costul 1 kWh de energie electrică, egal cu 1,50 lei.

La producerea unui kg de cărbune activ modificat cu ioni de clor CAN-Cl, cheltuielile pentru energia electrică au constituit 9,45 lei.

Alte cheltuieli, inclusiv salariul angajaților ce deservește instalația, nu depășesc 30% din costul materiilor prime (137,22 lei).

Astfel, prețul de cost estimativ al unui kilogram de cărbune activ modificat cu ioni de clor CAN-Cl este de **601,31 lei** (Σ =materia primă: 455,28 lei + energia electrică: 9,45 lei + alte cheltuieli: 136,58 lei). În cazul producerii industriale, cheltuielile se vor micșora de 3-4 ori.

Calculul prețului de cost al cărbunilor activi oxidați cu amestec de acid azotic/uree (CA-Mox-u/CA-Nox-u)

Cantitatea și costul materiilor prime necesare pentru producerea unui kilogram de cărbune activ oxidat cu amestec de acid azotic/uree (mostrele CA-Mox-u/CA-Nox-u) sunt prezentate în Tabelul 4.19 (metoda este descrisă în subcapitolul 2.2. *Modificarea adsorbanților carbonici*).

Tabelul 4.19. Consumul de materii prime necesare pentru obținerea cărbunilor activi oxidați cu amestec de acid azotic și uree (CA-Mox-u/CA-Nox-u)

Nr. ord.	Materii prime	Unitate de măsură	Preț/unitate, lei	Cantitatea consumată	Costul total, lei
1	a Cărbune activ obținut din coji de nuci (CA-N) produs la Ecosorbent SRL, RM	kg	60	0,5	30,00
	b Cărbune activ obținut din lemn de măr (CA-M) produs la Ecosorbent SRL, RM	kg	60	0,5	30,00
2	Apă distilată	L	5	51	255
3	Acid azotic	L	48	0,88	42,24
4	Uree	kg	150	0,3	45,00
5	Apă de robinet	m ³	16	0,36	5,76
TOTAL					378,0

Pentru calcularea consumului specific de energie necesar pentru producerea cărbunelui activ oxidat cu amestec de acid azotic și uree (CA-Mox-u/CA-Nox-u) a fost folosită relația 4.1.

a) Procesul de oxidare s-a efectuat la instalația prezentată în Figura 2.1 (Capitolul 2). Apa a fost încălzită cu ajutorul unui reșou electric cu puterea 2 kW timp de 12 h:

$$Q_1 = 2 \cdot 12 \cdot 0,9 = 21,6 \text{ (kWh)}.$$

b) Uscarea s-a efectuat în etuvă cu puterea de 1 kW și durata de funcționare 7 h:

$$Q_2 = 1 \cdot 7 \cdot 0,9 = 6,3 \text{ (kWh)}.$$

Consumul total de energie (Q_t) electrică necesar pentru obținerea unui kilogram de cărbune activ oxidat cu amestec de acid azotic/uree a fost:

$$Q_t = Q_1 + Q_2 = 21,6 + 6,3 = 27,9 \text{ (kWh)}.$$

Costul energiei electrice (P) consumate a fost calculat conform relației 4.2.

La producerea unui kg de cărbune activ oxidat cu amestec de acid azotic/uree cheltuielile pentru energie electrică au constituit 41,85 lei.

Alte cheltuieli, inclusiv salariul angajaților ce deservește instalația, nu depășesc 30% din costul materiilor prime (148,57 lei).

Astfel, prețul de cost estimativ al unui kilogram de cărbune activ oxidat cu amestec de acid azotic/uree (mostrele CA-Nox-u/CA-Mox-u) este de **685,66 lei** (Σ = materia primă: 495,24 + energia electrică: 41,85 lei + alte cheltuieli: 148,57 lei). În cazul producerii industriale, cheltuielile se vor micșora de 3-4 ori. Totodată, conform metodologiei, amestecul de oxidare (acid azotic/uree) poate fi reutilizat pentru oxidarea unei alte tranșe de cărbune activ.

Calculul prețului de cost al cărbunelui activ oxidat cu acid azotic CA-Mox

Cantitatea și costul materiilor prime necesare pentru producerea unui kilogram de cărbune activ oxidat cu acid azotic CA-Mox sunt prezentate în Tabelul 4.20 (metoda este descrisă în subcapitolul 2.2. *Modificarea adsorbanților carbonici*).

Pentru calcularea consumului specific de energie necesar pentru producerea cărbunelui activ oxidat cu acid azotic CA-Mox a fost folosită relația 4.1.

a) Procesul de oxidare s-a efectuat la instalația prezentată în Figura 2.1 (Capitolul 2). Apa a fost încălzită cu ajutorul unui reșou electric cu puterea 2 kW timp de 12 h:

$$Q_1 = 2 \cdot 12 \cdot 0,9 = 21,6 \text{ (kWh)}.$$

b) Uscarea s-a efectuat în etuvă cu puterea de 1 kW și durata de funcționare 7 h:

$$Q_2 = 1 \cdot 7 \cdot 0,9 = 6,3 \text{ (kWh)}.$$

Tabelul 4.20. Consumul de materii prime necesare pentru obținerea cărbunelui activ oxidat CA-Mox

Nr. ord.	Materii prime	Unitate de măsură	Preț/unitate, lei	Cantitatea consumată	Costul total, lei
1	Cărbune activ obținut din lemn de măr (CA-M) produs la laEcosorbent SRL, RM	kg	60	0,5	30,00
2	Apă distilată	L	5	150	750
3	Acid azotic	L	48	1,6	76,80
4	Acid clorhidric	L	60	0,15	9,00
5	Hidroxid de potasiu	kg	69	0,1	6,90
6	Apă de robinet	m ³	16	0,36	5,76
TOTAL					878,46

Consumul total de energie electrică (Q_t) necesar pentru obținerea unui kilogram de cărbune activ oxidat a fost:

$$Q_t = Q_1 + Q_2 = 21,6 + 6,3 = 27,9 \text{ (kWh)}.$$

Costul energiei electrice (P) consumate a fost calculat conform relației 4.2.

La producerea a unui kg de cărbune activ oxidat cu acid azotic CA-Mox, cheltuielile pentru energie electrică au constituit 41,85 lei.

Alte cheltuieli, inclusiv salariul angajaților ce deservește instalația, nu depășesc 30% din costul materiilor prime (483,88 lei).

Astfel, prețul de cost estimativ al unui kilogram de cărbune activ oxidat cu acid azotic CA-Mox este de **2138,65 lei** (Σ = materia primă: 1612,92 lei + energia electrică: 41,85 lei + alte cheltuieli: 483,88 lei). În cazul producerii industriale, cheltuielile se vor micșora de 3-4 ori.

Constatări:

1. Analize comparative relevă că prețul de cost al cărbunilor activi modificați cu ioni de clor (mostra CAN-Cl) este de cca. 3,5 ori mai mic decât prețul de cost al cărbunilor AG-5ox – propuși pentru adsorbția ionilor de nitrit din soluții [160].
2. În cazul comparării metodelor de oxidare a cărbunilor activi, prețul de cost al cărbunilor activi oxidați cu amestec de acid azotic/uree (mostrele CA-Nox-u și CA-Mox-u) este mai mic de cca. 3 ori față de cărbunii activi oxidați cu acid azotic concentrat (CA-Mox).

4.4. Concluzii la capitolul 4

1. Procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl a fost studiat variind concentrația, valoarea pH-ului, temperatura și influența electroliților de suport. Echilibrul procesului de adsorbție se stabilește după cca. 1200 min, în cazul CAN și după 120 min în cazul CAN-Cl. După procesul de modificare, se observă că modificarea adsorbantului carbonic cu ioni de clor duce la mărirea capacității de adsorbție a NO_2^- de cca. 50 ori.
2. Analizele comparative ale curbelor cinetice și izotermelor de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl, scoate în evidență că modificarea suprafeței cărbunilor activi cu ioni de clor duce la creșterea vitezei și a capacității de adsorbție a ionilor de nitrit.
3. Pentru descrierea cineticii procesului de adsorbție a NO_2^- pe cărbunii activi au fost aplicate modelele cinetice de ordinul pseudo-unu, pseudo-doi și difuzia intraparticulă. Rezultatele relevă, că adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN și CAN-Cl corespunde modelului cinetic de ordinul pseudo-doi, totodată, corespunde și modelului de difuzie intraparticulă, care sugerează că procesul de adsorbție este condus de adsorbția chimică.
4. Pentru descrierea procesului de adsorbție a NO_2^- au fost aplicate modelele izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir, ceea ce denotă faptul că procesul de adsorbție este dominat de chemosorbție pe suprafața omogenă energetic. Pentru cărbuni CAN și CAN-Cl valoarea factorului de separare (R_L) se află în limitele $0 < R_L < 1$, ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit este favorabil, fiind confirmat și prin valorile obținute

- din modelul izotermei Freundlich ($1/n$). Valorile energiei libere (E) de adsorbție, obținute din modelul Dubinin-Radushkevich, demonstrează că procesul este condus de adsorbția chimică.
5. Au fost determinați parametrii termodinamici ai procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl: energia Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) și entropia (ΔS°). Datele obținute relevă, că pentru cărbunele activ CAN-Cl procesul de adsorbție este spontan și endotermic, iar pentru cărbunele activ CAN valoarea ΔG° indică un efect negativ asupra stabilității legăturii dintre ionii de nitrit și cărbunele activ, și procesul este exotermic.
 6. Influența electrolitului de suport în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl a fost studiată pe exemplul electroliților clorurii de sodiu și percloratului de sodiu. Rezultatele relevă că, prezența electroliților de suport micșorează valoarea adsorbției. De asemenea, o influență mare are și valoarea pH-ului la echilibrul de adsorbție.
 7. Analizele comparative a eficienței cărbunilor activi modificați obținuți în procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă, evidențiază mostrele modificate cu oxizi ai cuprului (pentru seria E) și mostrele modificate cu oxizi de mangan (pentru seria C), fiind recomandate pentru studii ulterioare.
 8. Pentru descrierea cineticii de adsorbție a ionilor de metale (cobalt(II) și stronțiu(II)) pe cărbunii activi au fost aplicate modelele cinetice: modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și difuzia intraparticulă. Adsorbția ionilor de metale pe cărbunii activi oxidați este foarte bine descrisă de modelul cinetic de ordinul pseudo-doi, deoarece valorile adsorbției calculate sunt apropiate de valorile adsorbției experimentale, iar valoarea coeficientului de corelație (R^2) este aproape de 1, în comparație cu valoarea coeficientului de corelație obținut pentru modelul cinetic pseudo-unu. Aplicabilitatea modelului cinetic de ordinul pseudo-doi sugerează că adsorbția ionilor de cobalt(II) pe cărbunii activi oxidați se bazează pe chemosorbție, implicând un schimb ionic între adsorbat și adsorbant unde ionii de metal sunt atașați la suprafața cărbunilor activi prin legătură chimică.
 9. Pentru a descrie procesul de adsorbție a ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) au fost aplicate modelele izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir, ce denotă că procesul de adsorbție este dominat de chemosorbție pe suprafața omogenă energetic. Prin factorul de separare (R_L), calculat cu ajutorul constantei Langmuir, demonstrează că procesul de adsorbție a ionilor de stronțiu(II) și a ionilor de cobalt(II) pe cărbunii activi oxidați este favorabil, fiind confirmat și cu ajutorul parametrului empiric ($1/n$) calculat pentru modelul teoretic Freundlich (valorile $1/n$ sunt cuprinse între 0 și 1). Energia

liberă calculată după modelul Dubinin-Radushkevich, identifică că în sistemul modelat are loc o sorbție chimică.

10. A fost studiată influența pH-ului asupra adsorbției ionilor bivalenți de cobalt și stronțiu din soluție pe suprafața cărbunilor activi, la un interval mare de pH (1÷10) a soluțiilor inițiale. Rezultatele obținute indică, că grupele funcționale acide formate pe suprafața cărbunelui activ CA-Mox prin oxidare cu acid azotic au condus la creșterea capacității de schimb ionic între ionii de cobalt(II) și grupele funcționale hidroxil (-OH) și carboxil (-COOH). În calitate de mecanism de adsorbție a ionilor bivalenți de stronțiu se propune mecanismul de schimb ionic între grupele funcționale acide carboxilice, fenolice și lactonice, și ionii de stronțiu.
11. Prin coroborarea rezultatelor obținute privind chimia suprafeței adsorbantilor carbonici (din spectroscopia IR, metoda Boehm, titrările pH-metrice, pH_{pzs}) și capacitatea de adsorbție a poluanților în funcție de concentrație, pH-ul soluției și temperatură sunt propuse mecanisme de adsorbție a poluanților.
12. În procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi inițiali (care sunt săraci în grupe funcționale pe suprafață, la un pH (3÷5) < PZS), între pozițiile C_{π} protonate și ionii de nitrit, a fost propus mecanismul de interacțiune electrostatică. Pentru cărbunii activi modificați a fost propus mecanismul de protonare a grupelor hidroxil (-OH) de pe suprafața cărbunelui activ.
13. La valori a $pH < pH_{pzs}$ adsorbția ionilor de metale pe cărbuni activi se poate realiza prin mecanismul de complexare (între atomi de oxigen din grupări C=O de pe suprafața cărbunilor activi și ionii de metal) și interacțiuni electrostatice.
14. Pentru adsorbția ionilor de metale pe cărbunii activi inițiali (cu suprafața bazică, pe intervalul de pH 3÷5) a fost propus mecanismul de adsorbție prin interacțiuni electrostatice între pozițiile C_{π} și ionii de metale, iar pentru cărbunii activi oxidați a fost propus mecanismul prin schimb ionic între grupele carboxilice și ionii de metale, și formarea complexilor metal-ligand pe suprafață.
15. Pe intervalul de pH 5÷7, pentru cărbunele activ oxidat (în acest interval disociază și grupele funcționale acide slabe, de tipul lactonelor) a fost propus mecanismul de adsorbție a speciilor ionilor de cobalt(II) pe suprafața cărbunelui activ oxidat prin schimb ionic și complexare, iar pe intervalul de pH > 7 (pentru cărbunii activi oxidați), are loc disocierea grupelor hidroxil (din fenoli și alcooli, -OH; $pK \sim 9-13$), dar tot în acest domeniu se formează hidroxizii de cobalt(II) și stronțiu(II) ($Co(OH)_2 \downarrow$ și $Sr(OH)_2 \downarrow$).

16. A fost calculat prețul de cost al cărbunilor activi oxidați, obținuți prin diferite metode. Prețul de cost al cărbunilor activi oxidați cu amestec de acid azotic/uree este de cca. 3 ori mai mic față de cărbunii activi oxidați cu acid azotic concentrat.
17. Reieșind din prețul de cost mic, și din caracteristicile cărbunilor activi modificați cu ioni de clor (mostra CAN-Cl) de a adsorbi ioni de nitrit la valori mici a pH-ului (un avantaj este și conținutul mic de cenușă, capitolul 2) se recomandă utilizarea acestui cărbune activ în calitate de enterosorbant pentru adsorbția/eliminarea ionilor de nitrit din organismul uman (pH-ul stomacului variază de la 1-2 până la 4-5).
18. Testarea cărbunilor activi autohtoni obținuți din coji de nuci și lemn de măr (CA-N și CA-M), modificați prin oxidare (CA-Mox, CA-Mox-u și CA-Nox-u) pentru eliminarea ionilor de nitrit din apă naturală (izvorul Valea Morilor, or. Chișinău) demonstrează necesitatea utilizării cărbunilor activi oxidați. Eficiența cărbunilor activi scade în ordinea: CA-Mox > CA-Mox-u ~ CA-Nox-u > CA-M ~ CA-N.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Prezenta lucrare a cuprins cercetări fizico-chimice privind studiul proprietăților de suprafață ale adsorbanților carbonici în vederea corelării chimiei suprafeței cu proprietățile lor în procesul de adsorbție a poluanților din apă. Obiectivele cercetărilor au cuprins un spectru larg de metode de modificare a cărbunilor activi și aplicarea tehnicilor de caracterizare a chimiei suprafeței adsorbanților (spectroscopia în domeniul IR (FTIR), descompunerea termică (TDP-SM), SEM-EDX, titrări Boehm, titrări pH-metrice, pH_{pzs}) și dezvoltarea/concretizarea aspectelor metodologice pentru modificarea chimiei suprafeței adsorbanților, aplicarea titrărilor pH-metrice și a metodei cation-radical ABTS pentru evaluarea proprietăților redox.

Rezultatele originale obținute în cadrul prezentei lucrări au permis formularea următoarelor concluzii:

1. Au fost obținuți noi adsorbanți carbonici prin modificarea suprafeței cu ioni de clor; oxizi de metale (cupru și mangan) și oxidare. Au fost stabiliți parametrii de structură ai cărbunilor activi din izotermele de sorbție a azotului. Conform rezultatelor obținute toți adsorbanții carbonici sunt preponderent microporoși.
2. S-a cercetat chimia suprafeței cărbunilor activi studiați prin complementarea tehnicilor de titrări pH-metrice și Boehm, pentru stabilirea proprietăților acido-bazice ale adsorbanților, și spectroscopia în domeniul IR, și descompunerea termică (TDP-SM) pentru detalierea grupelor funcționale de pe suprafață.
3. Rezultatele relevă importanța chimiei suprafeței în procesul de impregnare cu oxizi de cupru și mangan, suprafața bazică a adsorbanților carbonici favorizează legarea oxizilor de metale. În dependență de temperatură și mediul de tratare se pot forma oxizii manganului $Mn^{IV}O_2$, $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$, $Mn_2^{III}O_3$, $Mn^{II}O$ în diferit raport și cantitate.
4. A fost demonstrată prezența clorului în mostra CAN-Cl (în cantitate de cca 2%) prin analiza elementală și de tehnica microscopiei de baleiaj (SEM-EDX). Aplicarea spectroscopiei în domeniul IR, titrările pH-metrice și descompunerea termică (DTP) scoate în evidență formarea grupelor funcționale oxigenate pe suprafața cărbunelui activ și micșorarea valorii pH_{pzs} până la 5,75.
5. A fost determinată prezența grupelor funcționale pe suprafața cărbunilor activi din coji de nuci și lemn de măr prin aplicarea spectroscopiei IR, titrărilor pH-metrice și metodei Boehm. Pe suprafața cărbunilor activi au fost identificate grupe carboxilice puternic acide (CA-Mox, 0,95 mechiv/g; CA-Mox-u, 0,44 mechiv/g; CA-Nox-u, 0,32 mechiv/g), slab acide (CA-Mox, CA-Mox-u, CA-Nox-u), fenolie (CA-Mox, CA-Mox-u, CA-Nox-u), iar valoarea

pH_{pzs} a cărbunilor activi studiați descrește în șirul: CA-Mox (2,3)>CA-Mox-u (3,3)>CA-Nox-u (3,9)>CA-M (6,9)>CA-N (8,3).

6. A fost studiată cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl, aplicând modelele cinetice: modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și modelul difuziei intraparticulă. Rezultatele relevă, că adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN și CAN-Cl corespunde modelului cinetic de ordinul pseudo-doi, totodată, corespunde și modelului de difuzie intraparticulă, care sugerează că procesul de adsorbție este condus de adsorbția chimică.
7. Au fost aplicate modelele modelele izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich. Cel mai bine aproximează datele experimentale modelul de adsorbție Langmuir, ceea ce denotă faptul că procesul de adsorbție este dominat de chemosorbție pe suprafața omogenă energetic. Pentru ambii cărbuni (CAN și CAN-Cl) valoarea factorului de separare (R_L) se află în limitele ($0 < R_L < 1$), ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție a ionilor de nitrit este favorabil. Faptul că procesul de adsorbție este favorabil este confirmat și prin valorile obținute din modelul izotermei Freundlich ($1/n$). Valorile energiei libere (E) de adsorbție, obținut din modelul Dubinin-Radushkevich, demonstrează că procesul este condus de adsorbția chimică.
8. Analizele comparative ale curbelor cinetice și izotermelor de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl, scoate în evidență că modificarea suprafeței cărbunilor activi cu ioni de clor duce la creșterea vitezei și a capacității de adsorbție a ionilor de nitrit de cca. 50 ori.
9. Au fost determinați parametrii termodinamici ai procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl: energia Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) și entropia (ΔS°). Datele obținute relevă, că pentru cărbunele activ CAN-Cl procesul de adsorbție este spontan și endotermic, iar pentru cărbunele activ CAN valoarea ΔG° are un efect negativ asupra stabilității legăturii dintre ionii de nitrit și cărbunele activ, și procesul este exotermic.
10. A fost studiat procesul de adsorbție a ionilor de stronțiu(II) și cobalt(II) pe cărbunii activi prin aplicarea modelelor cinetice: modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și modelul difuziei intraparticulă și a modelelor izotermelor teoretice: Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich. Datele experimentale cel mai bine sunt descrise de modelul cinetic de ordinul pseudo-doi, sugerând că adsorbția ionilor de metale (cobalt(II), stronțiu(II)) pe cărbunii activi oxidați se bazează pe chemosorbție. Constantele determinate pentru modelul Langmuir, Freundlich și energia calculată după Dubinin-Radushkevich, demonstrează că procesul de adsorbție a ionilor de stronțiu(II) și a ionilor de

- cobalt(II) pe cărbunii activi oxidați este favorabil și dominat de chemosorbție pe suprafața omogenă energetic în sistemul modelat.
11. Cercetările evidențiază rolul important al pH-ului soluției, grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi și valoarea pH_{pzs} în procesul de adsorbție a ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II). Se constată că în funcție de chimia suprafeței și pH-ul soluțiilor adsorbția ionilor de cobalt(II), stronțiu(II) și a ionilor de nitrit decurge prin mecanisme diferite:
 - În procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi inițiali (care sunt săraci în grupe funcționale pe suprafață, la un $pH (3 \div 5) < PZS$), între pozițiile C_{π} protonate și ionii de nitrit, a fost propus mecanismul de interacțiune electrostatică. Pentru cărbunii activi modificați a fost propus mecanismul de protonare a grupelor hidroxil (-OH) de pe suprafața cărbunelui activ.
 - La valori a $pH < pH_{pzs}$ adsorbția ionilor de metale pe cărbuni activi se poate realiza prin mecanismul de complexare (între atomi de oxigen din grupări C=O de pe suprafața cărbunilor activi și ionii de metal) și interacțiuni electrostatice.
 - Pentru adsorbția ionilor de metale pe cărbunii activi inițiali (cu suprafața bazică, pe intervalul de $pH 3 \div 5$) a fost propus mecanismul de adsorbție prin interacțiuni electrostatice între pozițiile C_{π} și ionii de metale, iar pentru cărbunii activi oxidați a fost propus mecanismul prin schimb ionic între grupele carboxilice și ionii de metale, și formarea complexilor metal-ligand pe suprafață.
 - Pe intervalul de $pH 5 \div 7$, pentru cărbunele activ oxidat (în acest interval disociază și grupele funcționale acide slabe, de tipul lactonelor) a fost propus mecanismul de adsorbție a speciilor ionilor de cobalt(II) pe suprafața cărbunelui activ oxidat prin schimb ionic și complexare, iar pe intervalul de $pH > 7$ (pentru cărbunii activi oxidați), începe disocierea grupelor hidroxil (din fenoli și alcooli, -OH; $pK \sim 9-13$), dar tot în acest domeniu se formează hidroxizii de cobalt(II) și stronțiu(II) ($Co(OH)_2 \downarrow$ și $Sr(OH)_2 \downarrow$).
 12. A fost calculat prețul de cost al cărbunilor activi oxidați, obținuți prin diferite metode. Prețul de cost al cărbunilor activi oxidați cu amestec de acid azotic/uree este de cca. 3 ori mai mic față de cărbunii activi oxidați cu acid azotic concentrat.
 13. Reieșind din prețul de cost mic, și din caracteristicile cărbunilor activi modificați cu ioni de clor (mostră CAN-Cl) de a adsorbi ioni de nitrit la valori mici a pH-ului (un avantaj este și conținutul mic de cenușă, capitolul 2) se recomandă utilizarea acestui cărbune activ în calitate de enterosorbant pentru adsorbția/eliminarea ionilor de nitrit din organismul uman (pH-ul stomacului variază de la 1-2 până la 4-5).
 14. Testarea cărbunilor activi autohtoni obținuți din coji de nuci și lemn de măr (CA-N și CA-M), modificați prin oxidare (CA-Mox, CA-Mox-u și CA-Nox-u) pentru eliminarea ionilor

de nitrit din apă naturală (izvorul Valea Morilor, or. Chișinău) demonstrează necesitatea utilizării cărbunilor activi oxidați. Eficiența cărbunilor activi scade în ordinea: CA-Mox>CA-Mox-u~CA-Nox-u>CA-M~CA-N.

Recomandări practice

1. Pentru modificarea suprafeței cărbunilor activi prin oxidare se propune amestec de acid azotic și uree (la $t=95^{\circ}\text{C}$). Avantajul acestei metode este că nu se formează acizi humici și fulvici, astfel procedul nu necesită etapa de spălare a cărbunilor activi cu soluții bazice. Prețul de cost al cărbunilor activi oxidați cu amestec de acid azotic/uree este mai mic de cca. 3 ori față de cărbunii activi oxidați cu acid azotic concentrat.
2. Pentru titrări pH-metrice a suspensiilor de cărbune activ se recomandă următoarele condiții experimentale: folosirea titratorului automat cu agitator cu ax și elice pentru a evita mărunțirea probelor de cărbune activ; folosirea fracției de cărbune activ cât mai omogenă; raportul solid-lichid ($0,2\div 0,4$ g/60 mL); concentrația titrantului $0,01\div 0,02$ M; debitul titrantului $0,05\div 0,1$ mL/min; timpul de umectare a probelor $48\div 72$ ore; mediu de titrare: argon; agitarea suspensiei de cărbune activ cca. 60 min în mediu de argon înainte de titrare: titrări monotone la punct de echivalență (MET).
3. Pentru evaluarea proprietății redox a adsorbanților carbonici se recomandă folosirea metodei cation-radical ABTS, adaptată pentru sisteme eterogene.

BIBLIOGRAFIE

1. STOECKLI, H.F. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. In: *Carbon*. 1990, vol. 28, no. 1, pp. 1-6. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90086-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90086-E).
2. MARSH, H., HEINTZ, E.A., RODRIGUEZ-REINOSO, F. *Introduction to Carbon Technologies*. Spain: Universidad de Alicante, 1997, 669 p. ISBN 8479083174, 9788479083175.
3. RODRIGUEZ-REINOSO, F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. In: *Carbon*. 1998, vol. 36, no. 3, pp. 159-175. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00173-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00173-5).
4. SING, K.S.W., VERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. In: *Pure and Applied Chemistry*. 1985, vol. 57, no. 4, pp. 603-619. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>.
5. LUKA, Y., HIGHINA, B.K., ZUBAIRU, A. The Promising Precursors for Development of Activated Carbon: Agricultural Waste Materials. In: *International Journal of Advances in Scientific Research and Engineering*. 2018, vol. 4, no. 2, pp. 45-59. 10.7324/IJASRE.2018.32615.
6. MENENDEZ-DIAZ, J.A., GULLON, I.M. Types of carbon adsorbents and their production. In: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier. Netherlands: Academic Press, 2006, 588 p. ISBN 9780123705365.
7. University Of Kentucky, Center for Applied Energy Research, History of Carbon [citat 29 iulie 2019]. Disponibil: www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml.
8. SONTHEIMER, H., CRITTENDEN, J., SUMMERS, R.S. *Activated Carbon for Water Treatment*. Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe, 1988. KITopen-ID: 175289.
9. MCENANY, B., MAYS, T.J. Characterization and applications. In: *Carbon materials for advanced technologies*. Oxford, UK, 1999.
10. LUPAȘCU, T. *Cărbuni activi din materii prime vegetale*. Chișinău: Știința, 2004. 224 p. ISBN 9975-67-418-6.
11. NASTAS, R. *Proprietăți specifice de suprafață a adsorbanților carbonici*: autoreferat al tezei de doctor în chimie. Chișinău, 2006, 30 p.
12. LUPAȘCU, T. *Studii fizico-chimice ale cărbunilor activi obținuți din materie primă vegetală și utilizarea lor*. Autoreferat al tezei de dr. hab. șt. chimice. Chișinău, 2000, 41 p.
13. PETUHOV, O. *Sinteza și regenerarea cărbunilor activi prin tratare cu microunde*. Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice. Chișinău, 2017, 31p.
14. CIOBANU, M. *Sorbția substanțelor tensioactive și a metalelor grele pe adsorbanți carbonici*. Autoreferat al tezei de dr. hab. șt. chimice. Chișinău, 2006, 36 p.
15. PETUHOV, O., TIMBALIUC, N., VITIU, A., GINSARI, I., CEBOTARI I. Water-miscible pigments from tire pyrolysis residues: preparation and physico-chemical characterization. In: *International Conference "Achievements and perspectives of modern*

- chemistry” dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry, 9-11 october 2019, Chisinau, pp.185. ISBN 978-9975-62-428-2.
16. PETUHOV, O., TIMBALIUC, N., VITIU, A., GINSARI, I., CEBOTARI, I. Hydrophilization of the pyrolysis residue of tires to obtain water-miscible pigments. In: *5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry & 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, 27-30 august 2019*, Roma, pp. 309. ISBN 978-3-940237-59-0.
 17. CIOBANU, M., LUPAȘCU, T. *Adsorbantți carbonici*. Chișinău, 2018. 88 p. ISBN 978-9975-108-57-7.
 18. RODRIGUEZ-REINOSO, F., MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. In: *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998, vol. 76-77, pp. 271-294. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9).
 19. RODRIGUEZ-REINOSO, F. In: F. SCHUTH, K. S. W. SING and J. WEITKAMP, *Handbook of porous solids*. Vol. 3, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, Chapter 4. ISBN: 978-3-527-61828-6.
 20. MUHLEN, H., VAN HECK, K.H. In *Porosity in carbons: Characterization and applications*; PATRICK, W., J. (ed.), Halsted Press: London, UK, 1st ed, 1995, Chapter 5. 331 p. ISBN 0340544732, 9780340544730.
 21. MARSH, H., RODRIGUEZ-REINOSO, F. In: *Activated Carbon*, 1st ed., [online], Elsevier, 2006, chapter 6. [citat 15 mai 2019]. Disponibil: https://books.google.md/books?hl=en&lr=&id=UaOXSk2vFVQC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Marsh+H.,+F.+RodriguezReinoso,+Activated+carbon,+UK,+Elsevier,+1st+ed.,+2006,+chapter+6.&ots=QxVfe_FxPu&sig=DJOooepkuHEFOfXP9tiGpCWbpUI&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.
 22. RODRIGUEZ-REINOSO, F., SALINAS-MARTINEZ de Lecea, C., SEPULVEDA-ESCRIBANO, A., LOPEZ-GONZALEZ, J., D. Effect of support porosity in the preparation and catalytic activity for CO hydrogenation of carbon-supported Fe catalysts. In: *Catalysis Today*. 1990, vol. 7, no. 2, pp. 287-298. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)85027-L](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)85027-L).
 23. DERBYSHIRE, F., JAGTOYEN, M., THWAITES, M. In: J., W., PATRIC, *Porosity in Carbons: Characterizations and Applications*, UK: University of Technology, 1st ed., 1995, pp. 227-253. ISBN 0340544732 9780340544730 0470234547 9780470234549.
 24. LUPAȘCU, T., NASTAS, R. *Procedeu de obținere a cărbunelui activ din subproduse vegetale cu obținerea concomitentă a soluțiilor de fosfați*. Brevet de invenție. 2496 G2, MD. Institutul de Chimie. Cererea depusă 05.08.2003, In: BOPI nr. 7/2004.
 25. GONZALES, J.C., SEPULVEDA-ESCRIBANO, A., MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ-REINOSO, F. Production, properties and applications of activated carbon. In: *Characterization of porous solids*. Vol. IV, McEnaney (ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st ed., 1997, pp. 9-16. ISSN: 0167-2991.
 26. LOZANO-CASTELLO, D., LILLO-RODENAS, M.A., CAZORLA-AMOROS, D., LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. In: *Carbon*. 2001, vol. 39, no. 5, pp. 741-749. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00185-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00185-8).

27. BAKER, F.S., MILLER, C.E., REPIK, A.J., TOLLES, E.D. Activated carbon. In: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, vol. 27, John Wiley, New York, 5th ed., 1992, pp. 1015-1037. ISBN: 978-0-471-48494-3.
28. DUCA, G., ZANOAGĂ, C., DUCA, M., GLADCHI, V. *Procese redox în mediul ambiant*. Chișinău: USM, 2001. 382 p. ISBN 9975-70-076-4.
29. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society*. 1938, vol. 60, no. 2, pp. 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
30. GREGG, S.J., SING, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. In: *Buchbesprechung*. 1982, vol. 86, no. 10, pp. 957. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>.
31. ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press: San Diego, USA, 1st ed., 1999. 468 p. ISBN 9780080526010.
32. SEONGSOO, K., DOHYUN, K., JONGWOO, K., SANGMIN, A., WONHO, J. Direct Evidence for Curvature-Dependent Surface Tension in Capillary Condensation: Kelvin Equation at Molecular Scale. In: *Physical Review X*. 2018, vol. 8, no. 4, 041046–1 – 041046-14. doi:10.1103/PhysRevX.8.041046.
33. BOEHM, H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. In: *Carbon*. 1995, vol. 5, no. 32, pp. 759-769. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0).
34. LEON, Y., LEON, C.A., RADOVIC, L.R. *Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces*. In: P., A., THROWER. *Chemistry and Physics of Carbon*. New York, 1st ed. 1994, vol. 24, 334 p. ISBN 9780367402204.
35. BJÖRKLUND, K., LORETTA Y., Li, Y. Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge. In: *Journal of Environmental Management*. 2017, no. 197, pp. 490–497. 10.1016/j.jenvman.2017.04.011.
36. YANG, S., LI, L., XIAO, T., ZHENG, D., ZHANG, Y. Role of surface chemistry in modified ACF (activated carbon fiber)-catalyzed peroxymonosulfate oxidation. In: *Applied Surface Science*, 2016, vol. 383, pp. 142–150. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.163.
37. LEON Y LEON, C.A., SOLAR, J.M., CALEMMA, V., RADOVIC, L.R. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. In: *Carbon*. 1992, vol. 30, no. 5, pp. 797-811. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90164-R](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90164-R).
38. FABISH, T.J., SCHLEIFER, D.E. Surface chemistry and the carbon black work function. In: *Carbon*. 1984, vol. 22, no. 1, pp. 19-38. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90129-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90129-5).
39. FIGUEIREDO, J.L., PEREIRA, M.F.R., FREITAS, M.M.A., ORFAO, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. In: *Carbon*. 1999, vol. 37, no. 9, pp. 1379-1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9).
40. CAL, M.P., STRICKLER, B.W., LIZZIO, A.A. High temperature hydrogen sulphide adsorption on activated carbon I: Effects of gas composition and metal addition. In: *Carbon*. 2000, vol. 38, no. 13, pp. 1757-1765. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00010-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00010-5).

41. LIZZIO, A.A., DEBARR, J.A. Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO₂ adsorption capacity of activated char. In: *Fuel*. 1996, vol. 75, no. 13, pp. 1515-1522. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00127-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00127-5).
42. ABDULRASHEED, A.A., JALIL, A.A., TRIWAHYONO, S., ZAINI, M.A.A., GAMBO, Y., IBRAHIM, M. (2018). Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: A review of existing and emerging technologies. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, vol. 94, pp. 1067–1085. doi:10.1016/j.rser.2018.07.011.
43. PAPIER, E., LI, S., DONNET, J. Contribution to the study of basic surface groups on carbons. In: *Carbon*. 1987, vol. 25, no. 2, pp. 243-247. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(87\)90122-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(87)90122-9).
44. BOEHM, H.P. *Surface oxides on carbon*. In: High Temperatures-High Pressures. 1990, vol. 22, pp. 275-288. ISSN: 1472-3441.
45. ISHII, T., OZAKI, J. Understanding the chemical structure of carbon edge sites by using deuterium-labeled temperature-programmed desorption technique. In: *Carbon*, 2020, vol. 161, pp. 343-349. 10.1016/j.carbon.2020.01.079.
46. YOU, F.T., YU, G.W., XING, Z.J., LI, J., XIE, S.Y., LI, C.X., WANG, G., REN, H.Y., WANG, Y. Enhancement of NO catalytic oxidation on activated carbon at room temperature by nitric acid hydrothermal treatment. In: *Applied Surface Science*, 2019, vol. 471, pp. 633–644.10.1016/j.apsusc.2018.12.066.
47. STOHR, B., BOEHM, H.P., SCHLOGL, R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by the thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate. In: *Carbon*. 1991, vol. 29, no. 6, pp. 707-720. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90006-5).
48. LAHAYE, J., NANSE, G., BAGREEV, A., STRELKO, V. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbon from polymers. In: *Carbon*. 1999, vol. 37, no. 4, pp. 585-590. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00225-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00225-5).
49. Calgon Carbon Corp. *Method for reactivating nitrogen-treated carbon catalysts*. Inventor: HAYDEN, R.A. 14 November 1995. Appl: 26 March 1994. US patent 5,466,645.
50. BAGREEV, A., MENENDEZ, J.A., DUKHNO, I., TARASENKO, Y., BANDOSZ, T.J. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulphide. In: *Carbon*. 2004, vol. 42, no. 3, pp. 469-476. doi:10.1016/j.carbon.2003.10.042.
51. CHEN, W., CANNON, F.S., RANGEL-MANDEZ, J.R. Ammonia-tailoring of GCA to enhance perchlorate removal II: Perchlorate adsorption. In: *Carbon*. 2005, vol. 43, no. 3, pp. 581-590. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.025>.
52. BAGREEV, A., BANDOSZ, T.J. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulphide adsorption/oxidation on caustic-impregnated activated carbon. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2002, vol. 41, no. 4, pp. 672-679. <https://doi.org/10.1021/ie010599r>.
53. VEKSHA, A., LATIFF, N.M., CHEN, W., NG, J.E., LISAK, G. Heteroatom doped carbon nanosheets from waste tires as electrode materials for electrocatalytic oxygen reduction reaction: Effect of synthesis techniques on properties and activity. In: *Carbon*, 2020, vol. 167, pp. 104-113. 10.1016/j.carbon.2020.05.075.

54. BANDOSZ, T.J. In: SERP. P., FIGUEIREDO, L.J., Ed., *Carbon Materials for Catalysis*, 2009, SUA, 573 p. ISBN 978-0-470-17885-0. [citat 12 aprilie 2019]. Disponibil: https://books.google.md/books?hl=en&lr=&id=TvE9h0NCC7UC&oi=fnd&pg=PA45&ots=C5BpkkuD-a&sig=JX1zYdSOtY0RCG11cI9k38UYeEM&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.
55. SMITH, R.N., PIERCE, G., JOEL, C.D. The Low Temperature Reaction of Water with Carbon. In: *Journal of Physical Chemistry*. 1954, vol. 58, no. 4, pp. 298-302. <https://doi.org/10.1021/j150514a003>.
56. PURI, B.R., KUAR, B., SINGH, D.D. Effect of treating charcoal with hydrogen on its surface complexes. In: *Journal of Scientific and Industrial Research*. 1961, vol. 200, p. 366-368.
57. CAL, M.P., STRICKLER, B.W., LIZZIO, A.A., GANGWAL, S.K. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon: II. Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration. In: *Carbon*. 2000, vol. 38, no. 13, pp. 1767–1774. [10.1016/s0008-6223\(00\)00011-7](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00011-7).
58. PURI, B.R., JAIN, C.M., HARZA, R.S. Formation and properties of carbon-sulfur surface complexes. II. Stability of carbon-sulfur complexes formed on charcoal. In: *Indian Journal of Chemistry*. 1966, vol. 43, p. 554-557.
59. NASTAS, R. *Proprietăți specifice de suprafață a adsorbanților carbonici: teza de doctor în științe chimice*. Chișinău, 2006. 126 p.
60. BOEHM, H.P., HOFFMAN, U., CLAUSS, A. In: *Proceedings of the Third Conference on Carbon*, Buffalo, Pergamon Press, New York, 1959, pp. 241-247.
61. CHANG, C.H. Preparation and characterization of carbon-sulfur surface compounds. In: *Carbon*. 1981, vol. 19, no. 3, pp. 175-186. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90040-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90040-3).
62. DOHI, T., ASANO, M., MARGARI, S. Inhibiting Effects of Phosphorous Compounds on Oxidation of Natural Graphite. In: *Tanso*. 1969, vol. 1969, no. 57, pp. 192-198. <https://doi.org/10.7209/tanso.1969.192>.
63. WU, X., RADOVIC, L.R. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus. In: *Carbon*. 2006, vol. 44, no. 1, pp. 141–151. [10.1016/j.carbon.2005.06.038](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.038).
64. MCKEE, D.W., SPIRO, C.L., LAMBY, E.J. The inhibition of graphite oxidation by phosphorous additives. In: *Carbon*. 1984, vol. 22, no. 3, pp. 285-290. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90172-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90172-6).
65. MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ-REINOSO, F., CATARLA, F., SELLES, M.J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. In: *Carbon*. 1995, vol. 33, no. 8, pp. 1105-1113. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00059-M](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00059-M).
66. SOLUM, M.S., PUGMIRE, R.J., JAGTOYEN, M., DERBYSHIRE, F. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. In: *Carbon*. 1995, vol. 33, no. 9, pp. 1247-1254. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00067-N](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00067-N).
67. LOPES, T.R., CIPRIANO, D.F., GONÇALVES, G.R., HONORATO, H.A., SCHETTINO, M.A., CUNHA, A.G., EMMERICH, F.G., FREITAS, J.C. Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017, vol. 5, no. 6, pp. 6016-6029. [doi:10.1016/j.jece.2017.11.028](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.028).

68. MARINKOVIC, S. In: P.A. THROWER, Ed., *Chemistry and Physics of Carbon*, 1984, vol. 19, Marcel Dekker, New York, 336 p. ISBN 9780824772451.
69. BOURGINOT, S., LE BRAS, M., DELOBEL, R., BREANT, P., TREMILLON, J.M. Carbonization mechanism resulting from intumescence-part. II. Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. In: *Carbon*. 1995, vol. 33, no. 3, pp. 283-294. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00131-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00131-1).
70. GAO, X., WU, L., WAN, W., XU, Q., LI, Z. Preparation of Activated Carbons from Walnut Shell by Fast Activation with H₃PO₄: Influence of Fluidization of Particles. In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2017, pp. 1-10. 10.1515/ijcre-2017-0074.
71. IMAMURA, R., MATSUI, K., TAKEDA, S., OZAKI, J., OYA, A. A new role for phosphorus in graphitization of phenolic resin. In: *Carbon*. 1999, vol. 37, no. 2, pp. 261-267. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00172-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00172-9).
72. KHACHATRYAN, L., DELLINGER, B. Formation of chlorinated hydrocarbons from the reaction of chlorine atoms and activated carbon. In: *Chemosphere*. 2003, vol. 52, no. 4, pp. 709-716. 10.1016/s0045-6535(03)00232-7.
73. PURI, B.R., MALHOTA, S.L., BASAL, R.C. The formation and properties of carbon-halogen surface complexes. Interaction of charcoal and chlorine gas. In: *Journal of the Chemical Society*. 1963, vol. 40, p. 179-187.
74. TOBIAS, H., SOFFER, A. Chemosorption of halogen on carbons –I Stepwise chlorination and exchange of C-Cl with C-H bonds. In: *Carbon*. 1985, vol. 23, no. 3, pp. 281-289. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(85\)90113-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(85)90113-7).
75. PURI, B.R., TULSI, S.S., BASAL, R.C. Studies in formation and properties of carbon-halogen surface complexes. Treatment of charcoal with chlorine gas at different pressures and stability of the carbon-chlorine complex. In: *Indian Journal of Chemistry*. 1996, vol. 4, no. 1, pp. 7-11.
76. LIU, L., TAN, S., HORIKAWA, T., DO, D., NICHOLSON, D.; LIU, J. Water adsorption on carbon - A review. In: *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017, vol. 250, pp. 64-78. 10.1016/j.cis.2017.10.002.
77. PURI, B.R., BANSAL, R.C. Studies in surface chemistry of carbon blacks part III. Interaction of carbon blacks and aqueous bromine. In: *Carbon*. 1966, vol. 3, no. 4, pp. 533-539. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(66\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(66)90039-X).
78. PURI, B.R., SANDLE, N.K., MAHAJAN, O.P. Fixation of bromine from aqueous solution by outgassed charcoals. In: *Journal of the Chemical Society*. 1963, p. 4480-1184. <https://doi.org/10.1039/JR9630004880>.
79. LIU, J., WANG, B., YUAN, Y., LIU, R., LI, Z., LIU, X. Synthesis of fluorinated polycarbonate-based polyurethane acrylate for UV-curable coatings. In: *Journal of Coatings Technology and Research*. 2017, vol. 14, no.1, pp. 233-241. doi:10.1007/s11998-016-9847-8.
80. GONZÁLEZ, G.P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, vol. 82, pp. 1393-1414, 10.1016/j.rser.2017.04.117.

81. MIANOWSKI, A., OWCZAREK, M., MARECKA, A. Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number. In: *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2017 vol. 29, no. 9, pp. 839–850. 10.1080/00908310500430901.
82. TSAI, C.Y., CHIU, C.H., CHUANG, M.W., HIS, H.C. Influences of Copper(II) Chloride Impregnation on Activated Carbon for Low-Concentration Elemental Mercury Adsorption from Simulated Coal Combustion Flue Gas. In: *Aerosol and Air Quality Research*. 2017, vol. 17, pp. 1637-1648. 10.4209/aaqr.2016.10.0435.
83. SPAZIANI, F., NATORI, Y., KINASE, Y., KAWAKAMI, T., TATENUMA, K. Elementary Iodine-Doped Activated Carbon as an Oxidizing Agent for the Treatment of Arsenic-Enriched Drinking Water. In: *Water*. 2019, vol. 11, no. 9, 1778–1 -1778-14. 10.3390/w11091778.
84. FUTAMATA, M., GAI, X., ITOH, H. Improvement of water-repellency homogeneity by compound fluorine-carbon sprayed coating and silane treatment. In: *Vacuum*. 2004, vol. 73, no. 3-4, pp. 519-525. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.072>.
85. MORENO-CASTILLA, F.F., CARRASCO-MARIN, F.J., MALDONADO-HODAR, J., RIVERA-UTRILLA. Effects of non-oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content, In: *Carbon*. 1998, vol. 36, no. 1-2, pp. 145-151. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00171-1).
86. PEREZ-CADENAS, A.F., MALDONADO-HODAR, F.J., MORENO-CASTILLA, C. On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. In: *Carbon*. 2003, vol. 41, no. 3, pp. 473-478. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00353-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00353-6).
87. MENENDEZ, J.A., PHILLIPS, J., XIA., B., RADOVIC, L.R. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbon with stable basic properties. In: *Langmuir*. 1996, vol. 12, no.18, pp. 4404-4410. <https://doi.org/10.1021/la9602022>.
88. ANJUM, H., JOHARI, K., GNANASUNDARAM, N., APPUSAMY, A., THANABALAN, M. Impact of surface modification on adsorptive removal of BTX onto activated carbon. In: *Journal of Molecular Liquids*. 2019, vol. 280, pp. 238-251. 10.1016/j.molliq.2019.02.046.
89. HASAN, M.B., HAMMOOD, Z.A. Wastewater Remediation via Modified Activated Carbon: A Review. In: *Pollution*. 2018, vol. 4, no. 4, pp. 707-723. 10.22059/poll.2018.255031.430.
90. YANG, R.T. *Adsorbents. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2003, 424 p. ISBN: 978-0-471-29741-3.
91. YIN, Y.C., AROUA, K.M., WAN, M.A.W.D. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. In: *Separation and Purification Technology*. 2007, vol. 52, no. 3, pp. 403–415. 10.1016/j.seppur.2006.06.009.
92. KINOSHITA, K. *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. Wiley, New York, 1988. 560 p. ISBN 0471848026.
93. ADHOUM, N., MONSER, L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. In: *Chemical Engineering and Processing: Process*

- Intensification*. 2002, vol. 41, no. 1, pp. 17–21. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(00\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(00)00156-2).
94. KIKUCHI, Y., QIAN, Q.R., MACHIDA, M., TATSUMOTO, H. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution. In: *Carbon*. 2006, vol. 44, no. 2, pp. 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.040>.
 95. ZHUMEI, S., LIYUAN, C., YUDE, S., QINGZHU, L., MINGSHI, L., DINGFAN, Q. Chemical bond between chloride ions and surface carboxyl groups on activated carbon. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017, vol. 530, pp. 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.077>.
 96. MACDONALD, J.A.F., EVANS, M.J.B., LIANG, S., MEECH, S.E., NORMAN, P.R., PEARS, L. Chlorine and oxygen on the carbon surface. In: *Carbon*. 2000, vol. 38, no. 13, pp. 1825–1830. [10.1016/S0008-6223\(00\)00015-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00015-4).
 97. SANG, Y.L., JUNG, H.K., GUI, Y.H., TAE, J.L., KI, J.Y. Characterization of active sites for methane decomposition on carbon black through acetylene chemisorption. In: *Carbon*. 2008, vol. 46, no. 2, pp. 342–348. [10.1016/j.carbon.2007.11.049](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.049).
 98. EVANS, M.J.B., HALLIOP, E., LIANG, S., MACDONALD, J.A.F. The effect of chlorination on surface properties of activated carbon. In: *Carbon*. 1998, vol. 36, no. 11, pp. 1677–1682. [10.1016/S0008-6223\(98\)00165-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00165-1).
 99. RADOVIC, L.R., MORENO-CASTILLA, C., RIVERA-UTRILLA, F. Chemistry and Physics of Carbon. In: *Energy&Fuels*. 2001, vol. 15, no. 2, pp. 502. <https://doi.org/10.1021/ef010011t>.
 100. MYKOLA, S., DENISA, H.J., GAO, Q.L., BANDOSZ, T.J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. In: *Carbon*. 2008, vol. 46, no. 11, pp. 1475–1488. [10.1016/j.carbon.2008.06.027](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.027).
 101. SHARGHI, H., ASEMANI, O., TABAEI, H.M.S. Simple and mild procedures for synthesis of benzimidazole derivatives using heterogeneous catalyst systems. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2008, vol. 45, no. 5, pp. 1293–1298. [10.1002/jhet.5570450506](https://doi.org/10.1002/jhet.5570450506).
 102. LEON y LEON, C.A., RADOVIC, L.R. In: P.A. Thrower, Ed., *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 24, Marcel Dekker, New York, 1993, 336 p. ISBN 9780824790912.
 103. HAIYAN, L., HUAIHE, S., XIAOHONG, C., SU, Z., JISHENG, Z., ZHAOKUN, M. Effects of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of activated carbon nanotubes on the electrochemical performance in supercapacitors. In: *Journal of Power Sources*. 2015, vol. 285, pp. 303–309. [10.1016/j.jpowsour.2015.03.115](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.115).
 104. KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A., MATZNER, S., BOEHM, H.P. The development of nitrogen functionality in model chars during gasification in CO₂ and O₂. In: *Carbon*. 1999, vol. 37, no. 7, pp. 1143–1150. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00312-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00312-1).
 105. BINIAK, S., SZYMANSKI, G., SIEDLEWSKI, J., SWIATKOWSKI, A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. In: *Carbon*. 1997, vol. 35, no. 12, pp. 1799–1810. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00096-1).
 106. DIYUK, V.E., ZADERKO, A.N., VESELOVSKA, K.I., LISNYAK, V.V. (2015). Functionalization of surface of carbon materials with bromine vapors at mediate

- high temperature: a thermogravimetric study. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015, vol. 120, no. 3, pp. 1665–1678. 10.1007/s10973-015-4495-2.
107. BRENNAN, J.K., BANDOSZ, T.J., THOMSON, K.T., GUBBINS, K.E. Water in porous carbons. In: *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Sapects*. 2001, vol. 187-188, pp. 539-568. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00644-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00644-6).
108. TUROV, V.V., GUNKO, V.M., LEBODA, R., SKUBISZEWKA-ZIEBA, J., BANDOSZ, T.J., PALIJCZUK, D., TOMASZEWSKI, W., ZIETEK, S. Influence of Organics on the Structure of Water Adsorbed on Activated Carbons. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002, vol.253, no. 1, pp. 23-34. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8547>.
109. DUBININ, M.M., SERPINSKY, V.V. Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents. In: *Carbon*. 1981, vol. 19, no. 5, pp. 402–403. 10.1016/0008-6223(81)90066-x.
110. SPAGNOLI, A.A., GIANNAKOUDAKIS, D.A., BASHKOVA, S. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*. In: *Journal of Molecular Liquids*. 2017, vol. 229, pp. 465–471. 10.1016/j.molliq.2016.12.106.
111. LIU, G., ZHANG, Y., KNIBBE, W.J., FENG, C., LIU, W., MEDEMA, G., van der MEER, W. Potential impacts of changing supply-water quality on drinking water distribution: A review. In: *Water Research*. 2017, vol. 116, pp. 135–148. 10.1016/j.watres.2017.03.031.
112. MOURA, F.C., RIOS, R.D., GALVÃO, B.R. Emerging contaminants removal by granular activated carbon obtained from residual Macauba biomass. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2018, vol. 25, no. 26, pp. 26842-26492. 10.1007/s11356-018-2713-8.
113. ROMERO, A.J., LILLO, M.A., LINARES, A. Factors governing the adsorption of ethanol on spherical activated carbons. *Carbon*. In: *Carbon*. 2015, vol. 83, pp. 240–249. 10.1016/j.carbon.2014.10.092.
114. MADANI, S.H., RODRÍGUEZ, R.F., BIGGS, M.J., PENDLETON, P. Isosteric Heats of Adsorption of Gases and Vapors on a Microporous Carbonaceous Material. In: *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2018, vol. 63, no. 8, pp. 3107-3116. 10.1021/acs.jced.8b00363.
115. SALAME, I.I., BANDOSZ, T.J. Adsorption of Water and Methanol on Micro- and Mesoporous Wood-Based Activated Carbons. In: *Langmuir*. 2000, vol. 16, no. 12, pp. 5435-5440. <https://doi.org/10.1021/la991257h>.
116. PEREZ-MENDOZA, M., DOMINGO-GARCIA, M., LOPEZ-GARZON, F.J. Adsorption of Methylamines on Carbon Materials at Zero Surface Coverage. In: *Langmuir*. 2000, vol. 16, no. 17, pp. 7012-7018. <https://doi.org/10.1021/la991669q>.
117. ZHANG, Y., ZHANG, P., YU, W., ZHANG, J., HUANG, J., WANG, J., XU, M., DENG, Q., ZENG, Z., DENG, S. Highly Selective and Reversible Sulfur Dioxide Adsorption on a Microporous Metal-organic Framework via Polar Sites. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019, vol. 11, no. 11, pp. 10680-10688. 10.1021/acsami.9b01423.

118. SALAME, I.I., BANDOSZ, T.J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, vol. 264, no. 2, pp. 307-312. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00420-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00420-X).
119. ANIA, C.O., PARRA, J.B., PIS, J.J. Oxygen-Induced Decrease in the Equilibrium Adsorptive Capacities of Activated Carbons. In: *Adsorption Science & Technology*. 2004, vol. 22, no. 4, pp. 337-351. <https://doi.org/10.1260/0263617041514875>.
120. KAH, M., SIGMUND, G., XIAO, F., HOFMANN, T. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. In: *Water Research*, 2017, vol. 124, pp. 673-692. 10.1016/j.watres.2017.07.070.
121. YAGMUR, E., TURKOGLU, S., BANFORD, A., AKTAS, Z. The relative performance of microwave regenerated activated carbons on the removal of phenolic pollutants. In: *Journal of Cleaner Production*. 2017, vol. 149, pp. 1109-1117. 10.1016/j.jclepro.2017.02.188.
122. VALENTÍN, R.J., GARCÍA, R.R., GARCÍA, G., SOTO, R.E., CERINO, C.F. Adsorption mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solutions on modified activated carbons. In: *Journal of Environmental Management*. 2019, vol. 236, pp. 815-822. 10.1016/j.jenvman.2019.02.014.
123. ERTO, A., DI, F., MUSMARRA, D., LANCIA, A. Modeling of single and competitive adsorption of cadmium and zinc onto activated carbon. In: *Adsorption*. 2015, vol. 21, no. 8, pp. 611-621. 10.1007/s10450-015-9712-6.
124. ANOOP, K., SREEJALEKSHMI, K., VIMEXEN, V., DEV, V. Evaluation of adsorption properties of sulphurised activated carbon for the effective and economically viable removal of Zn(II) from aqueous solutions. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016, vol. 124, pp. 418-425. 10.1016/j.ecoenv.2015.11.018.
125. MACIAS-GARCIA, A., VALENZUELA-CALAHORRO, C., ESPINOSA-MANSILLA, A., BERNALTE-GARCIA, A., GOMEZ-SERRANO, V. Adsorption of Pb²⁺ in aqueous solution by SO₂-treated activated carbon. In: *Carbon*. 2004, vol. 42, no. 8-9, pp. 1755-1764. ISSN 0008-6223.
126. LI, B., MA, C. Study on the mechanism of SO₂ removal by activated carbon. In: *Energy Procedia*. 2018, vol. 153, pp. 471-477. 10.1016/j.egypro.2018.10.063.
127. Le, N., Sivret, C., Shammay, A., Stuetz, M. Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2018, vol. 48, no. 4, pp. 341-375. 10.1080/10643389.2018.1460984.
128. BANDOSZ, T.J. On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002, vol. 246, no. 1, pp. 1-20. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7952>.
129. RUSU, V., NASTAS, R., MAFTULEAC, A., PANIȘ, A., LUPAȘCU, T. *Procedeu de purificare a apei de hidrogensulfurat și sulfuri*. Brevet de invenție MD 7052. Institutul de chimie. Publicat 2011-10-26.
130. SAMOJEDEN, B., GRZYBEK, T. The influence of the promotion of N-modified activated carbon with iron on NO removal by NH₃-SCR (Selective catalytic reduction). In: *Energy*. 2016, vol. 116, no. 3, pp. 1484-1491. 10.1016/j.energy.2016.04.059.

131. YAN, W., LI, S., FAN, C., DENG, S. Effect of surface carbon-oxygen complexes during NO reduction by coal char. In: *Fuel*. 2017, vol. 204, pp. 40–46. 10.1016/j.fuel.2017.05.045.
132. CHENG, X., CHENG, Y., WANG, Z., MA, C. Comparative study of coal based catalysts for NO adsorption and NO reduction by CO. In: *Fuel*. 2018, vol. 214, pp. 230–241. 10.1016/j.fuel.2017.11.009.
133. DURÁN, J., STEVENS, L., HODGINS, G., UGUNA, J., RYAN, J., BINNER, E., ROBINSON, J. Fast regeneration of activated carbons saturated with textile dyes: Textural, thermal and dielectric characterization. In: *Chemical Engineering Journal*. 2019, vol. 378, S1385894719311593. 10.1016/j.cej.2019.05.135.
134. VALDES-SOLIS, T., MARBAN, G., FUERTES, A.B. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over carbon-ceramic supported catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, vol. 46, no. 2, pp. 261-271. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00217-0).
135. HERSHMAN, A. *Process for producing N-phosphonomethyl glycine*. Application: 01.05.1974. Publication: 13.07.1976. U.S. patent 3,969,398, 1974.
136. BAKER, F.S., BYRNE, J.F. *Method for Removal of Chloramines from Drinking Water*. March 16, 2004. US Patent 6,706,194.
137. RODRIGUEZ-REINOSO, F., SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. *Carbon as Catalyst Support*. In: *Carbon Materials for Catalysis*. 2008, pp.133-135. 10.1002/9780470403709.ch4.
138. BANDOSZ, T.J., *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. In *Interface Science and Technology*. The City College of New York. New York, USA, 2006, vol. 7, 571 p. ISBN 0-12-370536-3.
139. SHRIMALI, M., SINGH, K.P. New methods of nitrate removal from water. In: *Environmental Pollution*. 2001, vol. 112, no. 3, p. 351-359. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00147-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00147-0).
140. HÖROLD S.K.-D, TACKE T., SELL M. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. In: *Catalysis Today*. 1993, vol. 17, no. 1–2, p. 21-30. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80004-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80004-K).
141. PALOMARES, A.E., PRATO, J.G., MÁRQUEZ, F., CORMA, A. Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, vol. 41, no. 1-2, p. 3–13. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00203-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00203-5).
142. AWUAL, R., ASIRI, M., RAHMAN, M., ALHARTHI, H. Assessment of enhanced nitrite removal and monitoring using ligand modified stable conjugate materials. In: *Chemical Engineering Journal*. 2019, vol. 363, pp. 64–72. 10.1016/j.cej.2019.01.125.
143. SOARES, O., PEREIRA, M., ÓRFÃO, J., FARIA, J., SILVA, C. Photocatalytic nitrate reduction over Pd–Cu/TiO₂. In: *The Chemical Engineering Journal*. 2014, vol. 251, p. 123–130. 10.1016/j.cej.2014.04.030.
144. SOARES, O.S.G.P., ÓRFÃO, J.J.M., PEREIRA, M.F.R. Nitrate reduction in water catalysed by Pd–Cu on different supports. In: *Desalination*. 2011, vol. 279, no. 1, p. 367-374. 10.1016/j.desal.2011.06.037.
145. IKKOU, M., YOSHINORI, S., YUSUKE, Y., TOSHIO, O. Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon

- support. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003, vol. 44, p. 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00021-3).
146. SOARES, O., ORFAO, J., PEREIRA, M. Activated carbon supported metal catalysts for nitrate and nitrite reduction in water. In: *Catalysis Letters*. 2008, vol. 126, p. 253–260. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9612-4>.
 147. GAO, Z., ZHANG, Y., LI, D., WERTH, CHARLES J., ZHANG, Y., ZHOU, X. Highly active Pd–In/mesoporous alumina catalyst for nitrate reduction. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2015, vol. 286, pp. 425–431. 10.1016/j.jhazmat.2015.01.005.
 148. WANG, Q., YU, L., LIU, Y., LIN, L., LU, R., ZHU, J., HE, L., LU, Z. Methods for the detection and determination of nitrite and nitrate: A review. In: *Talanta*. 2017, vol. 165, pp. 709–720. 10.1016/j.talanta.2016.12.044.
 149. NASRAOUI, S., AL-HAMRY, A., ANURAG, A., TEIXEIRA, P., KURALAY, F., DUMANGÖZ, M., TUNÇ, S. Polymer/carbon nanotubes coated graphite surfaces for highly sensitive nitrite detection. In: *Talanta*. 2015, vol. 144, pp. 1133–1138. 10.1016/j.talanta.2015.07.095.
 150. ARAPU, T. *Studiul activității catalitice a cărbunilor activi asupra procesului de oxidare a ionilor nitrit*. În: Culegere de lucrări. Cercetări în domeniul chimiei. Realizări și perspective. Vol. II. Chișinău: Știința, 2003. p. 200 – 203.
 151. LUPASCU, T., NASTAS, R., CIOBANU, M., RUSU, V., ARAPU, T., Removal of hydrogen sulfide, ammonia and nitrite ions water solutions using modified active carbons. In: *Combined and Hibrid Adsorbents*. 2006, p. 243-248. https://doi.org/10.1007/1-4020-5172-7_28.
 152. LUPASCU, T., SANDU, M., ARAPU, T., NASTAS, R., RUSU, V. Oxidarea azoților din apele naturale în prezența cărbunilor activi modificați. În: Simpozionul Internațional Mediul și Industria. Culegere de materiale, 19-21 octombrie 2005, București, p. 180-185.
 153. NASTAS, R., **GINSARI, I.** *Testing of local and comercial carbonaceous adsorbents for removal of hydrogen sulphide from water*. In: Transboundary Dniester River Basin Management in Frames of New River Basin Treaty. September 20-21, Eco-Tiras Chisinau 2013. p. 293-297. ISBN 978-9975-66-353-3.
 154. IVANETS A.I., NASTAS R.I., KUZNETSOVA, T.F., POSTOLACHI, L.V., **GINSARI, I.N.**, VORONETS, E.A., RUSU, V.I., LUPASCU, T.G. Regularities of modification of active carbons by oxygen-containing manganese compounds. In: *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018, vol. 54, no. 4, pp. 587–593. <https://doi.org/10.1134/S2070205118040056>.
 155. **GINSARI, I.**, NASTAS, R. *Modificarea și caracterizarea cărbunelui activ din coji de nuci*. Conferința Științifică Internațională “Perspectivele și Problemele Integrării în spațiul European al Cercetării și Educației”, Cahul, 7 iunie, 2017. 272 p. ISBN 978-9975-88-007-7.
 156. GOREACIOC, T. Oxidation and characterization of active carbon AG-5. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2015, vol. 10, no. 1, pp. 76-83. 10.19261/cjm.2015.10(1).11.

157. КУЗИН, И.А., СТРАШКО, Б.К., МИРОНЕНКО, В.М., ЗАРУБИН, О.В. Окисление активных углей азотной кислотой. Ионный обмен и иониты. Л. Наука, 1970, с. 178-181.
158. КУЗИН, И.А., МИРОНЕНКО, В.М. Исследование продуктов окисления активного угля азотной кислотой. В: *Журнале прикладной химии*. 1969, т. 42, N 47 с. 833-838.
159. BERENQUER, R., MORALLÓN, E. Oxidation of Different Microporous Carbons by Chemical and Electrochemical Methods. In: *Frontiers in Materials*. 2019, vol. 6, pp. 1-14. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00130>.
160. GOREACIOС, T. *Studiul procesului de tartare a apelor contaminate cu ioni de nitrit*. Teză de doctor în științe chimice. Chișinău, 2018, 151 p.
161. Патент СССР N 1836138, кл. В 01 J 20/20, 1993, БИ N 31.
162. ЕРМОЛЕНКО, И.Н., ЛЮБЛИНЕР, И.П., ГУЛЬКО, Н.В. *Элементосодержащие угольные волокнистые материалы*. М. Наука и техника. 1982, с. 272.
163. МЕДВЕДЕВ, С.Л., ТРИХЛЕБ, В.А., ЛУКАЧИНА, Е.Н. Изучение условий отмывки окисленных углеродных сорбентов от гуминовых кислот. В: *Химическая технология*. 1987, N 4. с. 20-23.
164. GINSARI, I., POSTOLACHI, L., RUSU, V., PETUHOV, O., GOREACIOС, T., LUPASCU, T., NASTAS, R. Modification of carbonaceous adsorbents with manganese compounds. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2015, vol. 10, no. 2, pp. 92-94. 10.19261/cjm.2015.10(2).12.
165. NASTAS, R., IVANETS, A., POSTOLACHI, L., VARANETS, Y., AZAROVA, T., GINSARI, I., GOREACIOС, T., RUSU, V., PETUHOV, O., LUPASCU, T. *Metal oxide catalysts for water purification*. The 6th International Conference Ecological & Environmental Chemistry, Abstract Book, March 2-3, 2017, Chisinau, p. 174. ISBN 978-9975-51-810-9.
166. NASTAS, R., GINSARI, I., GOREACIOС, T., RUSU, V., LUPASCU, T. *Nitrite ions adsorption kinetics on active carbons from local raw material*. 19th International Symposium – SIMI 2016 “The environment and the industry”, Bucharest, 13-14 October, 2016. p. 106. 10.21698/simi.2016.
167. STAS 5388-80. *Cărbune activ vegetal. Metode de testare*. Editura Tehnică: București, 1980, 18 p.
168. BANDOSZ, T.J. Effect of Pore Structure and Surface Chemistry of Virgin Activated Carbon on Removal of Hydrogen Sulfide. In: *Carbon*. 1999, vol. 37, no. 3, p. 483-491. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00217-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00217-6).
169. ADIB, F., BAGREEV, A., BANDOSZ, T.J. Effect of Surface Characteristics of Wood Based Activated Carbons on Removal of Hydrogen Sulfide. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999, vol. 214, no. 2, p. 407-415. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6200>.
170. Autosorb AS-1. ASIWin. Gas sorption system. Operation manual. Firmware: ver 2.55. ASIWin Software: ver 2.0 and newer. Quantachrome Instruments, 2008.
171. ИВАНЕЦ, А.И., НАСТАС, Р.И., КУЗНЕЦОВА, Т.Ф., АЗАРОВА, Т.А., ПОСТОЛАКИ, Л.В., ГЫНСАРЬ, И.Н., ВОРОНЕЦ, Е.А., РУСУ, В.И., ЛУПАШКУ,

- Т.Г. Закономерности модифицирования активных углей кислородсодержащими соединениями марганца. В: *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018, том 54, № 4, с. 398–404. <https://doi.org/10.7868/S0044185618040113>.
172. STOHR, B., BOEHM, H.P., SCHLOGL, R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate. In: *Carbon*. 1997, vol. 29, no. 6, pp. 707-720. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90006-5).
173. PURI, B.R., HAZRA, R.S. Carbon-sulphur surface complexes on charcoal. In: *Carbon*. 1971, vol. 9, no. 2, pp. 123-143. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(71\)90125-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(71)90125-4).
174. BENADI, H., BANDOSZ, T.J., JAGIELLO, J., SCHWARZ, J.A., ROUZAUD, J.N., LEGRAS, D., BEGUIN, F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. In: *Carbon*. 2000, vol. 38, no. 5, pp. 669-674. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00134-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00134-7).
175. STRELKO, V.V., KUTS, V.S., THROWER, P.A. Molecular structure and thermo-oxidizing stability of carbon materials containing boron and nitrogen heteroatoms. *American Carbon Society, Carbon Conference Archive, 2001-6.5* [citat 22.01.2020]. Disponibil:<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.619.8172&rep=rep1&type=pdf>.
176. LUPASCU, T., NASTAS, R., RUSU, V. Treatment of Sulfurous Waters Using Activated Carbons. In: Duca, Gh. Ed. *Management of Water Quality in Moldova*. Switzerland: Springer International Publishing, 2014, pp. 209-224. 10.1007/978-3-319-02708-1_11.
177. ЛУПАШКУ, Т., НАСТАС, Р. Синтез, исследование пористой структуры, адсорбционных свойств и применение новых косточковых активных углей. In: *Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах*. М.: Издательская группа «Граница», 2011. с. 425-446. ISBN 978-5-94691-460-4.
178. CHEN, J.P., LIN, M. Surface charge and metal ion adsorption on an H-type activated carbon: experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach. In: *Carbon*. 2001, vol. 39, no.10, pp. 1491-1504. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00277-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00277-3).
179. TCACI, M., HIMCINSCHI, C., NASTAS, R., PETUHOV, O., LUPASCU, T., ZAHN, D.R.T. Non-destructive Characterization of Modified Activated Carbon. In: *Revista de Chimie*. 2011, vol. 62, no. 7, pp. 727-731. ISSN 0035-3930.
180. NASTAS, R., RUSU, V., LUPASCU, T. Stabilirea proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2016, vol. 96, nr. 6, pp. 170-177. ISSN 1814-3237.
181. SEPELI, D., GOREACIOU, T., LUPASCU, T., FILIPPOV, M., RUSU, M. Method of infrared spectra registration of activated carbons in potassium bromide pellets. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2015, vol. 10, no. 1, pp. 113-115. 10.19261/cjm.2015.10(1).16.
182. NASTAS, R., RUSU, V., GIURGINCA, M., MEGHEA, A., LUPASCU, T. Alteration of Chemical Structure of the Active Vegetal Coals. In: *Revista de Chimie*. 2008, vol. 59, no. 2, pp. 159-164. <https://doi.org/10.37358/RC.08.2.1725>.

183. **GINSARI, I., GROMOVOY, T., NASTAS, R., LUPASCU, T.** *Temperature programmed decomposition of nut shells active carbons*. In: the 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry. 28-31 august, 2017, Chisinau, p. 191. ISBN 978-3-940237-47-7.
184. **BOEHM, H.P., DIEHL, E., HECK, W., SAPPOK, R.** Surface oxides of carbon. In: *Angewandte Chemie International Edition*. 1964, vol. 3, no. 10, p. 669-677. <https://doi.org/10.1002/anie.196406691>.
185. **SCHÖNHERR, J., BUCHHEIM, J.R., SCHOLZ, P., ADELHELM, P.** Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials. In: *Journal of Carbon Research*. 2018, vol. 4, no. 2, 21–34. 10.3390/c4020021.
186. **SCHÖNHERR, J., BUCHHEIM, J., SCHOLZ, P., ADELHELM, P.** Boehm Titration Revisited (Part II): A Comparison of Boehm Titration with Other Analytical Techniques on the Quantification of Oxygen-Containing Surface Groups for a Variety of Carbon Materials. In: *Journal of Carbon Research*. 2018, vol. 4, no. 2, pp. 22–38. 10.3390/c4020022.
187. **SALAME, I.I., BAGREEV, A. BANDOSZ, T.J.** Revisiting the effect of surface chemistry on adsorption of water on activated carbons. In: *Journal of Physical Chemistry B*. 1999, vol. 103, no. 19, p. 3877-3884. <https://doi.org/10.1021/jp984453q>.
188. **CONTESCU, A., CONTESCU, C., PUTYERA, K., SCHWARZ, J.A.** Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. In: *Carbon*. 1997, vol. 35, no. 1, pp. 83–94. 10.1016/s0008-6223(96)00125-x.
189. **BANDOSZ, T.J., JAGIELLO, J., CONTESCU, C., SCHWARZ, J.A.** Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions. In: *Carbon*. 1993, vol. 31, no. 7, pp. 1193–1202. 10.1016/0008-6223(93)90072-i.
190. **SYCH, N.V., TROFYMENKO, S.I., PODDUBNAYA, O.I., TSYBA, M.M., SAPSAY, V.I., KLYMCHUK, D.O., PUZIY, A.M.** Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. In: *Applied Surface Science*. 2012, vol. 261, p. 75– 82. 10.1016/j.apsusc.2012.07.084.
191. **ALMEIDA, L.A., DE CASTRO, A.H., DE MENDONÇA, F.G., DE MESQUITA, J.P.** Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves. In: *Applied Surface Science*. 2016, vol. 370, p. 486–495. 10.1016/j.apsusc.2016.02.128.
192. **NASIRUDDIN, K.M.; SARWAR, A.** Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. In: *Surface Review and Letters*. 2007, vol. 14, no. 3, pp. 461–469. 10.1142/S0218625X07009517.
193. **PUZIY, A.M., PODDUBNAYA, O.I., MARTÍNEZ-ALONSO, A., SUÁREZ-GARCÍA, F., TASCÓN, J.M.D.** Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. In: *Carbon*. 2002, vol. 40, no. 9, pp. 1493–1505. 10.1016/s0008-6223(01)00317-7.
194. **SALAME, I.I., BANDOSZ, T.J.** Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and

- Potentiometric Titrations. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001, vol. 240, no. 1, pp. 252–258. 10.1006/jcis.2001.7596.
195. NASTAS, R., RUSU, V., GIURGINCA, M., MEGHEA, A., LUPASCU, T. Modificarea structurii chimice a suprafeței cărbunilor activi vegetali. În: *Revista de Chimie*. 2008, vol. 59, nr. 2, p. 159-164. <https://doi.org/10.37358/RC.08.2.1725>.
196. NASTAS R., RUSU V., GINSARI I., GOREACIOC T., LUPASCU T. *Characterization of surface chemistry of carbonaceous adsorbents by various techniques*. In: 2nd International Conference on Analytical Chemistry. Analytical Chemistry for a Better Life. Tirgoviste: Romania, 2014, p.159.
197. RUSU, V., NASTAS, R., ȚÎMBALIUC, N., GONȚA, A., MAFTULEAC, A. Proprietățile sorbționale și catalitice ale montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2014, vol. 71, nr. 1, pp. 166-174. ISSN 1814-3237.
198. GAO, W., WANG, C., MUZYKA, K., KITTE, S.A., LI, J., ZHANG, W., XU, G. Artemisinin-luminol chemiluminescence for forensic bloodstain detection using smart phone as detector. In: *Analytical Chemistry*. 2017, pp. S1-S8. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01000>.
199. WOLFENDEN, B.S., WILLSON, R.L. Radical-cations as reference chromogens in kinetic studies of one-electron transfer reactions: pulse radiolysis studies of 2,29-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6- sulphonate). In: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1982, no. 7, pp. 805–812. <https://doi.org/10.1039/P29820000805>.
200. RICE-EVANS, C.A., MILLER, N.J., PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. In: *Free Radical Biology and Medicine*. 1996, vol. 20, no. 7, pp. 933–956. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(95\)02227-9](https://doi.org/10.1016/0891-5849(95)02227-9).
201. RICE-EVANS, C.A., MILLER, N.J., BOLWELL, G.P., BRAMLEY, P.M., PRIDHAM, J.B. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. In: *Free Radical Research*. 1995, vol. 44, no. 4, pp. 375–383. 10.3109/10715769509145649.
202. MILLER, N.J., SAMPSON, J., CANDEIAS, L.P., BRAMLEY, P.M., RICE-EVANS, C.A. Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. In: *FEBS Letters*. 1996, vol. 384, no. 3, pp. 240–242. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(96\)00323-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(96)00323-7).
203. SALAH, N., MILLER, N.J., PAGANGA, G., TIJBURG, L., RICE-EVANS, C.A. Polyphenolic flavonols as scavengers of aqueous phase radicals and as chain-breaking antioxidants. In: *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1995, vol. 322, no. 2, pp. 339–346. <https://doi.org/10.1006/abbi.1995.1473>.
204. RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A., YANG, M., RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. In: *Free Radical Biology and Medicine*. 1999, vol. 26, no. 9-10, pp. 1231–1237. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3).
205. GINSARI, I., NASTAS, R. *Adaptarea metodei ABTS^{•+} pentru determinarea proprietăților antioxidante ale cărbunilor activi*. În: Conferința Științifică Internațională “Perspectivele și Problemele Integrării în spațiul European al Cercetării și Educației”, 7 iunie 2018, Cahul, pp. 316-321. ISBN 978-9975-88-041-1.

206. NASTAS R., GINSARI I., GOREACIOCI T., RUSU V., LUPASCU T. *Adsorption of nitrite ions on nut shells active carbons*. In: The 14th International conference on environmental science and technology CEST 2015. Book of Proceedings. vol. 1, September 3-5, 2015, Rhodes: Greece, pp. 1918-1922. ISBN: 978-1-5108-1427-1.
207. ZHU, Q., MOGGRIDGE, G.D., D'AGOSTINO, C. Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and diffusion analysis. In: *Chemical Engineering Journal*. 2016, vol. 306, pp. 1223-1233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.087>.
208. SM SR ISO 10523:2011. Calitatea apei. Determinarea pH-lui. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare, 2014. Vol. 1. 920 p.
209. SM SR EN 26777:2006 Calitatea apei. Determinarea conținutului de nitriți. Metoda prin spectrometrie de absorbție moleculară. În: Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Chișinău: Institutul Național de Standardizare. 2014, vol. 1, 920 p. Disponibil: <http://amac.md/Biblioteca/data/18/books/Moldova/Catalog/282449381-Catalogul-Standardelor-Nationale.pdf>.
210. ABUMAIZAR, R.J., SMITH, E.H. Heavy metal contaminants removal by soil washing. In: *Journal of Hazardous Materials*. 1999, vol. 70, no. 1-2, pp. 71–86. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00149-1).
211. ISAC, V., HURDUC, N. *Chimie fizică. CINETICĂ CHIMICĂ ȘI CATALIZĂ*. Chișinău: Știința, 1994. 639 p. ISBN 5-376-01827-X.
212. LAGERGREN, S. About the theory of so called adsorption of soluble substances. In: *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. 1898, vol. 24, no. 4, pp. 1-39.
213. HO, Y.S. Removal of metal ions from sodium arsenate solution using tree fern. In: *Process Safety and Environmental Protection*. 2003, vol. 81, no. 5, p. 352-356. <https://doi.org/10.1205/095758203770224388>.
214. QING, L., TONG Z., PENG W., JI-PING J., NAN L. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. In: *Chemical Engineering Journal*. 2010, vol. 157, no. 2-3, pp. 348–356. [10.1016/j.cej.2009.11.013](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013).
215. TIEN, C., RAMARAO, B.V. On the significance and utility of the Lagergren model and the pseudo second-order model of batch adsorption. In: *Separation Science and Technology*. 2017, vol. 52, no. 6, pp. 975–986. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1274327>.
216. LARGITTE, L., PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. In: *Chemical Engineering Research and Design*. 2016, vol. 109, pp. 495-504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>.
217. BASUKI, R., NGATIJO, N., SANTOSA, S. J., RUSDIARSO, B. Comparison the New Kinetics Equation of Noncompetitive Sorption Cd(II) and Zn(II) onto Green Sorbent Horse Dung Humic Acid (HD-HA). In: *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2018, vol. 13, no. 3, pp. 475-488. <https://doi.org/10.9767/bcrec.13.3.1774.475-488>.

218. BHATTACHARYYA K.G., SHARMA, A. Azadirachata indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo red solutions. In: *Journal of Environmental Management*. 2004, vol. 71, no. 3, pp. 217-229. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.03.002>.
219. ÖZTÜRK, N., KÖSE, E.T. A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powered activated carbon. In: *Desalination*. 2008, vol. 223, no. 1-3, pp. 174-179. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.209>.
220. MITTAL, A., KAUR, D., MITTAL, J. Batch and bulk removal of a triarymethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 163, no. 2-3, pp. 568-577. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.005>.
221. MORENO-CASTILLA, C., FERRO-GARCIA, M. A., JOLY, J. P., BAUTISTA-TOLEDO, I., CARRASCO-MARIN, F., RIVERA-UTRILLA, J. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. In: *Langmuir*. 1995, vol. 11, no. 11, p. 4386-4392. <https://doi.org/10.1021/la00011a035>.
222. SHEINDORF, CH., REBHUN, M., SHEINTUCH, M. A Freundlich-type multicomponent isotherm. In: *Journal of Colloid and Surface Science*. 1981, vol. 79, no. 1, pp. 136-142. [10.1016/0021-9797\(81\)90056-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90056-4).
223. HUTSON, N.D., YANG, R. T. Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation. In: *Adsorption* 3. 1997, pp. 189-195. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01650130>.
224. JOHNSON, R.D., ARNOLD, F.H. The temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. In: *Biochimica et Biophysica Acta*. 1995, vol. 1247, no. 2, pp. 293-297. [https://doi.org/10.1016/0167-4838\(95\)00006-G](https://doi.org/10.1016/0167-4838(95)00006-G).
225. FULBERT, T.K. Modeling adsorption mechanism of paraquat onto Ayous (*Triplochiton scleroxylon*) wood sawdust. In: *Applied Water Science*. 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1-7. [10.1007/s13201-018-0879-3](https://doi.org/10.1007/s13201-018-0879-3).
226. BOLSTER, C.H., HORNBERGER, G.M. On the use of Linearized Langmuir equation. In: *Soil Science Society of America Journal*. 2007, vol. 71, no. 6, pp. 1796-1806. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0304>.
227. NGUYEN, T.H., SHENG-JIE, Y., AHMAD, H.B., HUAN-PING, C. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. In: *Water Research*. 2017, vol. 120, pp.88-116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
228. FOO, K.F., HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. In: *Chemical Engineering Journal*. 2010, vol. 156, pp. 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
229. WEBBER, T.N., CHAKRAVARTI, R.K. Pore and Solid Diffusion Models for fixed bed adsorbers. In: *Journal AlChE*. 1974, vol. 20, no. 2, pp. 228-238. <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>.
230. SHABIR, A.M. Effect of Electrolytes on the Adsorption of Nitrite and Nitrate from Aqueous Solutions by Activated Carbon. In: *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. 2010, vol. 14, no. 3, pp. 5-11. [10.4314/jasem.v14i3.61448](https://doi.org/10.4314/jasem.v14i3.61448).

231. ADA, K., ERGENE, A., TAN, S., YALÇIN, E. Adsorption of ramazol brilliant blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 165, no. 1-3, pp. 637-644. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.036>.
232. CAN, N., ÖMÜR, B.C., ALTINDAL, A. Modeling of Heavy Metal Ion Adsorption Isotherms onto Metallophthalocyanine Film. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, vol. 237, pp. 953-961. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.026>.
233. JIANG, S., YU, T., XIA, R., WANG, X., GAO, M. Realization of super high adsorption capability of 2D δ -MnO₂/GO through intra-particle diffusion. In: *Materials Chemistry and Physics*. 2019, vol. 232, pp. 374-381. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.004>.
234. GINSARI, I., NASTAS, R. *Characteristics of nut shells activated carbons*. In: International Conference Achievements and Perspectives of Modern Chemistry, Chisinau, 9-11 october 2019, 103 p. ISBN 978-9975-62-428-2.
235. NASTAS, R., GINSARI, I., LUPASCU, T. *Vegetal active carbons for adsorption of toxic metal ions*. In: International Conference Achievements and Perspectives of Modern Chemistry, October, 9-11 2019, Chisinau, p. 183. ISBN 978-9975-62-428-2.
236. GINSARI, I., POSTOLACHI, L., RUSU, V., PETUHOV, O., GOREACIOC, T., LUPASCU, T., NASTAS, R. Modification of carbonaceous adsorbents with manganese compounds. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2015, vol.10, no. 2, pp. 92-94. DOI 10.19261/cjm.2015.10(2).12.
237. KAPTEIJN, F., VANLANGVELD, A.D., MOULIJN, J.A., ANDREINI, A., VUURMAN, M.A., TUREK, A.M., JEHNG, J.M., WACHS, I.E. Alumina-supported Manganese Oxide Catalysts. In: *Journal of Catalysis*. 1994, vol. 150, no. 1, pp. 94-104. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1325>.
238. RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., GÓMEZ-SERRANO, V., ÁLVAREZ, P.M., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., DIAS, J.M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. In: *Journal of Hazardous*. 2011, vol. 187, no. 1-3, pp. 1-23. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.033.
239. IVANETS, A.I., NASTAS, R.I., KUZNETSOVA, T.F., AZAROVA, T.A., POSTOLACHI, L.V., GINSARI, I.N., VORONETS, E.A., RUSU, V.I., LUPASCU, T.G. Regularities of Modification of Active Carbons by Oxygen-Containing Manganese Compounds. In: *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018, vol. 54, no. 4, pp. 587-593. 10.1134/S2070205118040056.
240. LUPASCU T., NASTAS R., IVANETS A., POSTOLACHI L., AZAROVA T., RUSU V., KUZNETSOVA T., PETUHOV O., GINSARI I., GOREACIOC T. *Porous structure of active carbons modified with manganese compounds*. Ukrainian conference with international participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. 17-18 May 2016, Kyiv, Ukraine, p. 69. ISBN 978-966-02-7921-6.
241. NASTAS R., LUPASCU T., POSTOLACHI L., RUSU V., PETUHOV O., GINSARI I., GOREACIOC T. „Active carbons modified with manganese compounds”, Ukrainian conference with international participation “Chemistry, Physics And

- Technology Of Surface” devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop NANOSTRUCTURED BIOCOMPATIBLE/BIOACTIVE MATERIALS. 17-18 May 2016, Kyiv, Ukraine, p. 72. ISBN 978-966-02-7921-6.
242. MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARÍN, F., MALDONADO-HÓDAR, F.J., RIVERA-UTRILLA, J. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. In: *Carbon*. 1998, vol. 36, no. 1-2, pp. 145–151. 10.1016/s0008-6223(97)00171-1.
 243. ДУБИНИН, М.М. *Адсорбция и пористость*. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972.
 244. ДУБИНИН, М.М., СЕРПИНСКОГО, В.В. *Адсорбция в микропорах*. М.: Наука, 1983. 216 с.
 245. ФЕНЕЛОНОВ, В.Б. *Пористый углерод*. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 518 с.
 246. КУЗИН, И.А. *Окисление активных углей азотной кислотой. Ионный обмен и иониты*. Наука: Ленинград, 1970, с. 178-181.
 247. СНОМА, J., JARONIEC, M., BURAKIEWICZ-MORTKA, W., KLINIK, J., OLEJNICZAK, K. Structural and surface properties of active carbons oxidized with nitric acid at high temperature. In: *Polish Journal of Chemistry*. 1998, vol. 72, no. 5, p. 860-868. ISSN 0137-5083.
 248. DĂSCĂLIȚA (NIȚUC) E. *Cercetarea prezenței nitriților și nitraților în unele elemente de mediu din județul Neamț: teză de dr. în chimie*, Iași, 2010. 38 p.
 249. GINSARI, I.; NASTAS, R. *Analiza spectrală în domeniul IR a cărbunelui activ modificat cu clor*. Conferința Științifică a Doctoranzilor (cu participare internațională), ediția a VI-a, Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători. Chișinău, 15 iunie 2017, 120-125. ISBN 978-9975-108-15-7.
 250. AKOLEKAR, D.B., BHARGAVA, S.K. Influence of thermal, hydrothermal, and acid-base treatments on structural stability and surface properties of macro- meso-, and microporous carbons. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999, vol. 216, no. 2, p. 309-319. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6306>.
 251. ZHU, J., LIANG, H., FANG, J., ZHU, J., SHI, B. Characterization of Chlorinated Tire-Derived Mesoporous Activated Carbon for Adsorptive Removal of Toluene. In: *Clean – Soil, Air, Water*. 2011, vol. 39, no. 6, pp. 557–565. 10.1002/clen.201000265.
 252. JOHNSON, T.J., DISSELKAMP, R.S., SU, Y., FELLOWS, R.J., ALEXANDER, M.L., DRIVER, C.J. Gas-phase Hydrolysis of SOCl₂ at 297 and 309 K: Implications for Its Atmospheric Fate. In: *The Journal of Physical Chemical A*. 2003, vol. 107, no. 32, pp. 6183-6190. <https://doi.org/10.1021/jp022090v>.
 253. RADOVIC, L.R. (ed) *Chemistry & Physics of Carbon*. Boca Raton/London/New York: CRC Press, 2008, vol. 30, 264 p.
 254. ZAWADZKI, J. *Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons*. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Thrower P.A. (ed). Marcel Dekker: New York, 1989, vol. 21, p. 147-380
 255. BINGZHENG, L. Characterization of pore structure and surface chemistry of activated carbons – A Review. [online]. In: Salih, S. Ed. *Fourier Transform - Materials Analysis*. InTech, 2012, pp. 165-190. [citat: 18.12.2019] Disponibil:

- <http://www.intechopen.com/books/fourier-transform-materials-analysis/charaterization-of-porestructure-and-surface-chemistry-of-activated-carbons-a-review>.
256. BOEHM, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. In: *Carbon*. 2002, vol. 40, no. 2, pp. 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8).
 257. ERTL, G., KNZINGER, H., WEITKAMP, J. *Preparation of solid catalysts* [online]. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. [citat: 10.03.2020]. Disponibil: https://books.google.md/books?hl=en&lr=&id=ev47CMLmM2sC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Schlogl+R.+Carbons.+In:+Ertl+G,+Knzinger+H,+Weitkamp+J,+editors.+Preparation+of+solid+catalysts.+Weinheim:+Wiley-VCH%3B+1999.+p.+150%E2%80%93240.&ots=IsdV58n1YY&sig=ZaFoNoykjtUcZv-lHlfYpsSgbXQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.
 258. SZYMANSKI, G.S., KARPINSKI, Z., BINIAK, S., SWIATKOWSKI, A. The effect of gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. In: *Carbon*. 2002, vol. 40, no. 14, pp. 2627–3269. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00188-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00188-4).
 259. ZIELKE, U., HUTTINGER, K.J., HOFFMAN, W.P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. In: *Carbon*. 1996, vol. 34, no. 8, pp. 983–998. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00032-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00032-2).
 260. JING-HONG, Z., ZHI-JUN, S., JUN, Z., PING, L., DE, C., YING-CHUN, D., WEI-KANG, Y. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. In: *Carbon*. 2007, vol. 45, no. 4, pp. 785–796. [10.1016/j.carbon.2006.11.019](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.11.019).
 261. MENDES, F.M.T., PEREZ, C.A.C., NORONHA, F.B., SCHMAL, M. TPSR of CO hydrogenation on Co/Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. In: *Catalysis Today*. 2005, vol. 101, no. 1, pp. 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.009>.
 262. NAOTO, T., YUUKI, M., YUJI, S., AKIYUKI, K., YASUO, O. Low-Temperature Reactions of HCl with Metal-Doped Carbon. In: *Energy & Fuels*. 2018, vol. 32, no. 6, pp. 6970-6977. [10.1021/acs.energyfuels.8b01165](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01165).
 263. RUSU, V., NASTAS, R., LUPASCU, T. Cationic exchange capacity of adsorbents evaluated by pH-metric method, In: *Nano- and supramolecular chemistry in sorption and ion-exchange processes. 2010*. Belgorod. pp. 172-174.
 264. MENENDEZ, J.A., ILLIAN-GOMEZ, M.J., LEON Y. LEON, C.A., RADOVIC, L.R. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. In: *Carbon*. 1995, vol. 33, no. 11, pp. 1655-1657.
 265. RUSU, V., LUPASCU, T. *Chimia sedimentelor acvatice. Proprietăți de suprafață. Modele fizico-chimice*. Chișinău 2004. 261 p. ISBN 9975975038 9789975975032.
 266. SYCH, N.V., TROFYMENKO, S.I., PODDUBNAYA, O.I., TSYBA, M.M., SAPSAY, V.I., KLYMCHUK, D.O., PUZIY, A.M. Characterization of surface chemistry of carbonaceous adsorbents by various techniques. In: *Applied Surface Science*. 2012, vol. 261, pp. 75–82. [10.1016/j.apsusc.2012.07.084](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084).
 267. MALDONADO-HODAR, F.J., PEREZ-CADENA, A.F., FIERRO, J.L.G., MORENOCASTILLA, C. Influence of Carbon–Chlorine Surface Complexes on the Properties of Tungsten Oxide Supported on Activated Carbons. 2. Surface Acidity and

- Skeletal Isomerization of 1-Butene. In: *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003, vol. 107, no. 21, pp. 5003–5007. <https://doi.org/10.1021/jp0270506>.
268. AI, M.B. The Oxidation Activity and Acid-base Properties of V₂O₅- based Binary Catalysts. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1977, vol. 50, no. 10, pp. 2579–2583. <https://doi.org/10.1246/bcsj.50.2579>.
269. MORRISON, R.T., BOYD, R.N. *Organic Chemistry*. 5th edition. Boston, 1987. 801 p. ISBN 0205084540.
270. BITTER, J.H., DOMMELE, S., JONG, K.P. On the virtue of acid–base titrations for the determination of basic sites in nitrogen doped carbon nanotubes. In: *Catalysis Today*. 2010, vol. 150, no. 1-2, pp. 61–66. doi:10.1016/j.cattod.2009.09.008.
271. NASTAS, R., GOREACIOC, T., GINSARI, I., CEBOTARI, I., LUPASCU, T., SANDU, M., TARITA, A., MITINA, T. Testing autochthonous active carbons for removal nitrite ions from water. In: *Buletinul Academiei de Stiinte a Moldovei*. 2019, nr.3(339), pp. 171-179. ISSN: 1857–064X.
272. GINSARI, I., NASTAS, R., LUPASCU, T., PODDUBNAYA, O., PUZIY, A. Determination of surface groups on activated carbons by Boehm and potentiometric titration. In: *International Conference Achievements and Perspectives of Modern Chemistry*, October 9-11, 2019, Chisinau, p. 148. ISBN 978-9975-62-428-2.
273. NASTAS, R., POSTOLACHI, L., GINSARI, I., GOREACIOC, T., RUSU, V., PETUHOV, O., LUPASCU, T. Evaluation of redox properties of modified active carbons. In: *19th International Symposium – SIMI 2016 “The environment and the industry”*, October 13-14, 2016, Bucharest, Romania p. 107-108. 10.21698/simi.2016.
274. ȚÎMBALIUC, N. *Studiul proceselor de adsorbție a unor substanțe nocive și elaborarea schemelor tehnologice de epurare a apelor reziduale*. Autoreferat al tezei de dr. în șt. Chimice. Chișinău, 2009, 36 p.
275. JEAN-PIERRE, S. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. In: *Chemical Engineering Journal*. 2016, vol. 300, pp. 254-263 doi:10.1016/j.cej.2016.04.079.
276. CHENG-HUA, L., YA-HUI, C., HUI, L., STEPHEN, B.A., BRIAN, T.J., JAVIER, G.M., CLIFF, J.T., JOHANNES, L., WEI, Z. Long-term sorption of lincomycin to biochars: The intertwined roles of pore diffusion and dissolved organic carbon. In: *Water Research*. 2019, vol. 161, pp. 108-118. doi:10.1016/j.watres.2019.06.006.
277. AZIZIAN, S., ERIS, S., WILSON, L.D. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. In: *Chemical Physics*. 2018, vol. 513, pp. 99-104. doi:10.1016/j.chemphys.2018.06.022.
278. HYUNG-KEUN, C., WOON-HOE, K., JEONGWON, P., JINWOO, C., TAE-YOUNG, J., PYUNG-KYU, P. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015, vol. 28, pp. 241–246. doi:10.1016/j.jiec.2015.02.021.
279. ARAÚJO, C.S.T., ALMEIDA, I.L.S., REZENDE, H.C., MARCIONILIO, S.M.L.O., LÉON, J.J.L., de MATOS, T.N. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich

- and Temkin isotherms. In: *Microchemical Journal*. 2018, vol. 137, pp. 348–354. doi:10.1016/j.microc.2017.11.009.
280. QILI, H., ZHENYA, Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. In: *Journal of Molecular Liquids*. 2019, vol. 277, pp. 646–648. doi:10.1016/j.molliq.2019.01.005.
281. ZAHIA, H., MOUSSA, A., TOUNSIA, A., MOHAMED, T. Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. In: *Microchemical Journal*. 2019, vol. 144, pp. 180–189. doi:10.1016/j.microc.2018.09.004.
282. KUTLUAY, S., BAYTAR, O., ŞAHİN, Ö. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies for Dynamic Adsorption of Benzene in Gas Phase onto Activated Carbon Produced from *Elaeagnus Angustifolia* Seeds. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019, vol. 7, pp. 102947–. doi:10.1016/j.jece.2019.102947.
283. YAKOUT, S.M., MOSTAFA, A.A. Removal of nitrite from aqueous solution by active carbon: adsorption kinetics modeling. In: *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 2014, vol. 13, no. 9, p. 558-563. ISSN 1680-5593.
284. RIDDHISH, B.R., BHAVNA, S.A. Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid–formaldehyde–catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics. In: *Arabian Journal of Chemistry*. 2015, vol. 8, no. 3, pp. 414–426. doi:10.1016/j.arabjc.2013.03.012.
285. IIDA, T., AMANO, Y., MACHIDA, M., IMAZEKI, F. Effect of Surface Property of Activated Carbon on Adsorption of Nitrate Ion. In: *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 2013, vol. 61., no. 11, pp. 1173–1177. 10.1248/cpb.c13-00422.
286. JIA, Y.F., STEELE, C.J., HAYWARD, I.P., THOMAS, K.M. Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons. In: *Carbon*, 1998, vol. 36, no. 9, pp. 1299–1308. 10.1016/s0008-6223(98)00091-8.
287. GONȚA, M., DUCA, G. *Chimia ecologică a nitraților, nitriților și N-nitrozoaminelor*. Chișinău: CEP USM, 2009. - 268 p. ISBN 978-9975-70-866-1.
288. REZA, A., FAHIM, K.N., DELAVAR, A.F. Removal of nitrite ions from aqueous solutions using conducting electroactive polymers. In: *The Open Process Chemistry Journal*. 2009, vol. 2, pp.1-5. 10.2174/1875180601002010001.
289. NASTAS R., GINSARI I., RUSU V., LUPASCU T. *Adsorption of nitrite ions on modified active carbons*. Abstracts Book of the 15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, ICCE, 20-24 September 2015, Leipzig, Germany, 4 p. Paper ID: a_5497_1432126801.
290. CRISCENTI, L.J., SVERJENSKY, D.A. The role of electrolyte anions (ClO_4^- , NO_3^- , and Cl^-) in divalent metal (M^{2+}) adsorption on oxide and hydroxide surface in salt solutions. In: *American Journal of Science*. 1999, vol. 299, no. 10, pp. 828–899. ISSN 0002-9599.
291. AFKHAMI, A., MADRAKIAN, T., KARIMI, Z. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2007, vol. 144, no. 1-2, pp. 427–431. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.062>.

292. ORISAKWE, O.E., AFONNE, O.J., AGBASI, P.U., ILONDU, N.A., OFOEFULE, S.I., OBI, E. Adsorptive Capacity of Activated Charcoal for Rifampicin with and without Sodium Chloride and Sodium Citrate. In: *Biological & Pharmaceutical Bulletin*. 2001, vol. 24, no. 6, pp. 724–726. doi:10.1248/bpb.24.724.
293. HOEGBERG, L.C.G., ANGELO, H.R., CHRISTOPHERSEN, A.B., CHRISTENSEN, H.R. Effect of ethanol and pH on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) to high surface activated charcoal, in vitro studies. In: *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*. 2002, vol. 40, no. 1, pp. 59-67. <https://doi.org/10.1081/CLT-120002886>.
294. MISRA, P.C., PATEL, R.K Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium. In: *Journal of Environmental Management*. 2009, vol. 90, no. 1, pp. 519- 522. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.12.003>.
295. GHOSAL, P.S., GUPTA, A.K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. In: *Journal of Molecular Liquids*. 2016, vol. 225, pp. 137-146. doi:10.1016/j.molliq.2016.11.058.
296. DEĞERMENCI, G.D., DEĞERMENCI, N., AYVAOĞLU, V., DURMAZ, E., ÇAKIR, D., AKAN, E. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; Characterization, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. In: *Journal of Cleaner Production*. 2019, vol. 225, pp. 1220-1229. doi:10.1016/j.jclepro.2019.03.260.
297. LEREBOURS, A., STENTIFORD, G.D., LYONS, B.P., BIGNELL, J.P., DEROCLES, S.A.P., ROTCHELL, J.M. Genetic Alterations and Cancer Formation in a European Flatfish at Sites of Different Contaminant Burdens. In: *Environmental Science & Technology*. 2014, vol. 48, no. 17, pp. 10448–10455. doi:10.1021/es502591p.
298. WARD, J.F. DNA Damage Produced by Ionizing Radiation in Mammalian Cells: Identities, Mechanisms of Formation, and Reparability. In: *Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology*. 1988, vol. 35, pp. 95-125. [https://doi.org/10.1016/S0079-6603\(08\)60611-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6603(08)60611-X).
299. THOURAYA, B., ABDELMOTTALEB, O. Improvement of oxygen-containing functional groups on olive stones activated carbon by ozone and nitric acid for heavy metals removal from aqueous phase. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2015, vol. 23, no. 16, pp. 15852-15861. 10.1007/s11356-015-4330-0.
300. WANG, W., LIU, Y., LIU, X., DENG, B., LU, S., ZHANG, Y., BI, B., REN, Z. Equilibrium adsorption study of the adsorptive removal of Cd²⁺ and Cr⁶⁺ using activated carbon. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2018, 13 p. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2635-5>.
301. DUCA, Gh., CIOBANU, M., LUPAȘCU, T., POVAR, I. Adsorption of strontium ions from aqueous solutions on nut shells activated carbons. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2018, vol. 13, no. 2, pp. 69-73. dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.494.
302. CIOBANU, M., LUPAȘCU, T., MITINA, T., POVAR, I. Adsorption of Sr²⁺ ions from aqueous solutions on the activated carbon CAN-7 under dynamic conditions. *International symposium. The environment and industry SIMI*, 2018, pp. 23-29. <http://doi.org/10.21698/simi.2018>.
303. GEETHA, K.S., BELAGALI, S.L. Removal of Heavy Metals and Dyes Using Low Cost Adsorbents from Aqueous Medium-, A Review. In: *IOSR Journal Of Environmental*

- Science, Toxicology And Food Technology (IOSR-JESTFT). 2013, vol. 4, no. 3, pp. 56-68. e-ISSN: 2319-2402, p- ISSN: 2319-2399.
304. DEMIRBAS, E. Adsorption of Cobalt(II) Ions from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Hazelnut Shells. In: *Adsorption Science & Technology*. 2003, vol. 21, no. 10, pp. 951-963. <https://doi.org/10.1260/02636170360744380>.
 305. ZHANG, X., HAO, Y., WANG, X., CHEN, Z. Adsorption of iron(III), cobalt(II), and nickel(II) on activated carbon derived from Xanthoceras Sorbifolia Bunge hull: mechanisms, kinetics and influencing parameters. In: *Water Science and Technology*. 2017, vol. 75, no. 8, pp. 1849–1861. doi:10.2166/wst.2017.067.
 306. PRABAKARAN, R., ARIVOLI, S. Removal of Cobalt (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Low cost activated carbon. In: *International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR)*. 2013, vol. 2, no. 2, pp. 271-283. ISSN 2278-7798.
 307. VINOD, K.G., GANJALI, M.R., NAYAK, A., BHUSHAN, B., AGARWAL, S. Enhanced heavy metals removal and recovery by mesoporous adsorbent prepared from waste rubber tire. In: *Chemical Engineering Journal*. 2012, vol.197, pp. 330–342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.104>.
 308. LUPASCU, T., CIOBANU, M., PETUHOV, O. *Inflection points on the adsorption isotherms of strontium ion on oxidate activated carbons*. International Conference Achievements and Perspectives of Modern Chemistry, Chisinau, Moldova, 9-11 octomber, 2019, p. 81. ISBN 978-9975-62-428-2.
 309. YAKOUT, S.M., ELSHERIF, E. Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons. In: *Carbon – Science and Technology Carbon – Science and Technology*. 2010, vol. 1, pp. 144 – 153. <http://www.applied-science-innovations.com>.
 310. SHAWABKEH, R.A., ROCKSTRAW, D.A., BHADA, R.K. Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells. In: *Carbon*. 2002, vol. 40, no. 5, pp. 781–786. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00198-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00198-1).
 311. ARIFI, A. Adsorption of Cesium, Thallium, Strontium and Cobalt Radionuclides Using Activated Carbon. In: *Asian Journal of Chemistry*. 2010, vol. 23, no. 1, pp. 111-115. 10.4208/jams.100809.112309a.
 312. CIOBANU, M., BOTAN, V., LUPASCU, T., MITINA, T., RUSU, M. Adsorption of strontium ions from water on modified activated carbons. In: *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016, vol. 11, no. 2, pp. 26-33. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).01](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).01).
 313. GIRGIS, B.S., ATTIA, A.A., FATHY, N.A. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007, vol. 299, no. 1-2, pp. 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.024>
 314. RADOVIC, L.R. *Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials*. Schwarz, J.A., Contescu, C.I., Eds, Marcel Dekker, New York, 1999.
 315. MAŁGORZATA, O. Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels. In: *Journal Sol-Gel Science and Technology*. 2017, vol. 81, no. 3, pp. 678–692. 10.1007/s10971-016-4256-0.

316. AGGARWAL, D., GOYAL, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by activated carbons. In: *Journal of Industrial Pollution Control*. 2005, vol. 21, no. 2, pp. 347-360. <https://www.icontrolpollution.com/articles/adsorptive-removal-of-cobalt-from-aqueoussolution-by-activated-carbons-.pdf>.
317. Gad, H.M.H.; Omar, H.A.; Aziz, M.; Hassan, M.R.; Khalil, M.H. Treatment of Rice Husk Ash to Improve Adsorption Capacity of Cobalt from Aqueous Solution. In: *Asian Journal of Chemistry*. 2016, vol. 28, no. 2, pp. 385-394. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2016.19364>.
318. LUPEA, M., BULGARIU, L., MACOVEANU, M. Adsorption of Cobalt(II) from aqueous solution using marine green algae – *Ulva Lactuca* sp. In: *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi*. 2012, tomul LVIII (LXII), pp. 41-47. <https://www.researchgate.net/publication/311544145>.
319. OLIVEIRA, R.C., HAMMER, P., GUIBAL, E., TAULEMESSE, J. M., GARCIA JR.O. Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum(III) biosorption on sargassum sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies. In: *Chemical Engineering Journal*. 2014, vol. 239, no. 1, pp. 381–391. 10.1016/j.cej.2013.11.042.
320. ATIEH, M.A., BAKATHER, O.Y., AL-TAWBINI, B., BUKHARI, A.A., ABULAIWI, F.A., FETTOUHI, M.B. Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water. In: *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2011, vol. 2010, pp. 1–9. doi:10.1155/2010/603978.
321. RADOVIC, L.R., MORINO-CASTILLA, C., RIVERA-UTRILLA, J. *Chemistry and Physics of Carbon*. (L.R, Radovic Edit) Marcel Dekker, New York 27. 227 p.
322. TAKENO, N. *Atlas of Eh-pH Diagrams*. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: Tokyo, Japan, 2005; p. 245. https://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf.
323. HASAN, S., IASIR, A., GHOSH, T., SEN, G.B., PRELAS, M. Characterization and Adsorption Behavior of Strontium from Aqueous Solutions onto Chitosan-Fuller's Earth Beads. In: *Healthcare*. 2019, vol. 7, no. 1, pp. 52–70. doi:10.3390/healthcare7010052.
324. APAK, R., ATUN, G., GUCLU, K., TUTEM, E. Sorptive removal of Cesium-137 and Strontium-90 from water by conventional sorbents. In: *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1996, vol. 33, no. 5, pp. 396–402. <https://doi.org/10.1080/18811248.1996.9731924>.
325. SHAHWAN, T., ERTEN, H.N. Characterization of Sr²⁺ uptake on natural minerals of kaolinite and magnesite using XRPD, SEM/EDS, XPS, and DRIFT. In: *Radiochimia Acta*. 2005, vol. 93, no. 4, pp. 225–232. <https://doi.org/10.1524/ract.93.4.225.64066>.
326. MACHIDA, M., AMANO, Y. Preparation and Modification of Activated Carbon Surface and Functions for Environments. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. 2020, 32 p. 10.1007/698_2020_673.

327. MAMBA, B.B., NYEMBE, D.W., MULABA-BAFUBIANDI, A.F. Removal of copper and cobalt from aqueous solutions using natural clinoptilolite. In: *Water SA*. 2012, vol. 35, no. 3, pp. 307–314. 10.4314/wsa.v35i3.76768.
328. PERSSON, I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures?. In: *Pure and Applied Chemistry*. 2010, vol. 82, no. 10, pp. 1901–1917. doi:10.1351/PAC-CON-09-10-22.
329. ZAYAT, M., SMITH, E. Modeling of heavy metals removal from aqueous solution using activated carbon produced from cotton stalk. In: *Water Science & Technology*. 2013, vol. 67, no. 7, pp. 1612–9. 10.2166/wst.2013.037.
330. BEN, A.S., JAOUALI, I., SOUISSI-NAJAR, S., OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. In: *Journal of Cleaner Production*. 2016, vol. 142, pp. 3809–3821. 10.1016/j.jclepro.2016.10.081.
331. BARTON, S.S., EVANS, M.J.B., HALLIOP, E., MACDONALD, J.A.F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. In: *Carbon*. 1997, vol. 35, no. 9, pp. 1361–1366. 10.1016/s0008-6223(97)00080-8.
332. BUȘMACHIU, E., GUMOVSCI, A. Prețuri și tarife. Chișinău: Departamentul Editorial-Poligrafic al ASEM, 2005, 247 p.
333. CEAUȘESCU, A.I., VĂDUVA, C. Utilizarea metodei costurilor ținta în stabilirea prețurilor. În: *Analele Universității —Constantin Brâncuși din Târgu Jiu*, Seria Economie, 2010, nr. 4, pp. 160–167.
334. MARCHITAN, N. *Separarea acidului tartric din produsele secundare vinicole cu utilizarea anioniților impregnați*. Teză de doctor în științe chimice. Chișinău, 2013, 150 p.

ANEXE

ANEXA 1. Proprietățile acido-bazice ale adsorbanților carbonici

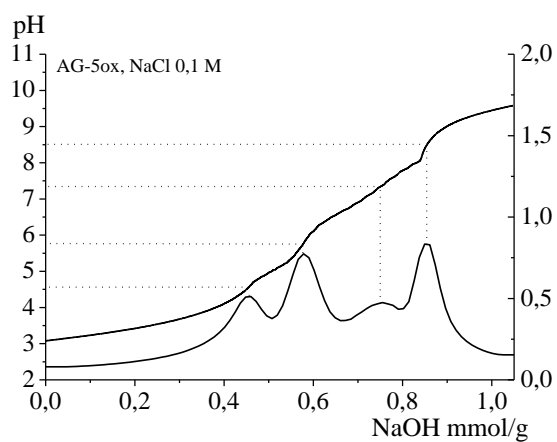


Fig. A1.1. Titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a cărbunelui activ AG-5ox (fr. 0,8-2,0mm) în prezența electrolitului de suport NaCl [160]

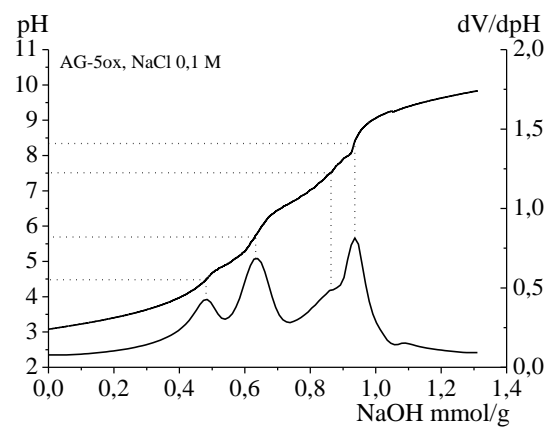


Fig. A1.2. Titrare pH-metrică cu soluție de NaOH a cărbunelui activ AG-5ox (fr. 0,8-1,3mm) în prezența electrolitului de suport NaCl [160]

ANEXA 2. Proprietățile redox ale cărbunilor activi

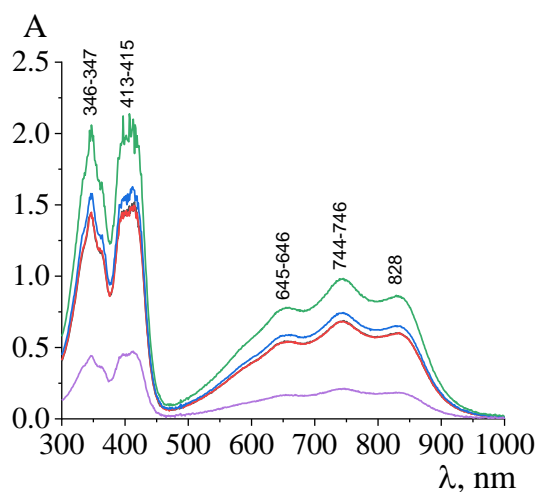


Fig. A2.1. Spectrele de absorbție a soluției de ABTS

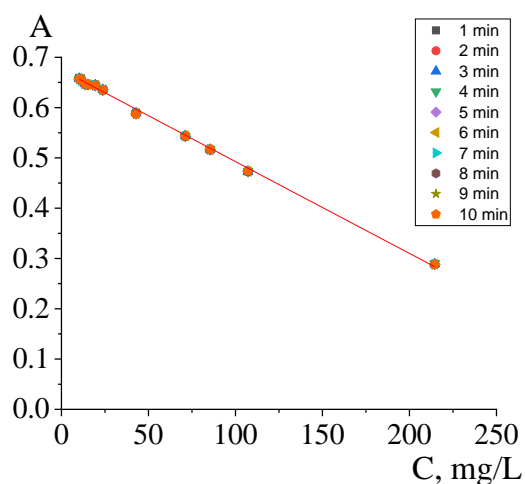


Fig. A2.2. Dreapta de etalonare pentru determinarea concentrației cation-radical ABTS (martor-trolox), pentru diferite perioade de contactare/reacție

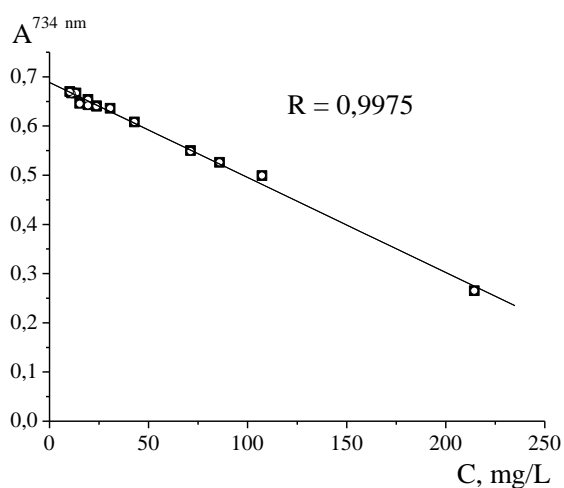


Fig. A2.3. Curba de etalonare pentru martor (trolox), după (■) 1 minut de reacție (○) 6 minute de reacție [205]

ANEXA 3. Proprietățile fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici

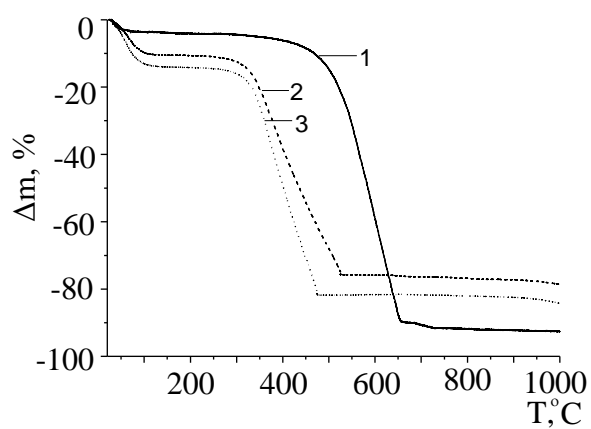


Fig. A3.1. Curbele TGA măsurate în aer pentru proba inițială E (1) și cele modificate E-Mn-300 (2), E-3H-Mn-300 (3)

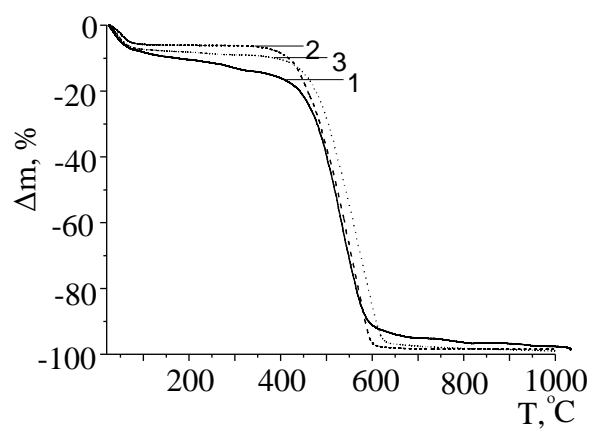


Fig. A3.2. Curbele TGA măsurate în aer pentru proba inițială C (1) și cele modificate C-Mn-300 (2), C-3H-Mn-300 (3)

ANEXA 4. Proprietățile structurii poroase ale adsorbantilor carbonici

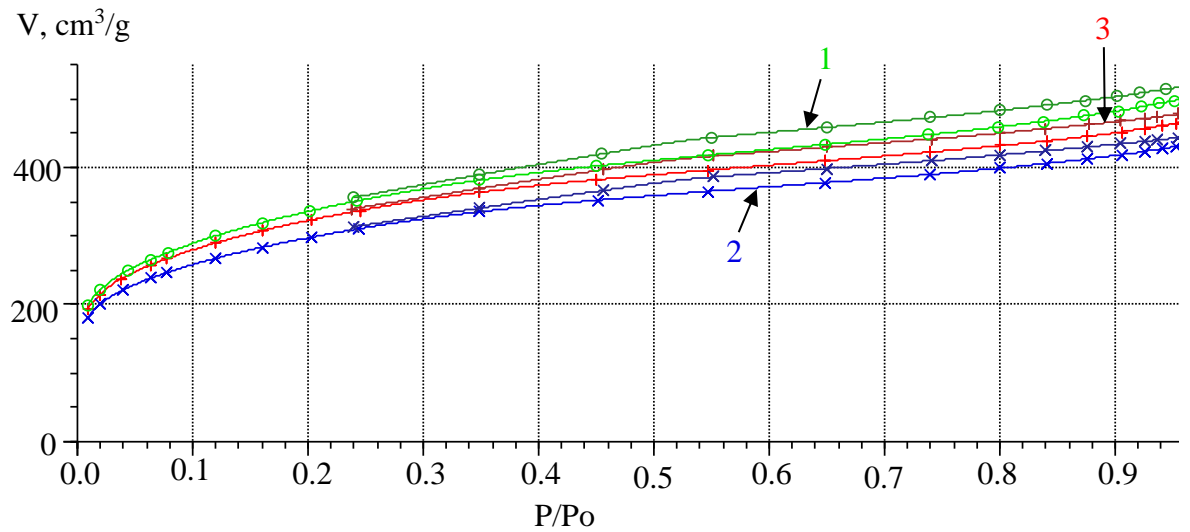


Fig. A4.1. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului: a probei inițiale de cărbune activ cu suprafața acidă C (1) și a mostrelor modificate cu oxizi Mn_xO_y C-3H-Mn-300 (2) și C-3H-Mn-450 (3) [239]

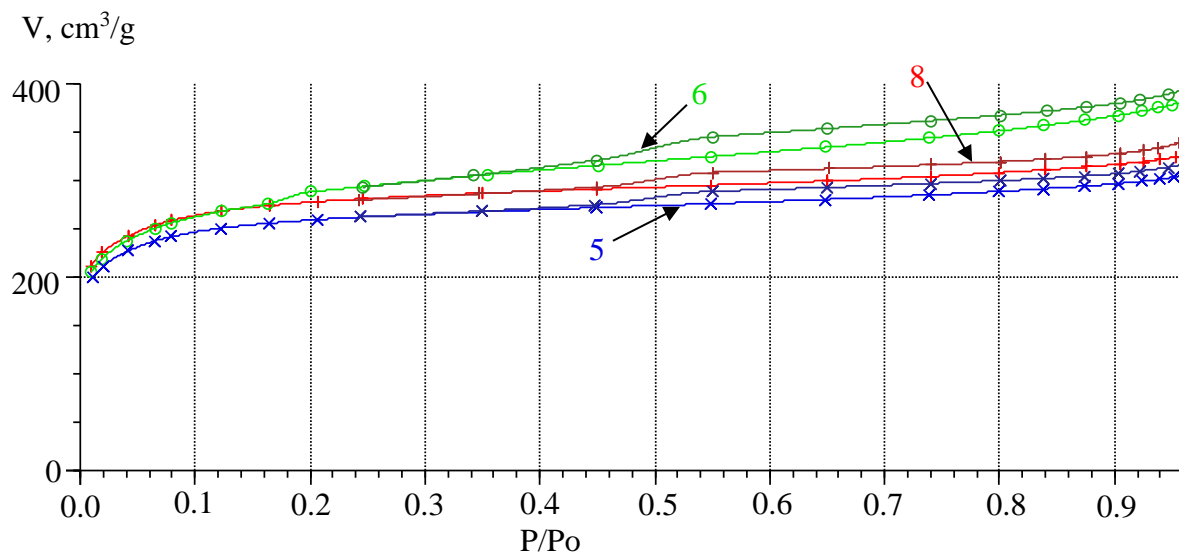


Fig. A4.2. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pentru moștra de cărbune activ cu suprafața bazică E (5) și a mostrelor modificate cu ioni de mangan E-3-Mn-300 (6), E-3-Mn-600 (8) [239]

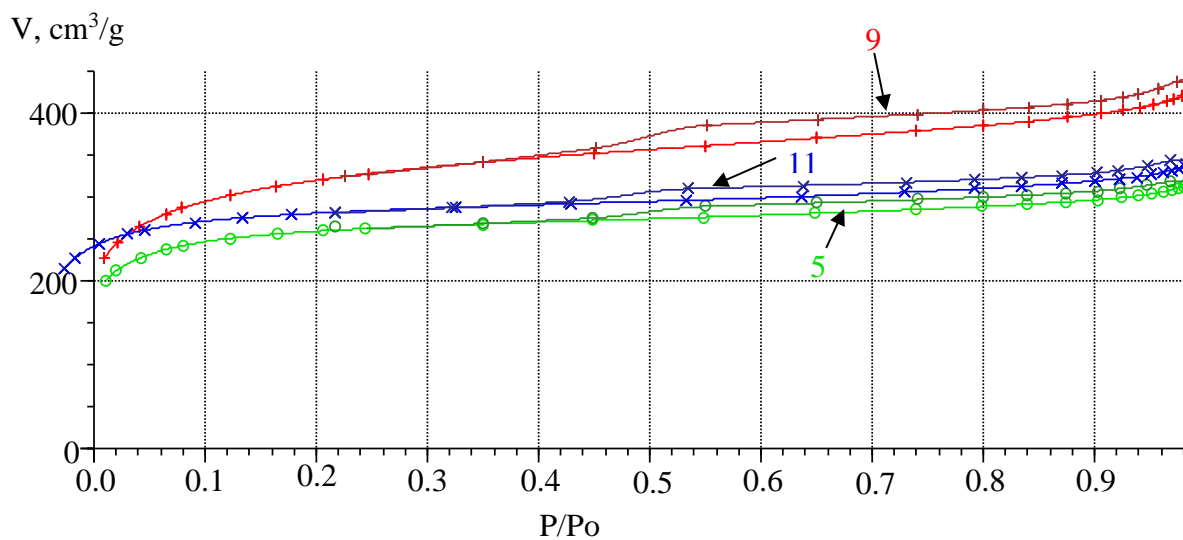


Fig. A4.3. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pentru moștra de cărbune activ cu suprafața bazică E (5) și a mostrelor modificate cu ioni de mangan E-3H-Mn-300 (9), E-3H-Mn-600 (11) [239]

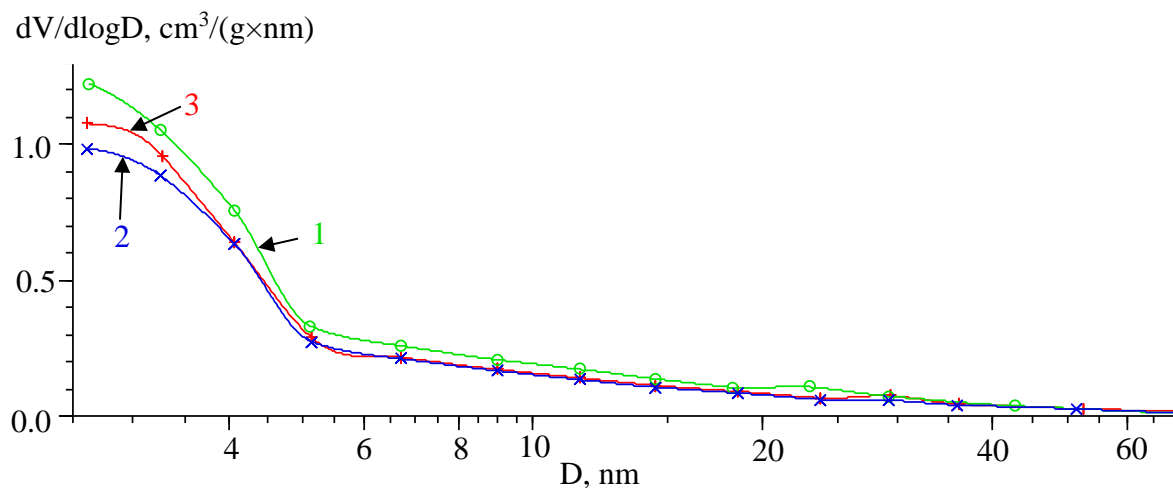


Fig. A4.4. Curbele de distribuție (BJH) a volumului mezoporilor în funcție de dimensiune: a adsorbantului carbonic inițial “acid” C (1) și a compozitelor pe baza acestuia C-3H-Mn-300 (2) și C-3H-Mn-450 (3) [171]

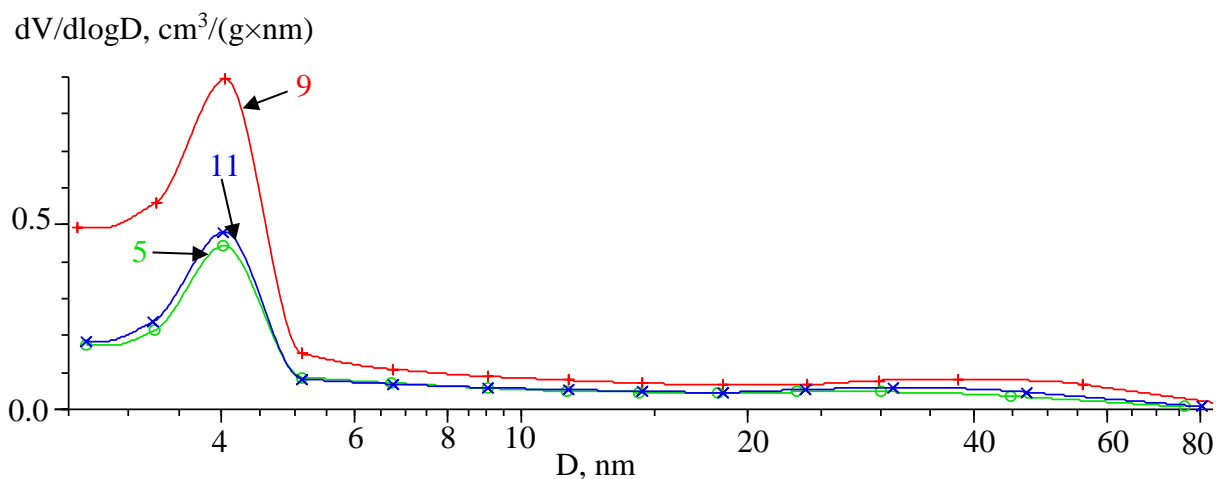


Fig. A4.5. Curbele de distribuție (metoda BJH) a volumului mezopozilor în funcție de dimensiune: pentru moștra de cărbune activ cu suprafața bazică E (5) și a mostrelor modificate cu oxizi de mangan E-3H-Mn-300 (9), E-3H-Mn-600 (11) [171]

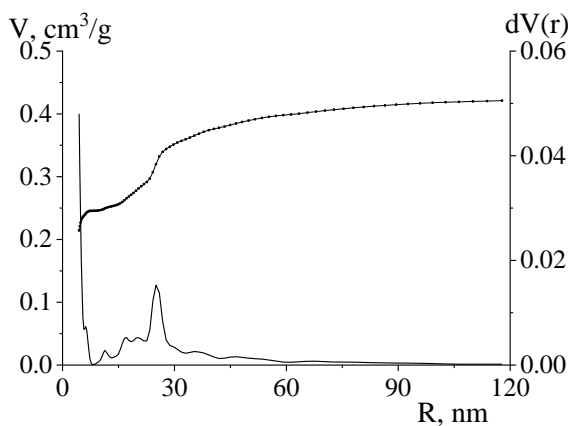


Fig. A4.6. Curba de repartiție a porilor pe dimensiuni utilizând metoda NDLFT pe cărbunele activ CA-N

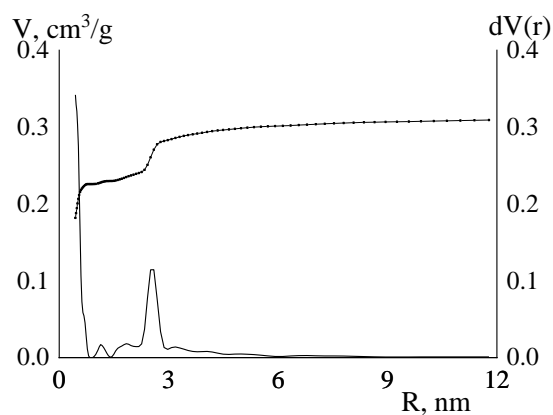


Fig. A4.7. Curba de repartiție a porilor pe dimensiuni utilizând metoda NDLFT pe cărbunele activ CA-Mox

ANEXA 5. Evaluarea chimiei suprafeței

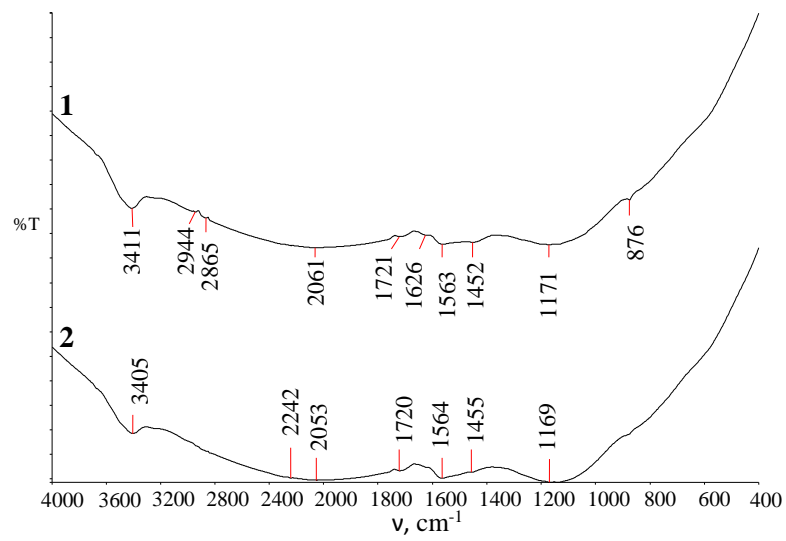


Fig. A5.1. Spectrele FTIR a probelor de cărbune activ (1) CAN și (2) CAN-Cl [249]

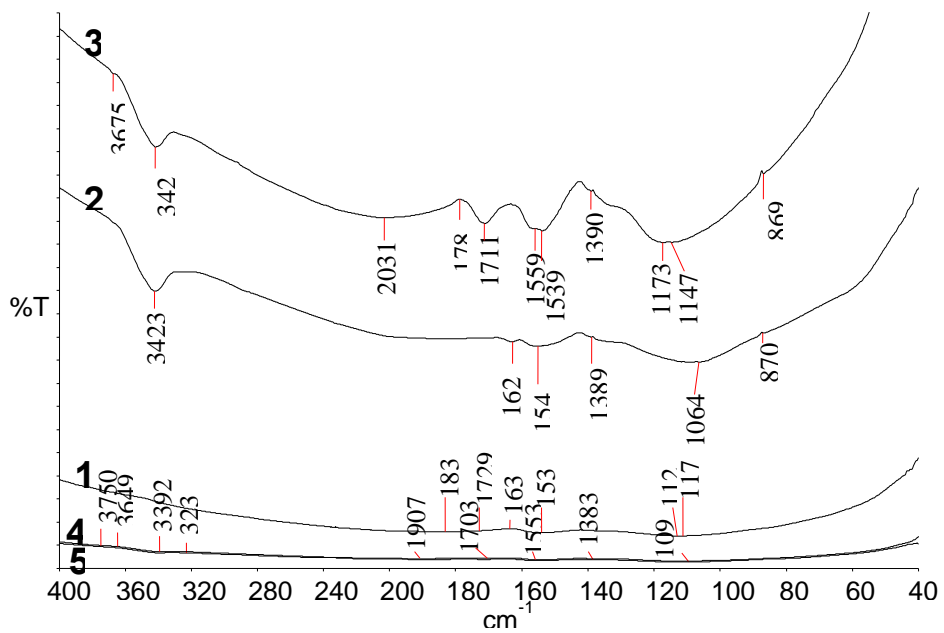


Fig. A5.2. Spectrele FTIR a probelor de cărbune activ (1) CA-M, (2) CA-N, (3) CA-Mox, (4) CA-Mox-u și (5) CA-Nox-u

Tabelul A5.1. Analiza spectrală în domeniul IR pentru mostrele de cărbune activ modificat cu oxizi de cupru și mangan, obținute în baza cărbunilor activi cu suprafața bazică

<i>Mostra</i>	<i>Domenii de absorbție în spectre, cm⁻¹</i>				
	<i><700</i>	<i>1000-1300</i>	<i>1300-1500</i>	<i>1500-1600</i>	<i>1600-1750</i>
<i>E</i>		u. 1192	p. 1420	u. 1559	
<i>E-3H-Mn-300</i>		p. 1187		p. 15734	
<i>E-3H-Mn-450</i>		u. 1177		p. 1563	
<i>E-3H-Mn-600</i>		p. 1181		p. 1566	
<i>E-Cu-Na₂CO₃</i>	u. 615	p. 1117		p. 1555	u. 1715
<i>E-Mn-Na₂CO₃</i>	u. 656	p. 1134	u. 1441	u. 1557	

u- umăr

p- peak

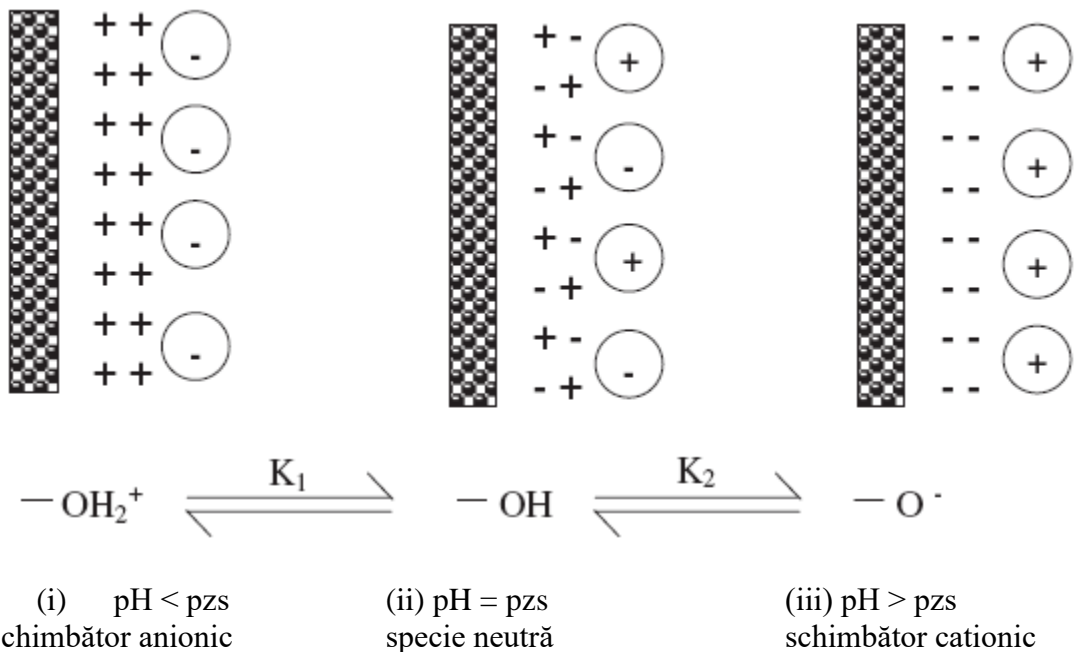


Fig. A5.3. Reprezentarea schematică a procesului de protonare/deprotonare a suprafeței adsorbantilor [192].

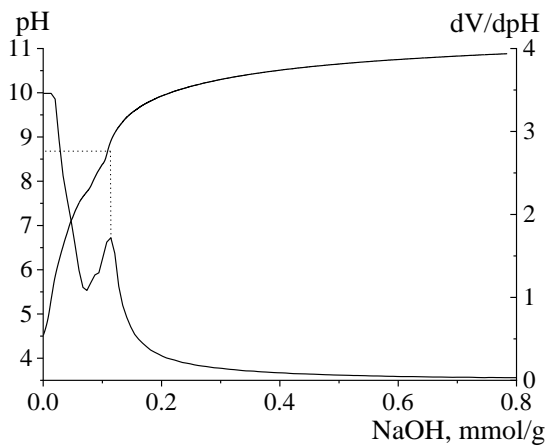


Fig. A5.4. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CAN-7 în prezența electrolitului de suport NaNO_3 0,01 M

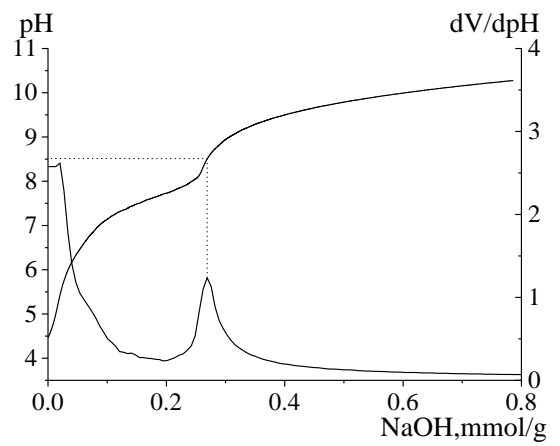


Fig. A5.5. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CAN-7 în prezența electrolitului de suport NaNO_3 0,05 M

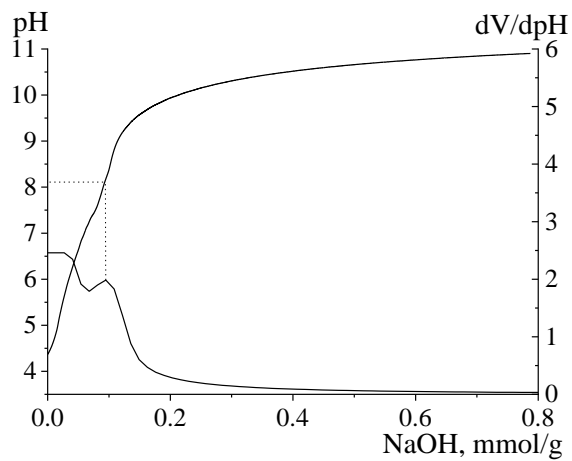


Fig. A5.6. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CAN-7 în prezența electrolitului de suport NaNO_3 0,10 M

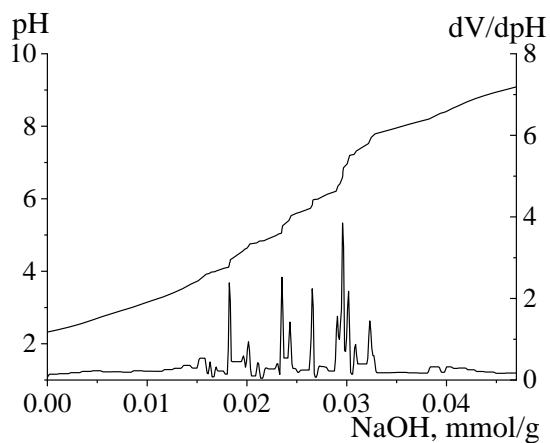


Fig. A5.7. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CA-Mox în prezența electrolitului de suport NaCl 0,01 M

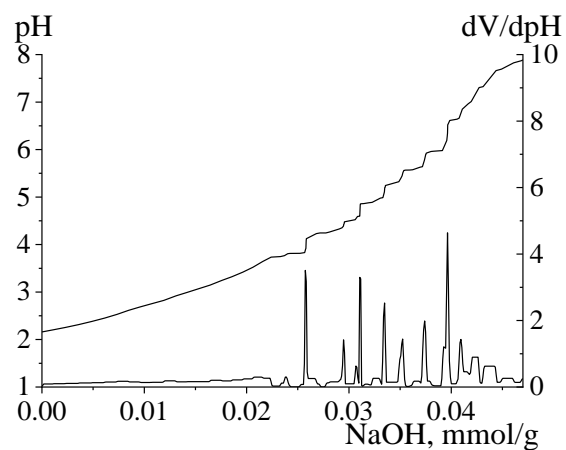


Fig. A5.8. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CA-Mox în prezența electrolitului de suport NaCl 0,05 M

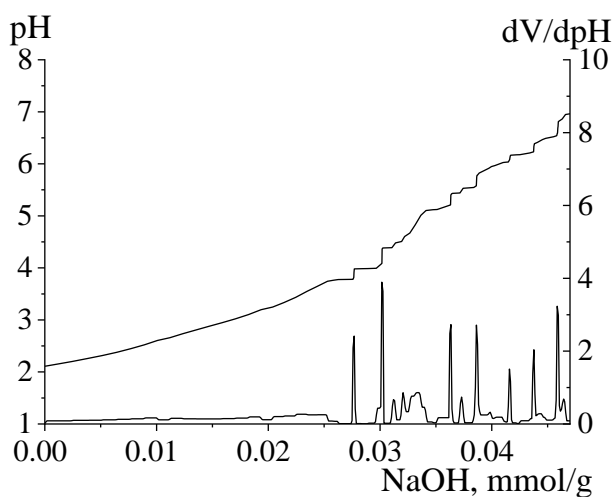


Fig. A5.9. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CA-Mox în prezența electrolitului de suport NaCl 0,10 M

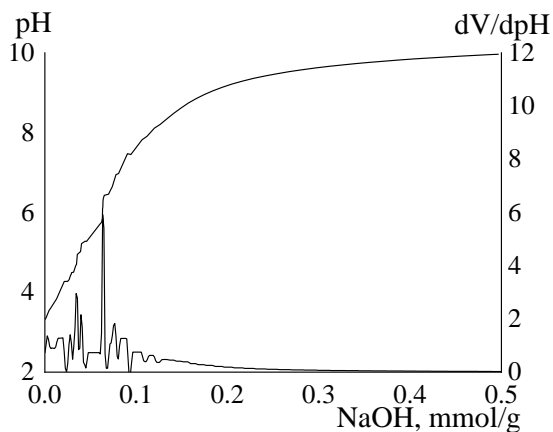


Fig. A5.10. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CA-Mox-u în prezența electrolitului de suport NaCl 0,01 M

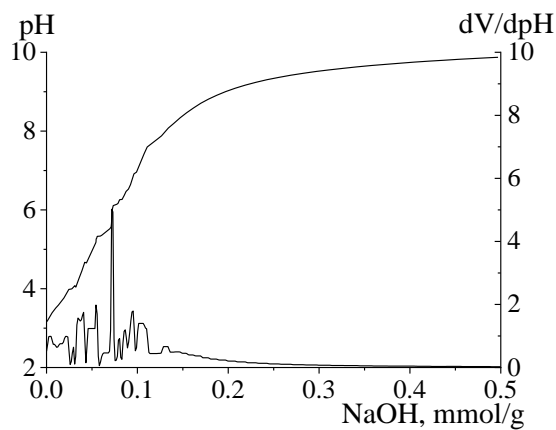


Fig. A5.11. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CA-Mox-u în prezența electrolitului de suport NaCl 0,05 M

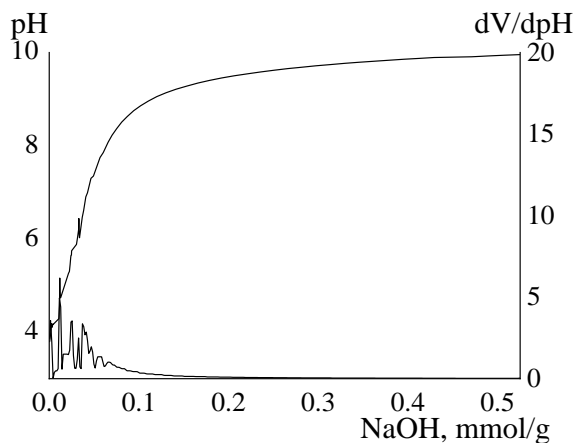


Fig. A5.12. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CA-Mox-u în prezența electrolitului de suport NaCl 0,10 M

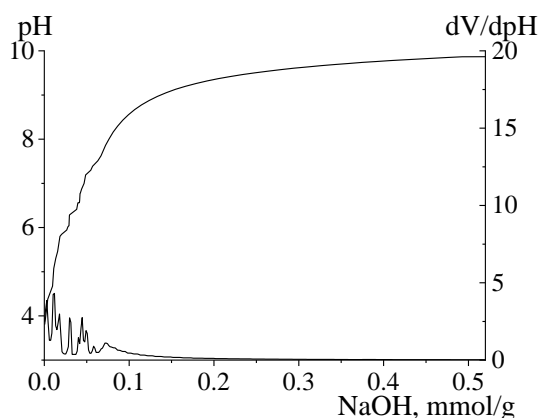


Fig. A5.13. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CA-Nox-u în prezența electrolitului de suport NaCl 0,05 M

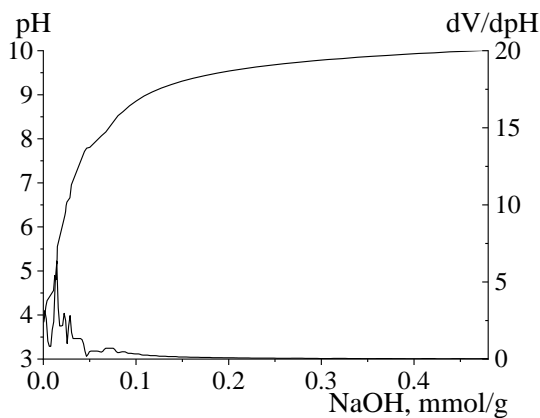


Fig. A5.14. Titrarea pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CA-Nox-u în prezența electrolitului de suport NaCl 0,01 M

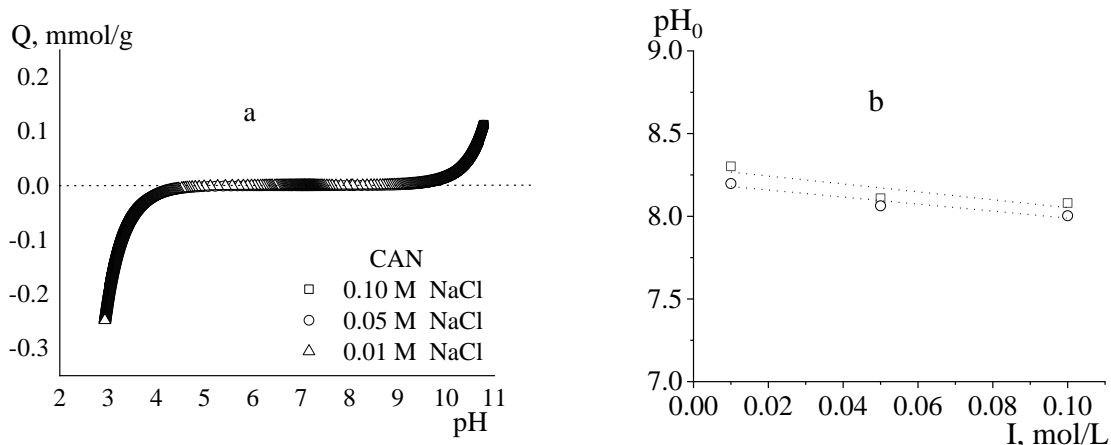


Fig. A5.15. Evaluarea pH_{pzs} a cărbunelui activ CAN prin:
a) intersecțarea curbelor de legare/eliberare a protonilor pe suprafața cărbunilor activi, obținute în prezența electrolitului de suport;
b) metoda extrapolării pH-ului inițial pH_0 al suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

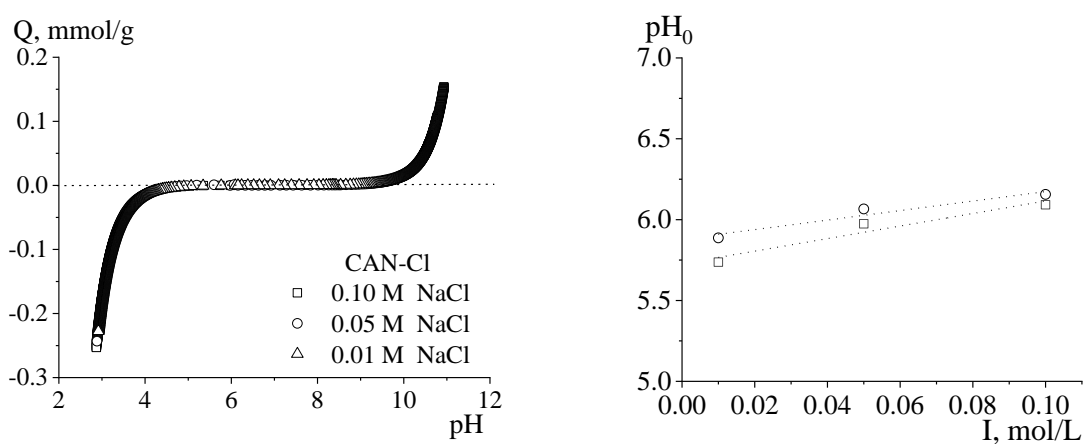


Fig. A5.16. Evaluarea pH_{pzs} a cărbunelui activ CAN-Cl prin:
a) intersecțarea curbelor de legare/eliberare a protonilor pe suprafața cărbunilor activi, obținute în prezența electrolitului de suport;
b) metoda extrapolării pH-ului inițial pH_0 al suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

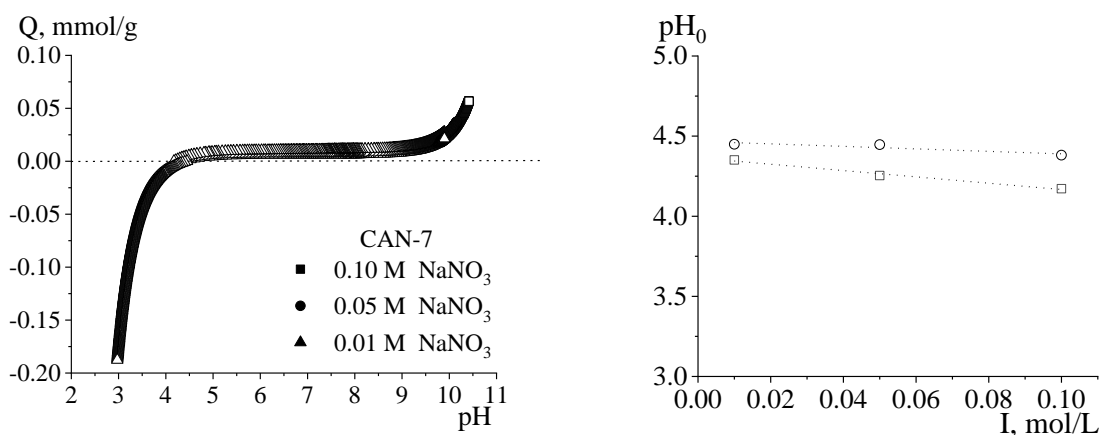


Fig. A5.17. Evaluarea pH_{pzs} a cărbunelui activ CAN-7 prin:

- intersectarea curbelor de legare/eliberare a protonilor pe suprafața cărbunilor activi, obținute în prezența electrolitului de suport;
- metoda extrapolării pH-ului inițial pH_0 al suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

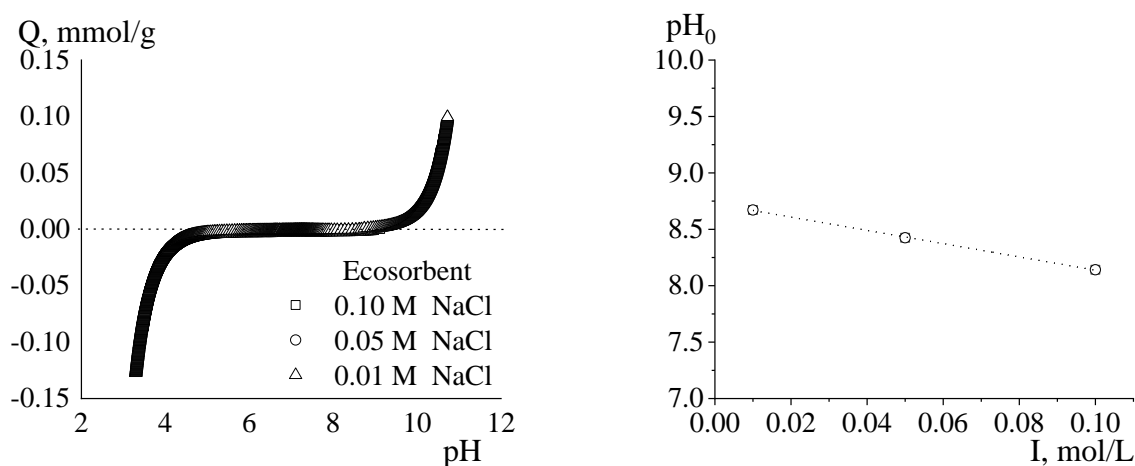


Fig. A5.18. Evaluarea pH_{pzs} a cărbunelui activ Ecosorbent prin:

- intersectarea curbelor de legare/eliberare a protonilor pe suprafața cărbunilor activi, obținute în prezența electrolitului de suport;
- metoda extrapolării pH-ului inițial pH_0 al suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

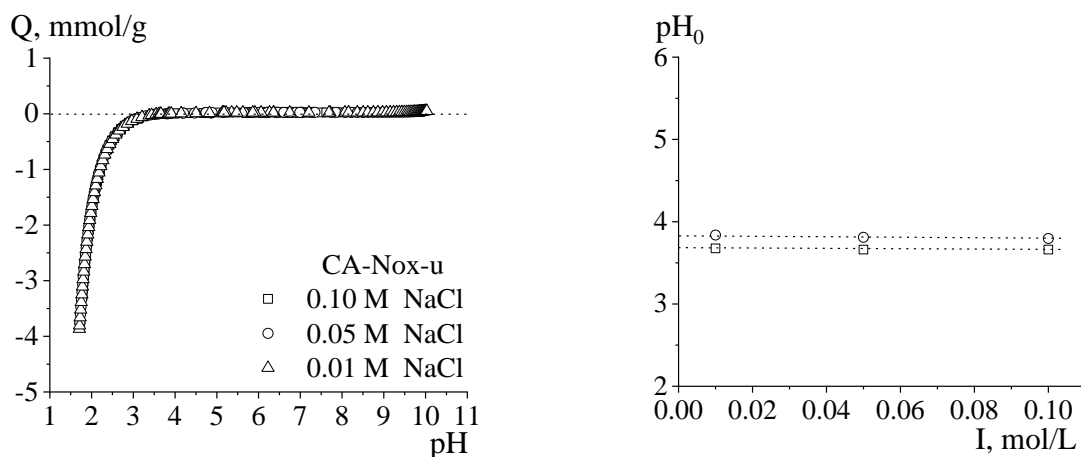


Fig. A5.19. Evaluarea pH_{pzs} a cărbunelui activ CA-Nox-u prin:

- intersectarea curbelor de legare/eliberare a protonilor pe suprafața cărbunilor activi, obținute în prezența electrolitului de suport;
- metoda extrapolării pH-ului inițial pH_0 al suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

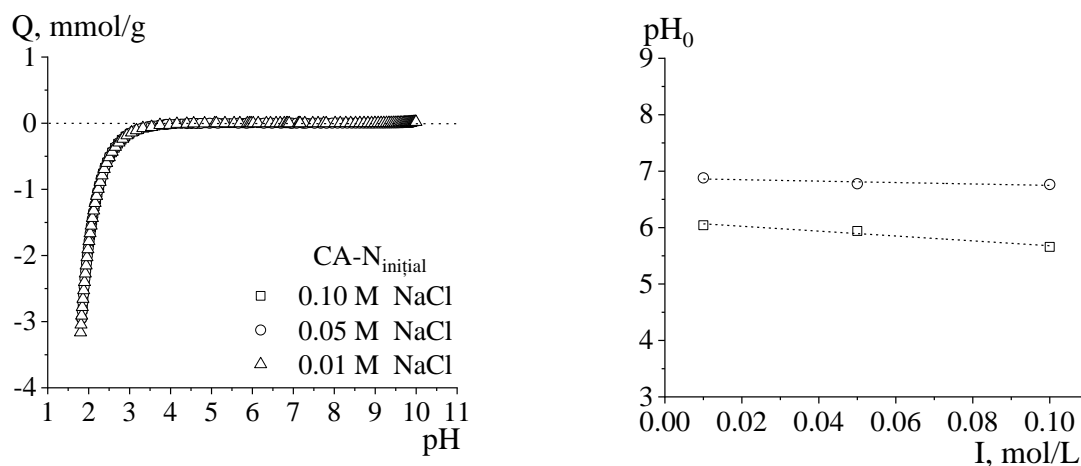


Fig. A5.20. Evaluarea pH_{pzs} a cărbunelui activ CA-N prin:

- intersectarea curbelor de legare/eliberare a protonilor pe suprafața cărbunilor activi, obținute în prezența electrolitului de suport;
- metoda extrapolării pH-ului inițial pH_0 al suspensiei de cărbune activ, în funcție de tăria ionică a electrolitului de suport

ANEXA 6. Evaluarea proprietăților redox

Tabelul A6.1. Activitatea antioxidantă a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața acidă

Mostra	Stingerea semnalului chemiluminiscent, %					Viteza inițială, s ⁻¹
	30'	60'	120'	250'	300'	
<i>C</i>	57,14	92,39	95,47	96,67	-	638,9
<i>C-3H-Mn-300</i>	70,29	87,22	87,22	97,02	-	421,5
<i>C-3H-Mn-450</i>	68,93	88,03	94,42	96,32	96,86	455,0
<i>C-3H-Mn-600</i>	74,17	90,29	95,47	96,72	97,10	385,5
<i>C-3Ac-Mn-300</i>	76,32	90,92	95,81	97,05	97,05	351,4
<i>C-3Ac-Mn-450</i>	85,98	94,72	96,35	97,16	-	210,9
<i>C-3Ac-Mn-600</i>	87,97	95,72	96,70	97,03	-	202,4
<i>C-3-Mn-s</i>	89,32	94,69	97,12	97,84	-	167,1
<i>C-3-Mn-n</i>	91,86	95,00	96,58	97,56	-	158,7
<i>C-3-Cu-s</i>	85,36	93,37	96,61	97,14	-	175,1
<i>C-3-Cu-n</i>	76,18	89,55	94,56	96,47	-	226,9

Tabelul A6.2. Activitatea antioxidantă a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața bazică

Mostra	Stingerea semnalului chemiluminiscent, %					Viteza inițială, s ⁻¹
	30'	60'	120'	250'	300'	
<i>E</i>	87,59	94,14	95,94	96,85	96,53	170,0
<i>E-3-Mn-300</i>	76,33	87,59	91,51	93,66	93,98	393,9
<i>E-3-Mn-450</i>	80,14	89,59	93,00	95,15	95,11	257,2
<i>E-3-Mn-600</i>	66,64	85,52	93,72	95,15	95,81	457,1
<i>E-3H-Mn-300</i>	69,34	87,59	94,62	96,60	96,85	529,1
<i>E-3H-Mn-450</i>	72,64	88,98	94,70	96,04	95,90	359,2
<i>E-3H-Mn-600</i>	71,16	90,98	95,30	96,19	96,41	285,5
<i>E-Mn-Na₂CO₃</i>	19,13	58,40	85,29	94,19	94,40	279,2
<i>E-Cu-Na₂CO₃</i>	14,51	32,25	41,02	48,64	48,64	681,5

Tabelul A6.3. Activitatea antioxidantă (de reducere a radical-cation ABTS) a mostrelor obținute pe suport de adsorbant carbonic cu suprafața acidă (seria C) și cu suprafața bazică (seria E)

Nr. ord.	Mostra	Inhibiția (%) la 5 min
1	E	55,17
2	E-3-Mn-300	41,38
3	E-3-Mn-450	57,93
4	E-3-Mn-600	65,38
5	E-3H-Mn-300	49,38
6	E-3H-Mn-450	51,31
7	E-3H-Mn-600	65,66
8	E-Cu-Na ₂ CO ₃	50,07
9	E-Mn-Na ₂ CO ₃	71,03
10	C	67,31
11	C-3H-Mn-300	58,90
12	C-3H-Mn-450	60,14
13	C-3H-Mn-600	65,38
14	C-3Ac-Mn-300	71,72
15	C-3Ac-Mn-450	70,62
16	C-3Ac-Mn-600	66,90
17	C-3-Mn-Na ₂ CO ₃	72,00
18	C-1-Cu-Na ₂ CO ₃	62,62

ANEXA 7. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi

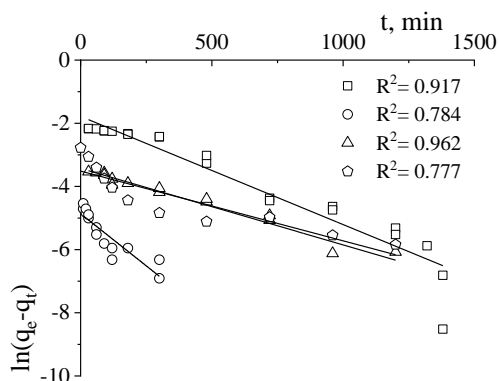


Fig. A7.1. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Lagergren, pentru cărbunele activ CAN (concentrația cca. 5 mg/L), □ 278K; ○ 288K; △ 303K și ◇ 313K

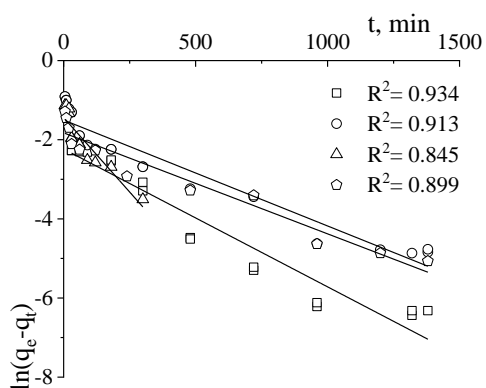


Fig. A7.2. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Lagergren, pentru cărbunele activ CAN-Cl (concentrația cca. 5 mg/L), □ 278K; ○ 288K; △ 303K și ◇ 313K

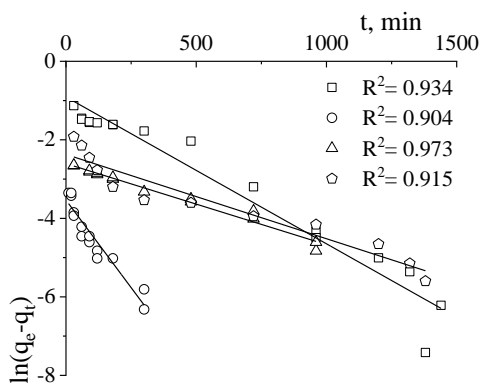


Fig. A7.3. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Lagergren, pentru cărbunele activ CAN (concentrația cca. 10 mg/L), □ 278K; ○ 288K; △ 303K și ◇ 313K

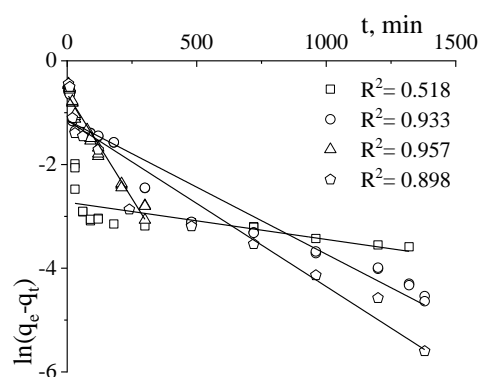


Fig. A7.4. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Lagergren, pentru cărbunele activ CAN-Cl (concentrația cca. 10 mg/L), □ 278K; ○ 288K; △ 303K și ◇ 313K

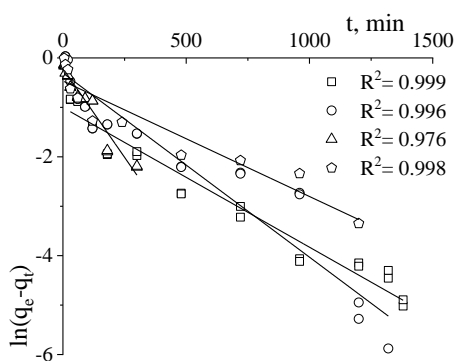


Fig. A7.5. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Lagergren, pentru cărbunele activ CAN-Cl (concentrația cca. 15 mg/L), □ 278K; ○ 288K; △ 303K și ◇ 313K

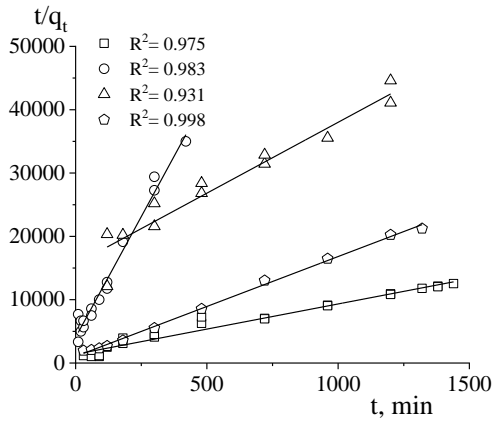


Fig. A7.6. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Ho și McKay, pentru cărbunele activ CAN (concentrația cca. 5 mg/L), □ 278K; ○ 288K; Δ 303K și ◇ 313K

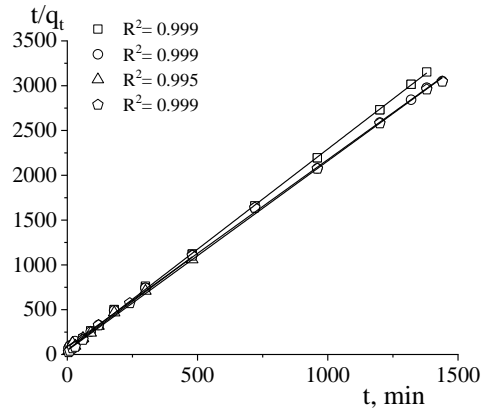


Fig. A7.7. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Ho și McKay, pentru cărbunele activ CAN-Cl (concentrația cca. 5 mg/L), □ 278K; ○ 288K; Δ 303K și ◇ 313K

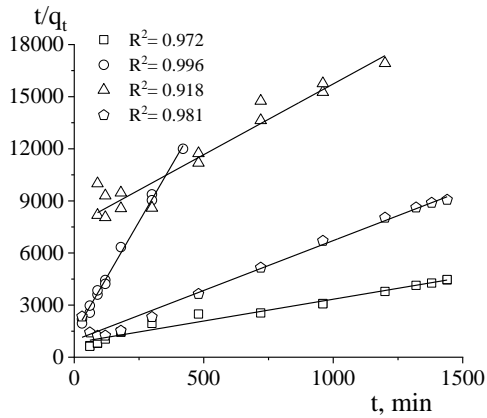


Fig. A7.8. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Ho și McKay, pentru cărbunele activ CAN (concentrația cca. 10 mg/L), □ 278K; ○ 288K; Δ 303K și ◇ 313K

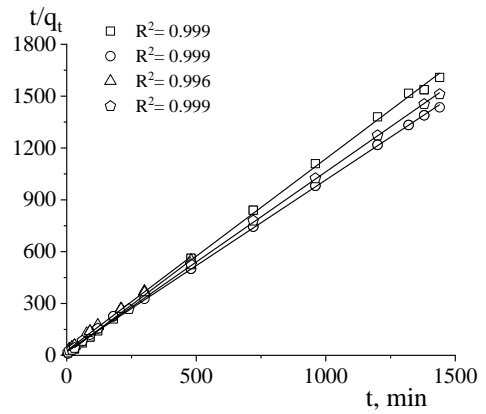


Fig. A7.9. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Ho și McKay, pentru cărbunele activ CAN-Cl (concentrația cca. 10 mg/L), □ 278K; ○ 288K; Δ 303K și ◇ 313K

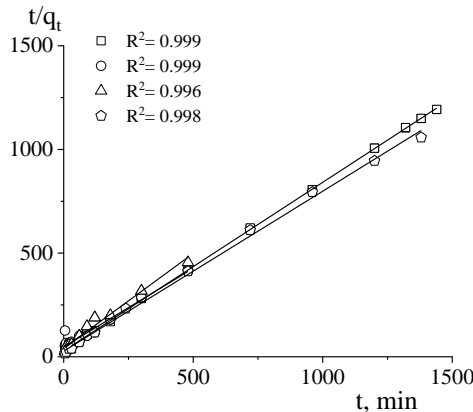


Fig. A7.10. Verificarea aplicabilității modelului cinetic Ho și McKay, pentru cărbunele activ CAN-Cl (concentrația cca. 15 mg/L), □ 278K; ○ 288K; Δ 303K și ◇ 313K

Tabelul A7.1. Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, la diferite temperaturi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-unu

T, K	C₀, mg/L	Modelul cinetic pseudo-unu (Lagergren)			
		q_e(exp) (mg/g)	k₁ (min⁻¹)	q_e(cal) (mg/g)	R²
278	4,66	0,115	0,00342	0,168	0,917
	10,71	0,324	0,00374	0,403	0,934
288	5,27	0,012	0,00659	0,008	0,784
	10,48	0,035	0,00891	0,029	0,904
303	5,73	0,033	0,00242	0,032	0,962
	11,31	0,079	0,00206	0,074	0,973
313	4,97	0,062	0,00221	0,030	0,777
	10,56	0,159	0,00223	0,102	0,915

ANEXA 8. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi

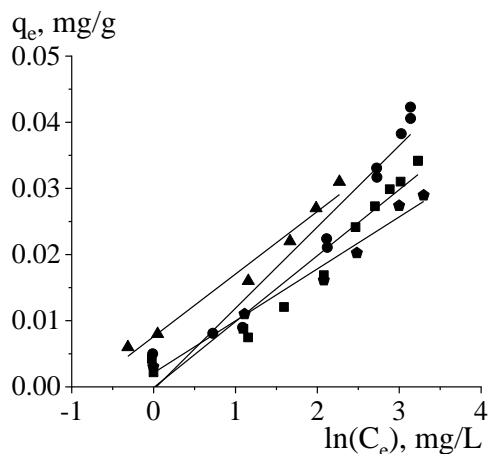


Fig. A8.1. Verificarea aplicabilității ecuației Temkin-Pyzhev, pentru cărbunele activ CAN
 ■ 283K; ● 288K; ▲ 298K; ◆ 313K

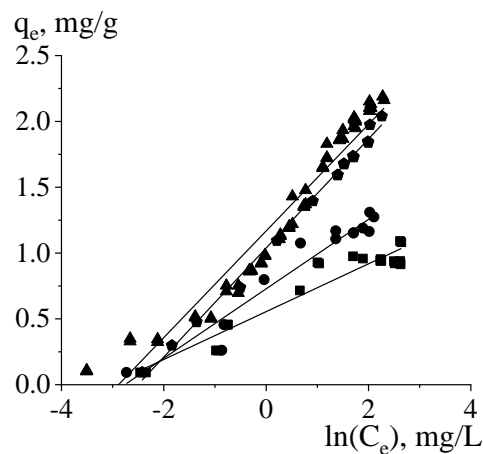


Fig. A8.2. Verificarea aplicabilității ecuației Temkin-Pyzhev, pentru cărbunele activ CAN-Cl
 ■ 283K; ● 288K; ▲ 298K; ◆ 313K

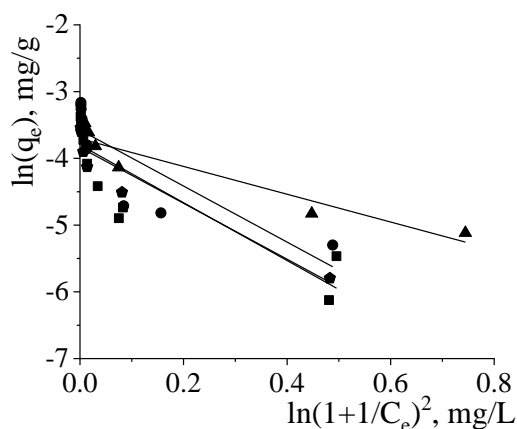


Fig. A8.3. Verificarea aplicabilității ecuației D-R, pentru cărbunele activ CAN
 ■ 283K; ● 288K; ▲ 298K; ◆ 313K

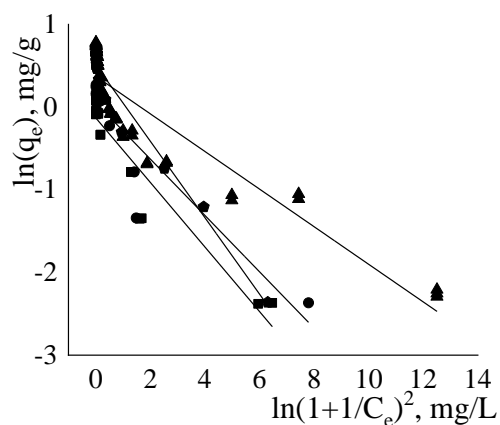


Fig. A8.4. Verificarea aplicabilității ecuației D-R, pentru cărbunele activ CAN-Cl
 ■ 283K; ● 288K; ▲ 298K; ◆ 313K

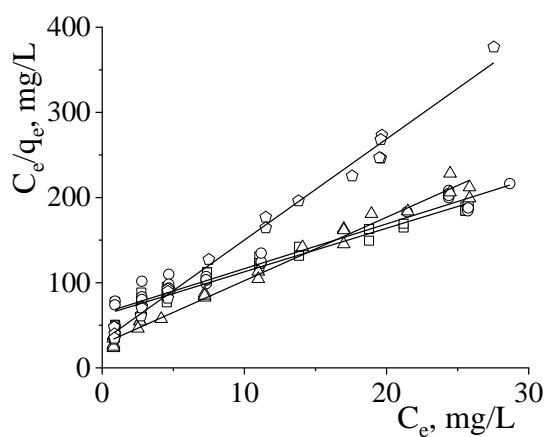


Fig. A8.5. Verificarea aplicabilității ecuației Langmuir, pentru cărbunele activ CAN
 □ pH 3; ○ pH 5; △ pH 7; ◇ pH 10

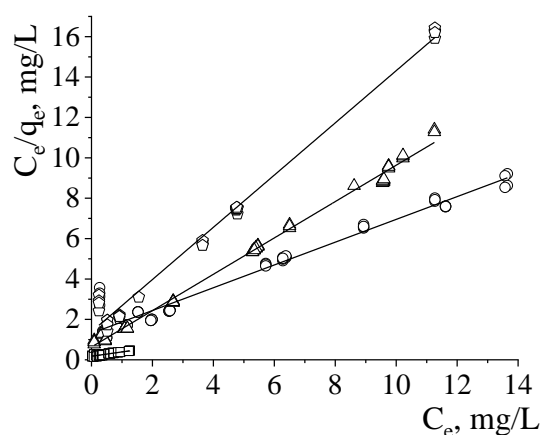


Fig. A8.6. Verificarea aplicabilității ecuației Langmuir, pentru cărbunele activ CAN-Cl
 □ pH 3; ○ pH 5; △ pH 7; ◇ pH 10

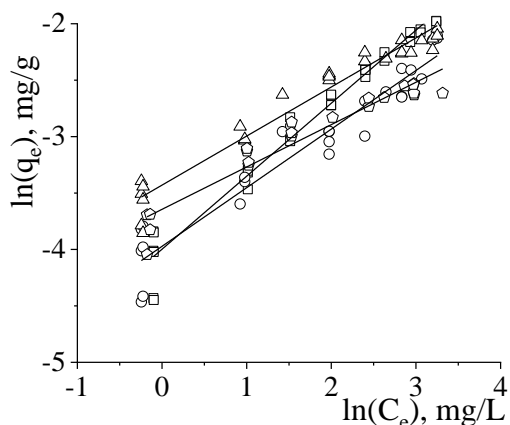


Fig. A8.7. Verificarea aplicabilității ecuației Freundlich, pentru cărbunele activ CAN
 □ pH 3; ○ pH 5; △ pH 7; ◇ pH 10

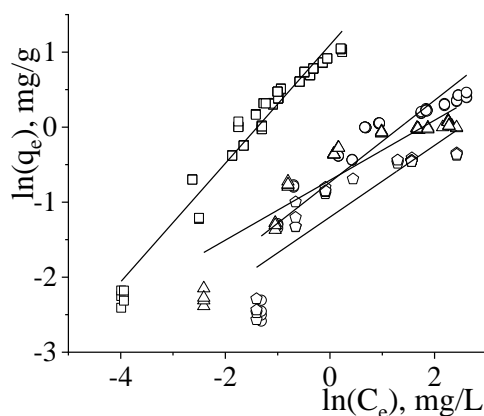


Fig. A8.8. Verificarea aplicabilității ecuației Freundlich, pentru cărbunele activ CAN-Cl
 □ pH 3; ○ pH 5; △ pH 7; ◇ pH 10

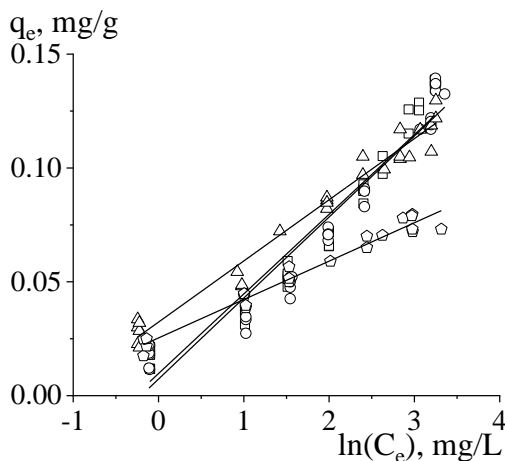


Fig. A8.9. Verificarea aplicabilității ecuației Temkin-Pyzhev, pentru cărbunele activ CAN
 □ pH 3; ○ pH 5; △ pH 7; ◇ pH 10

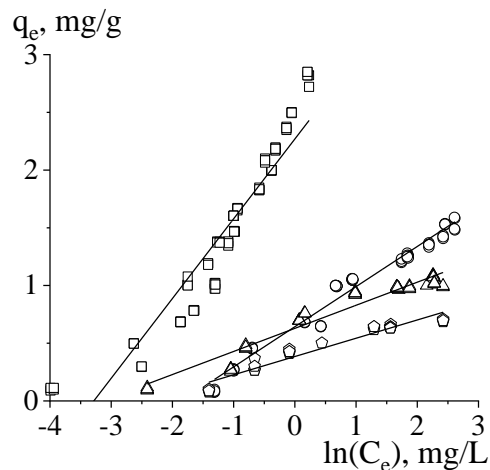


Fig. A8.10. Verificarea aplicabilității ecuației Temkin-Pyzhev, pentru cărbunele activ CAN-Cl
 □ pH 3; ○ pH 5; △ pH 7; ◇ pH 10

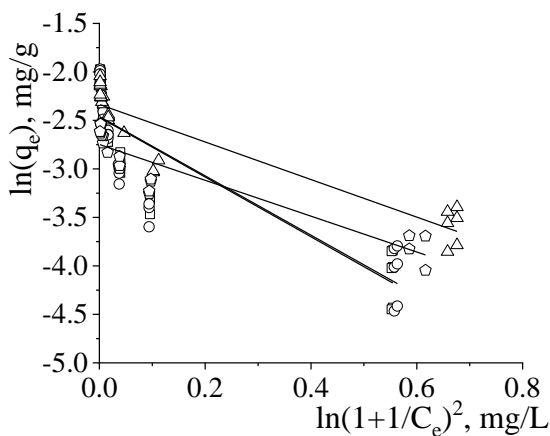


Fig. A8.11. Verificarea aplicabilității ecuației D-R, pentru cărbunele activ CAN
 □ pH 3; ○ pH 5; △ pH 7; ◇ pH 10

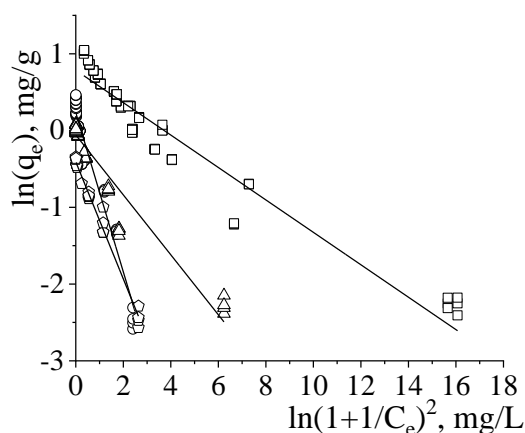


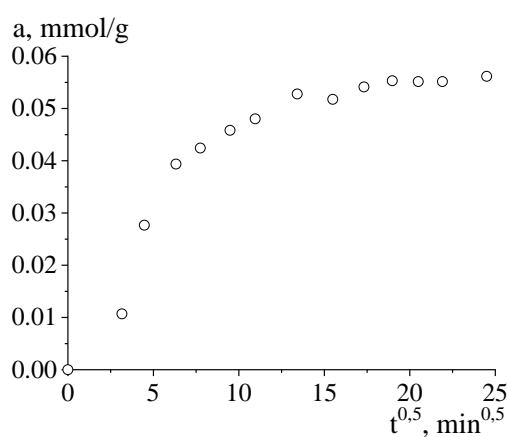
Fig. A8.12. Verificarea aplicabilității ecuației D-R, pentru cărbunele activ CAN-Cl
 □ pH 3; ○ pH 5; △ pH 7; ◇ pH 10

ANEXA 9. Evaluarea procesului de adsorbție a ionilor de metale pe cărbunii activi

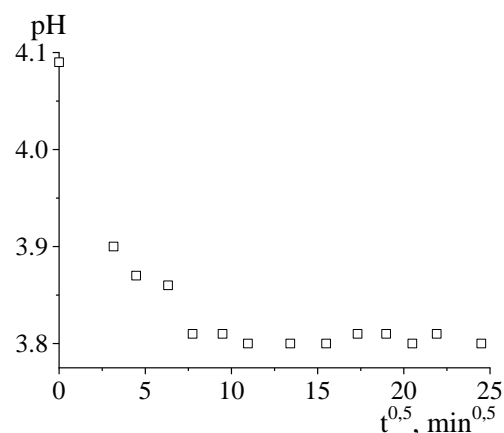
Tabelul A9.1. Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor cobalt pe cărbunii activi oxidați ($C_0(\text{Co}^{2+}) = 2 \text{ mmol/L}$).

Modelul cinetic de ordinul pseudo-unu (Lagergren)

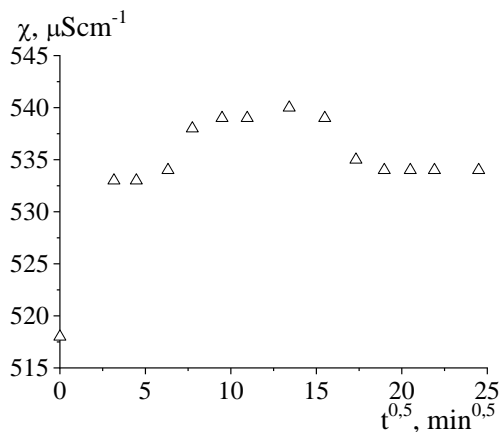
Mostra	Modelul cinetic pseudo-unu (Lagergren)			
	$q_e(\text{exp})$ (mmol/g)	k_1 (min^{-1})	$q_e(\text{cal})$ (mmol/g)	R^2
CA-Mox	0,085	0,00005	0,078	0,575
CA-Mox-u	0,056	0,00741	0,021	0,921
CA-Nox-u	0,041	0,0160	0,026	0,906



a

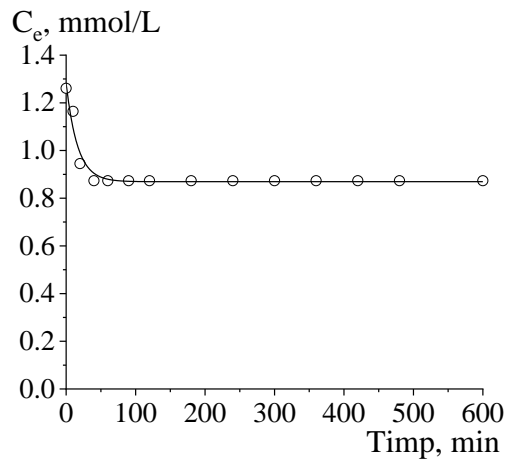


b

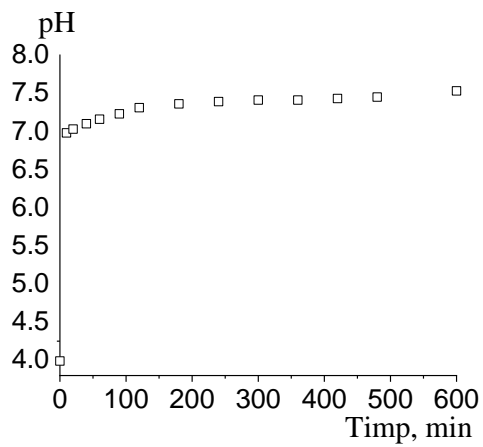


c

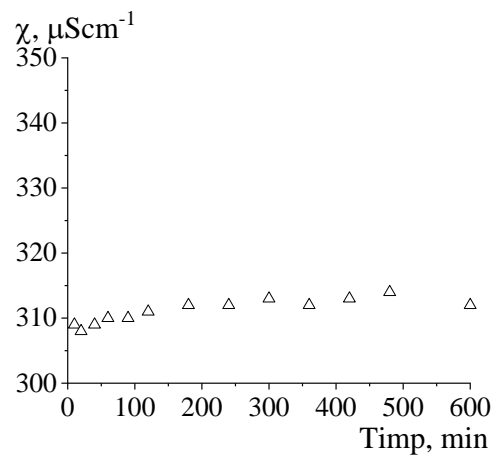
Fig. A9.1. Modelul cinetic de difuzie intraparticulă, modelul Weber-Morris pentru adsorbția ionilor de cobalt pe cărbunele activ oxidat CA-Mox-u. Dependența adsorbției ionilor de cobalt (a), valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru (b) și valoarea conductivității soluțiilor la echilibru în funcție de rădăcina pătrată a timpului



a

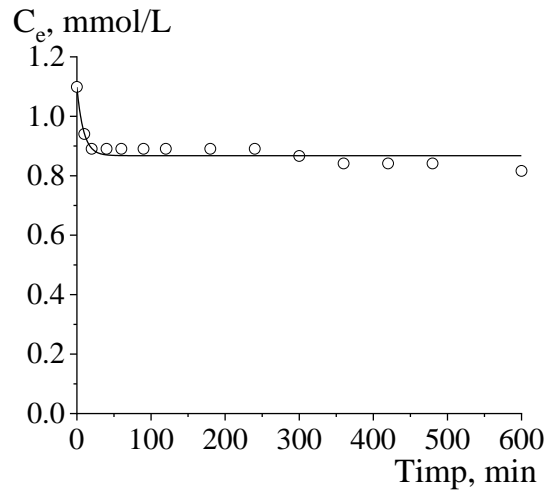


b

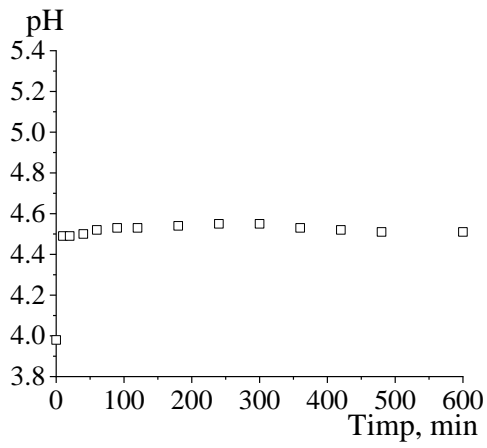


c

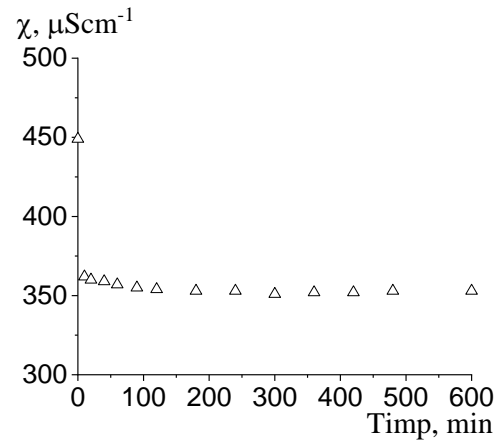
Fig. A9.2. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de stronțiu pe cărbunele activ inițial CA-N.
(a) valoarea concentrației ionilor de stronțiu;
(b) valoarea pH-ului soluțiilor;
(c) valoarea conductivității soluțiilor



a

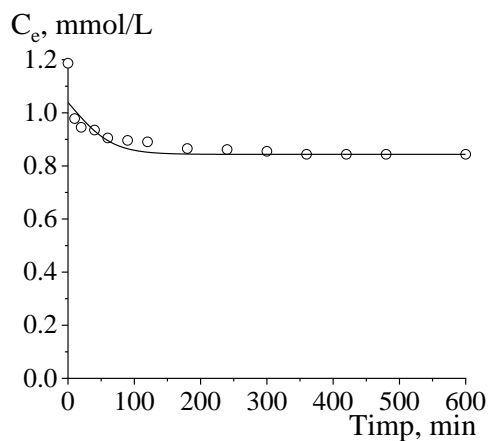


b

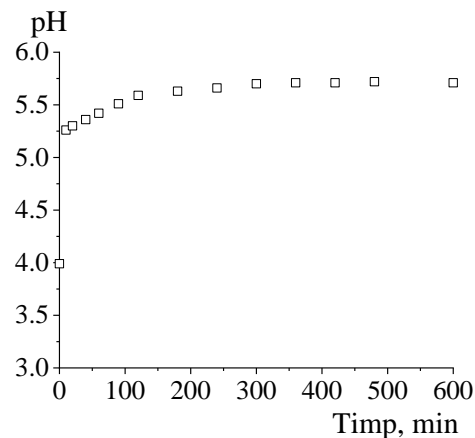


c

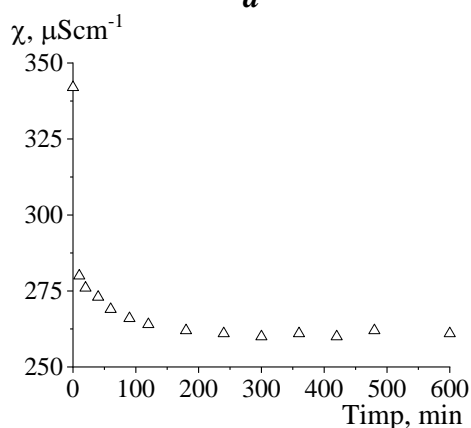
Fig. A9.3. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de stronțiu pe cărbunele activ oxidat CA-Mox-u.
(a) valoarea concentrației ionilor de stronțiu;
(b) valoarea pH-ului soluțiilor;
(c) valoarea conductivității soluțiilor



a



b



c

Fig. A9.4. Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de stronțiu pe cărbunele activ oxidat CA-Nox-u.

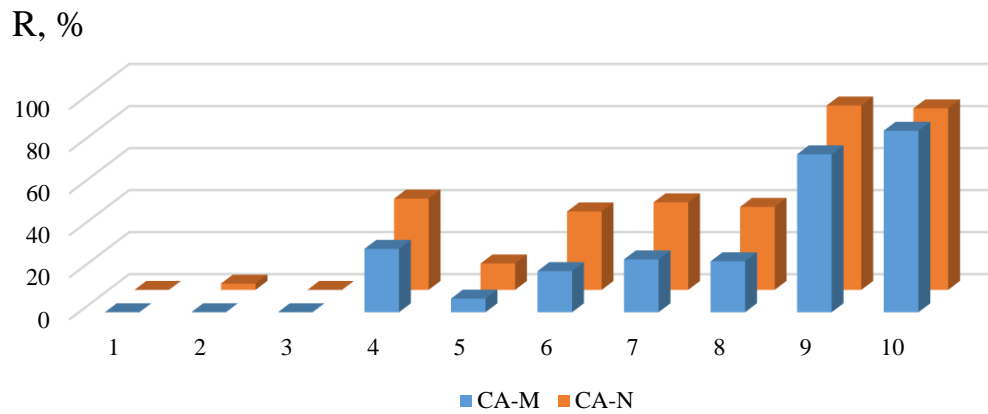
(a) valoarea concentrației ionilor de stronțiu;

(b) valoarea pH-ului soluțiilor;

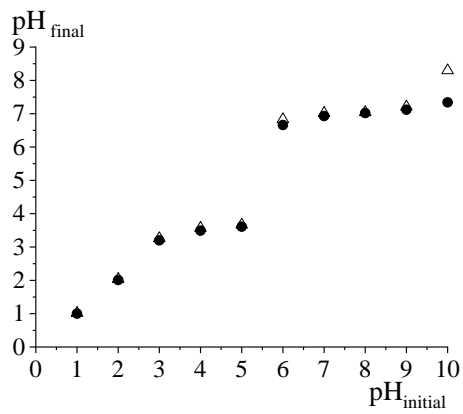
(c) valoarea conductivității soluțiilor.
Raport solid:lichid - 1:100, pH 4

Tabelul A9.2. Parametrii cinetici și valorile q_e ale procesului de adsorbție a ionilor stronțiu pe cărbunii activi oxidați. Modelul cinetic de ordinul pseudo-unu

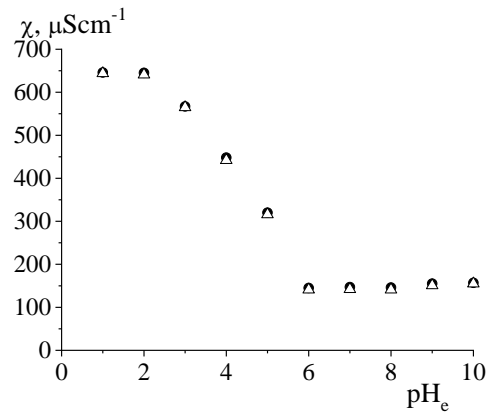
Mostra	Modelul cinetic pseudo-unu (Lagergren)			
	$q_e(\text{exp})$ (mmol/g)	k_1 (min^{-1})	$q_e(\text{cal})$ (mmol/g)	R^2
CA-M	0,032	0,02948	0,023	0,884
CA-N	0,034	0,13984	0,118	-
CA-Mox	0,077	0,00636	0,011	0,524
CA-Mox-u	0,041	0,01497	0,024	0,915
CA-Nox-u	0,034	0,00636	0,011	0,524



a

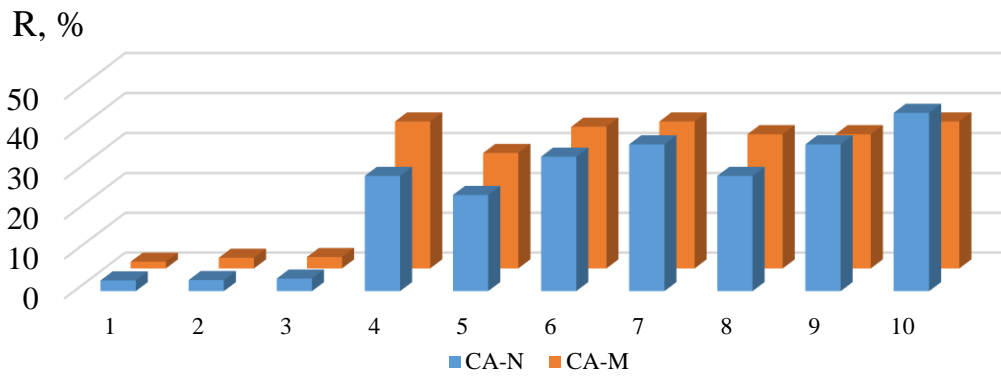


b

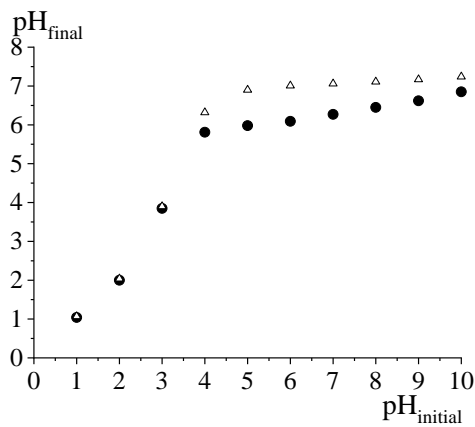


c

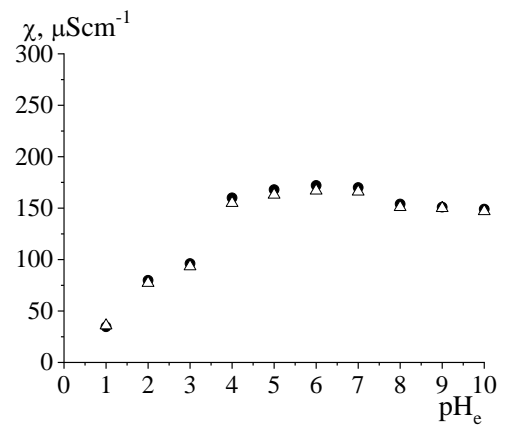
Fig. A9.5. Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de cobalt(II) din soluție în prezența cărbunilor activi inițiali: a) Rata (%) de eliminare a ionilor de cobalt(II) din soluție; b) variația pH-ului în soluțiile la echilibru • CA-M, Δ CA-N; c) valoarea conductivității soluțiilor la echilibru • CA-M, Δ CA-N



a



b



c

Fig. A9.6. Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de stronțiu(II) din soluție în prezența cărbunilor activi inițiali: a) Rata (%) de eliminare a ionilor de stronțiu(II) din soluție; b) variația pH-ului în soluțiile la echilibru • CA-M, Δ CA-N; c) valoarea conductivității soluțiilor la echilibru • CA-M, Δ CA-N

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata, Gînsari Irina, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Gînsari Irina

Semnătura

Data

INFORMAȚII PERSONALE

Gînsari Irina



📍 str. Academiei 3, Chișinău (Republica Moldova)

☎ + 373 68436787

✉ irina.ginsari@outlook.com

💬 Talk Irina Gînsari

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

- Septembrie 2013 - prezent Institutul de Chimie
str. Academiei nr. 3, Chișinău (Republica Moldova), Cercetător științific
- Septembrie 2015– August 2020 Universitatea de Stat „Dimitrie Cantemir”
str. Academiei nr.3/2, Chișinău (Republica Moldova), Asistent universitar
- August 2013– August 2015 Universitatea de Stat „Dimitrie Cantemir”
str. Academiei nr.3/2, Chișinău (Republica Moldova), Laborant superior
- Iunie 2013– Iulie 2013 Tabăra „Perlele Nistrului”
str. Balneară 3, Vadul lui Vodă (Republica Moldova), Educator

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

- 2016–2019 Doctorandă
Școala Doctorală Științe Chimice și Tehnologice, Universitatea de Stat „Dimitrie Cantemir”
str. Academiei 3/2, MD 2028, Chișinău, Republica Moldova (<http://edu.asm.md>)
- Specialitatea 144.01. Chimie fizică
- 2017-2019 Diploma de absolvire– Master în Drept
Specialitatea „Drept penal”

- Universitatea de Studii Europene din Moldova, str. Ghenadie Iablocikin 2/1, MD-2069, Chișinău, Republica Moldova (<http://usem.md>)
- 2013-2015 **Diploma de absolvire – Master în Științe Exacte**
Specialitatea „Chimie”
Universitatea Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei 3/2, MD 2028, Chișinău, Republica Moldova (<http://edu.asm.md>)
- 2010-2013 **Diploma de absolvire – Licențiat în Științe Exacte**
Specialitatea „Chimie”
Universitatea Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei 3/2, MD 2028, Chișinău, Republica Moldova (<http://edu.asm.md>)
- 2011-2013 **Supliment la diplomă de absolvire – Profesor în învățământ superior/cadru didactic în instituțiile de învățământ superior**
Specialitatea „Chimie”, Psihipedagogia
Universitatea Academiei de Științe a Moldovei, str. Academiei 3/2, MD 2028, Chișinău, Republica Moldova (<http://edu.asm.md>)
- 1998-2010 **Studii liceale**
Liceul Teoretic “Evrika”, Rîbnița, Republica Moldova

PARTICIPĂRI ÎN PROIECTE ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

- 2015-2016 Executor în Proiectul bilateral „Catalizatori cu oxizi de metale pentru tratarea apei: sinteză, proprietăți, utilizare” (Republica Moldova-Belarus)
- 2016 Executor în Proiectul bilateral „Îmbunătățirea modului de evaluare a calității apelor de suprafață prin metode spectrometrice semicantitative multielement” (Republica Moldova - România)
- 2015-2019 Executor în Proiectul aplicativ „Dirijarea caracteristicilor sorbționale-structurale ale adsorbanților carbonici și minerali și a materialelor polifuncționale în scopul utilizării lor în practică” (Republica Moldova)
- 2019 Executor în Proiectul pentru tinerii cercetători „Valorificarea rezidului de piroliză a anvelopelor prin obținerea pigmentilor și suplimentelor” (Republica Moldova)
- 2017-2021 Executor în Proiectul în cadrul Programului H2020 „Materiale nanoporoase și nanostructurate pentru aplicații medicale - NANOMED”
- 2020-2023 Executor în Proiectul aplicativ „Studiul și gestionarea surselor de poluare pentru elaborarea recomandărilor de implementare a măsurilor de diminuare a impactului negativ asupra mediului și sănătății populației” (Republica Moldova)
- 2020-2023 Executor în Proiectul aplicativ „Diminuarea impactului substanțelor chimice toxice asupra mediului și sănătății prin utilizarea adsorbanților și catalizatorilor obținuți din materie primă autohtonă” (Republica Moldova)

LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE ȘI ȘTIINȚIFICO-METODICE

12 Participări la conferințe, simpozioane științifice naționale și internaționale;

2 publicații în reviste cu factor de impact:

- Физикохимия Поверхности И Защита Материалов (Factor de impact 1,144);
- Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces (Factor de impact 0,985).

2 publicații în reviste naționale:

- Chemistry Journal of Moldova (Categoria A);
 - Buletinul Academiei de Științe a Moldovei (Categoria B).
- 5 publicații în culegeri naționale și internaționale.

PARTICIPĂRI LA MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE

- 2016 International Symposium „The Environment and the Industry” – SIMI. (București, România);
- 2017 Conferința Științifică Internațională „Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători” (Chișinău, Republica Moldova);
- 2017 International Conference Ecological&Environmental Chemistry (Chișinău, Republica Moldova);
- 2017, 2018 Conferința Științifico-Practică Internațională „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației” (Cahul, Republica Moldova);
- 2017 Workshop-ul Științe exacte în dialogul generațiilor: conexiune între Universități, Academic și Business (Chișinău, Republica Moldova);
- 2017 Workshop-ul: Îmbunătățirea modului de evaluare a calității apelor de suprafață prin metode spectrometrice semicantitative multielement (Chișinău, Republica Moldova);
- 2018 Symposium with International Participation: New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological system, technique and environmental protection. (Timișoara, România);
- 2019 International Conference “Achievements and Perspectives of Modern Chemistry” (Chișinău, Republica Moldova).

PREMI, MENȚIUNI, DISTINCȚII, TITLURI ONORIFICE, ETC.

- 2017 Bursa de performanță științifică în memoriam Mircea Ciuhrii;
- 2017 Bursa de excelență a Guvernului pentru doctoranzi;
- 2018 Bursa Federației Mondiale a Savanților.

COMPETENȚE PERSONALE

Limba(i) maternă(e) Română

Alte limbi străine cunoscute	INTELEGERE		VORBIRE		SCRIERE
	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
Rusa	C2	C2	C2	C2	C2
Engleza	B1	B2	B2	B2	A1

Niveluri: A1/2: Utilizator elementar - B1/2: Utilizator independent - C1/2: Utilizator experimentat [Cadru european comun de referință pentru limbi străine](#)