

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 543.54:[544.723:546.26](043.2)

GÎNSARI IRINA

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

144.01 – CHIMIE FIZICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2021

Teza de doctorat a fost elaborată în cadrul Școlii doctorale Științe Chimice și Tehnologice a Universității de Stat „Dimitrie Cantemir” și Institutul de Chimie.

Conducător științific:

Nastas Raisa doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie

Componența Comisiei de doctorat pentru susținerea publică a tezei:

Duca Gheorghe doctor habilitat, profesor universitar, academician, Institutul de Chimie – președinte al comisiei;

Nastas Raisa doctor, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie – membru;

Lupașcu Tudor doctor habilitat, profesor cercetător, academician, Institutul de Chimie – referent;

Gonța Maria doctor habilitat, profesor universitar, USM – referent;

Druță Raisa doctor, conferențiar universitar, UTM – referent;

Anghel Lilia doctor, Institutul de Chimie – secretar științific.

Susținerea va avea loc la data de **17 septembrie 2021**, ora **14:00**, în Ședința Comisiei de doctorat din cadrul Școlii doctorale Științe Biologice, Geonomice, Chimice și Tehnologice, sala nr. 18 a Universității de Stat din Moldova, str. Academiei 3/2, Chișinău.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Științifică „Andrei Lupan”, Biblioteca USM, pe pagina web a ANACEC (<http://www.cnaa.md>) și pe pagina web a USM (<http://usm.md/>).

Rezumatul a fost expediat la data _____

Conducător științific

dr. în științe chimice, conf. cerc.

Nastas Raisa

Autor

Gînsari Irina

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII	4
1. MOTIVAREA ȘI OBIECTIVELE TEMEI DE CERCETARE	6
2. METODOLOGIA CERCETĂRII	6
3. CARACTERIZAREA ADSORBANȚILOR CARBONICI UTILIZAȚI ÎN CERCETARE	7
3.1. Proprietățile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici	8
3.2. Caracteristicile structurii poroase ale adsorbanților carbonici	10
3.3. Caracterizarea chimiei suprafeței adsorbanților carbonici	11
3.4. Evaluarea proprietăților redox ale adsorbanților carbonici	14
4. PROCESUL DE ADSORBȚIE A POLUANȚILOR DIN APĂ	15
4.1. Evaluarea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbuni activi	15
4.2. Evaluarea procesului de adsorbție a ionilor de metale pe cărbunii activi	20
4.3. Calculul prețului de cost a cărbunilor activi	27
CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI	28
BIBLIOGRAFIE inclusiv LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI	30
ADNOTARE	32
АННОТАЦИЯ	33
ANNOTATION	34

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

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 adsorbantilor 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 bine dezvoltate și chimiei suprafeței acestora.

Caracteristicile chimiei suprafeței sunt strâns legate de prezența eteroatomilor pe suprafața cărbunelui activ, cum ar fi atomi de: oxigen, sulf, azot, hidrogen, fosfor, etc. Tipul și cantitatea eteroatomilor prezenți în grupe funcționale depinde de natura materiei prime sau eteroatomilor care pot fi introduși la 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 adsorbția poluanților organici; (iv) îmbunătățește capacitatea de oxidare catalitică; (v) duce la mărirea suprafeței specifice BET (Brunauer-Emmet-Teller) 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 uneori la descreșterea suprafeței specifice BET și a volumului porilor; tratarea la temperaturi înalte poate duce la descompunerea grupărilor funcționale oxigenate de pe suprafața adsorbantilor carbonici.

Natura chimiei suprafeței poate fi evaluată utilizând un șir de tehnici și metode de cercetare, spre exemplu, spectroscopia 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 (DTP), spectroscopia fotoelectronică cu raze X, analiza termogravimetrică.

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 (adsorbanti 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 adsorbanților 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 (adsorbanti 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 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 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.

Ipoteza de cercetare constă în modificarea chimiei suprafeței adsorbanților 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 adsorbanților carbonici. De asemenea, acest studiu corelează proprietățile de suprafață ale adsorbanților 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 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.

Aprobarea rezultatelor. Cercetările realizate și rezultatele obținute au fost raportate și discutate în fiecare an la ședințele anuale al Consiliului științific a Școlii doctorale Științe Chimice și Tehnologice (USDC) în perioada anilor de studii la doctorat (2016-2019). De asemenea, rezultatele obținute au fost prezentate la diferite foruri științifice naționale și internaționale (lista publicațiilor).

Publicații la tema tezei. Rezultatele obținute sunt publicate în 24 lucrări științifice: 2 articole în reviste științifice cu factor de impact, 2 articole în reviste științifice naționale, 5 articole în culegeri naționale/internaționale și 12 participări la conferințe, simpozioane științifice naționale și internaționale.

CONȚINUTUL TEZEI

1. MOTIVAREA ȘI OBIECTIVELE TEMEI DE CERCETARE

În acest compartiment sunt descrise structura și metodele de obținere a adsorbanților carbonici. De asemenea, sunt descrise domeniile de utilizare a acestora în calitate de catalizatori sau suport pentru catalizatori în procesele de adsorbție și/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.

2. METODOLOGIA CERCETĂRII

În acest compartiment 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 (prin izoterme de sorbție-desorbție a azotului; analiza termică; difracție cu raze X (XRD); microscopia electronică de baleiaj (SEM-EDX))); sunt descrise metodele de caracterizare a chimiei suprafeței a adsorbanților carbonici: aplicarea titrărilor pH-metrice: (i) concretizarea unor aspecte metodologice privind aplicarea titrărilor pH-metrice pentru sisteme eterogene (adsorbanți 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 la suprafața adsorbanților

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 adsorbanților carbonici prin: adaptarea metodei cation-radical ABTS pentru aplicare în determinarea proprietăților redox în sisteme eterogene (adsorbanți carbonici/soluții apoase); determinarea proprietăților redox prin metoda chemiluminiscenței în sistemul luminol/peroxid de hidrogen.

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, calcule termodinamice. Au fost descrise metodele de modificare a adsorbanților carbonici cu oxizi mangan și cupru. Pentru modificarea suprafeței cărbunilor activi prin oxidare, pentru prima dată a fost aplicată o nouă metodă de oxidare cu amestec de acid azotic și uree.

Au fost concretizate și *se recomandă condițiile experimentale* pentru aplicarea titrărilor pH-metrice: 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).

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.

3. CARACTERIZAREA ADSORBANȚILOR CARBONICI UTILIZAȚI ÎN CERCETARE

Explicarea influenței suprafeței cărbunilor activi asigură o utilizare mai rezonabilă a acestora la aplicarea lor pentru a detoxifica organismul uman, pentru diverse tehnologii de purificare a apelor, pentru diferite 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 [1].

Cercetările în acest compartiment au inclus: determinarea proprietăților fizico-chimice ale adsorbanților carbonici cu ajutorul difracției cu raze X; cu ajutorul microscopului electronic de scanare cuplat cu un analizator de elemente (SEM-EDX) și analizei termice; determinarea proprietăților de structură a adsorbanților 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/H₂O₂ și prin metoda cation-radical ABTS [2].

3.1. Proprietățile fizico-chimice ale adsorbantilor carbonici

În teza dată a fost folosit un spectru larg adsorbantilor carbonici: (i) cărbune activ 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) [3]; (ii) cărbune activ obținut din coji de nuci (CA-N) și din lemn de măr (CA-M), modificați cu acid azotic (CA-Mox) și cu amestec de acid azotic și uree (CA-Nox-u/CA-Mox-u) [4] și (iii) cărbuni activi impregnați cu oxizi de mangan și cupru (seria E cu suprafață bazică și seria C cu suprafață acidă).

Caracteristicile fizico-chimice au fost determinate după mai mulți indici generali (cenușa *A*, umiditatea *U*, densitatea în stare tasată *D* și analiza elementelor) (Tabelul 3.1). Conform rezultatelor obținute, cărbuni activi CAN și CAN-Cl sunt destul de higroscopici, umiditatea constituind cca. 8%. Conținutul cenușii scade în proba CAN-Cl de cca. 4 ori față de proba inițială (Tabelul 3.1, Figura 3.1). Conform rezultatelor analizei elementelor pentru adsorbantii carbonici CAN și CAN-Cl (Tabelul 3.1), în ambele mostre de cărbune activ lipsește azotul, iar în mostra CAN-Cl a fost depistat clorul în cantitate de cca. 2%, ceea ce confirmă că scopul a fost atins. Rezultatele analizei prin metoda SEM-EDX confirmă suplimentar prezența clorului în mostra CAN-Cl, totodată, în procesul de modificare se îndepărtează o parte din cenușa prezentă în CAN (se elimină calciul, potasiul etc.) (Tabelul 3.1, Figura 3.1) [3, 4].

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

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

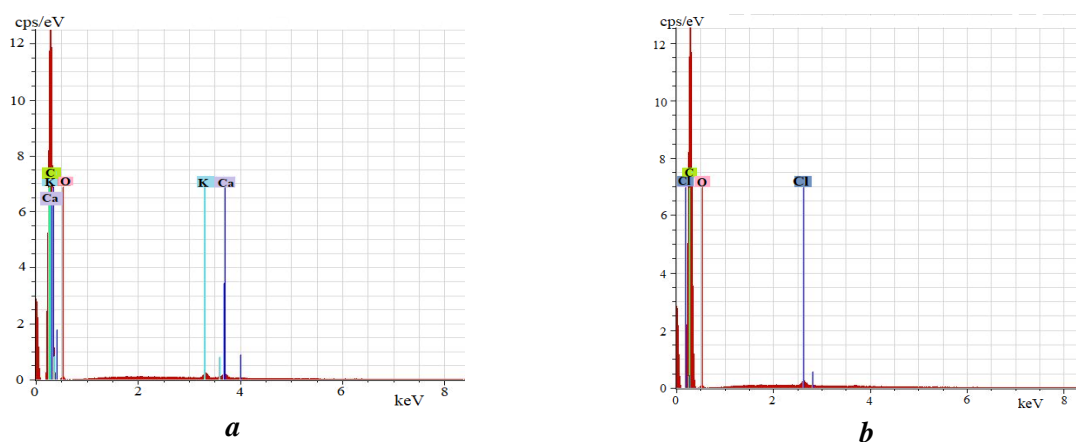


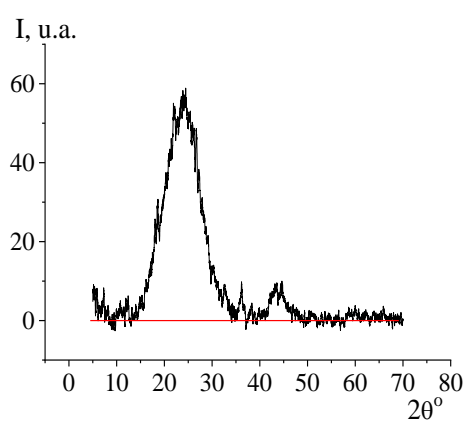
Fig. 3.1. Analiza elementelor a cărbunilor activi (a) CAN și (b) CAN-Cl prin metoda SEM-EDX [3]

Mostrele de cărbune activ utilizate la impregnarea cu oxizi de mangan și cupru sunt foarte diferite, în ceea ce privește chimia suprafeței și conținutul de cenușă. Proba din seria E are un conținut

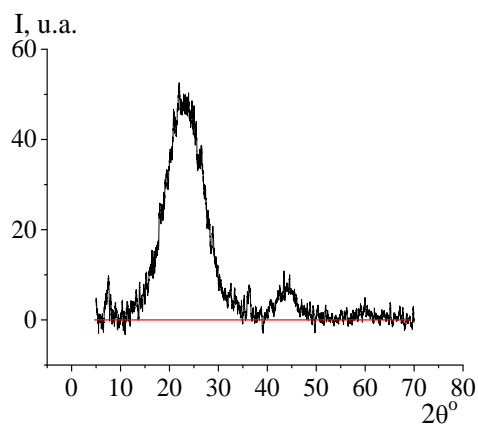
mai ridicat de cenușă datorită compușilor de calciu, magneziu și fier, și are un pH bazic la suprafață (9,5), însă proba C are doar urme de cenușă (0,29%) și o suprafață acidă (pH 4,0) [5]. Prin această metodă se pot obține adsorbanți carbonici impregnați cu diferiți oxizi MnO , MnO_4 , Mn_2O_3 , $MnOOH$. Iar, conform datelor de literatură, la descompunerea termică a carbonaților de mangan și cupru se obțin doar oxizii bivalenți, MnO și CuO [5].

Pentru obținerea cărbunilor activi impregnați cu oxizi de mangan și oxizi cupru (catalizatori), ținând cont de comportamentul termic (determinat prin analiza termogravimetrică) mostrele au fost tratate la temperaturile 300, 450 și 600°C. Mostrele din seria E, au fost obținute cu un randament de 50-60%, iar cantitatea de mangan impregnat sub formă de oxizi a constituit 1,44-1,65%, în funcție de metoda aplicată. Mostrele din seria C au fost obținute cu un randament mai mare (92-98%), dar cu cantități mai mici de mangan impregnat [1].

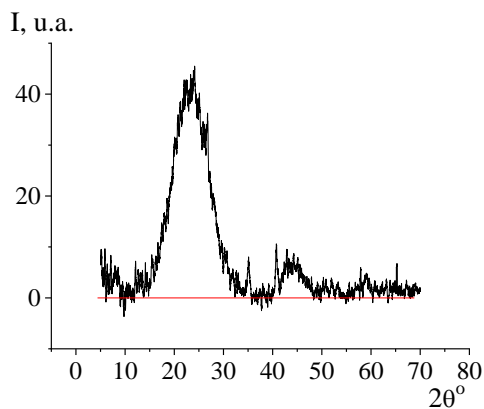
Cantitatea oxizilor impregnați și natura lor depinde atât de compoziția soluției de modificare, cât și de natura suprafeței (acide sau bazice) cărbunilor activi în calitate de suport [6]. Prin metoda difracției cu raze X pe pulberi, în compozita cărbunilor activi se identifică grafitul, în proporție 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% în seriile E-3-Mn și E-3H-Mn. Adicional, în seriile E-3-Mn, în afară de grafit și oxizi de mangan, se identifică calciul (calcitul), conținutul căruia crește odată cu creșterea temperaturii cu partea de masă de la 35% până la 63 % (Figura 3.2) [7, 8].



a



b



c

Fig. 3.2. 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

Modificarea cărbunilor activi prin oxidare cu acid azotic concentrat (mostra CA-Mox) și amestec de acid azotic/uree (mostrele CA-Mox-u și CA-Nox-u) conduce la micșorarea conținutului de cenușă de la cca. 3% până la cca. 0,6% (Tabelul 3.2) [4]. Conținutul de metale determinat prin spectroscopia de absorbție atomică (AAS), și completat de rezultatele SEM-EDX relevă, că după procesul de oxidare rămân urme de metale, dar practic se spală toți compușii solubili ai magneziului, calciului, sodiului și fierului [4].

Tabelul 3.2. Descrierea și caracteristicile fizico-chimice ale adsorbanților carbonici [4]

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

3.2. Caracteristicile structurii poroase ale adsorbanților carbonici

Parametrii de structură ai adsorbanților carbonici au fost determinați din izotermele de sorbție-desorbție a azotului utilizând aparatul Autosorb din cadrul Institutului de Chimie. După modificarea cu ioni de clor a mostrei CAN crește suprafața specifică (S_{BET}) cu cca. 28 m²/g, volumul total (V_{total}) cu 0,015 cm³/g și volumul microporilor (V_{micro}) cu 0,011 cm³/g. Însă raza microporilor nu suferă modificări esențiale (Tabelul 3.3) [3].

Tabelul 3.3. Parametrii de structură ai cărbunilor activi determinați din izotermele de sorbție a N₂

<i>Mostra</i>	<i>S_{BET}, m²/g</i>	<i>V_{total}, cm³/g</i>	<i>V_{micro}, cm³/g</i>	<i>E_{micro}, kJ/mol</i>	<i>R_{micro}, nm</i>
CAN-CI	608	0,318	0,203	24,7	2,5
CAN	580	0,303	0,192	24,3	2,5

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; R_{micro} – raza microporilor.

Referitor la mostrele de adsorbanți carbonici modificați cu oxizi de mangan și cupru, caracteristicile structurii poroase determinate din izotermele de sorbție-desorbție a azotului, arată că proprietățile sorbtive se schimbă în funcție de natura suprafeței probei inițiale și temperatura de tratare termică (Tabelul 3.4) [1]. În cazul mostrelor din seria C, tratarea termică pe de o parte duce la micșorarea unor parametri, S_{BET} , V_{total} , pe de altă parte crește V_{micro} și S_{micro} (calculat prin *t-metoda*). Această tendință se păstrează cu mărirea temperaturii de tratare a cărbunelui până la 450°C [1].

Pentru mostrele din seria E, rezultatele obținute relevă, că în dependență de condițiile de tratare termică, mostrele modificate cu oxizi de mangan prezintă o creștere a S_{BET} cu cca. 13-26%, și o creștere semnificativă a V_{mezo} (de 2 ori) în comparație cu mostra inițială (Tabelul 3.4). 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 sunt mai stabile față de tratarea termică. Micșorarea nesemnificativă a S_{BET} (cu 5-10%) este în bună concordanță cu randamentul de obținere a mostrelor [7, 8].

Tabelul 3.4. Parametrii de structură ai adsorbanților carbonici modificați cu oxizi de mangan [1]

Nr. ord.	Mostra	Metoda	S_{BET} , m^2/g	V_{total} , cm^3/g	V_{meso} , cm^3/g	V_{micro} , cm^3/g	R, nm
<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

Caracteristicile structurii poroase ale mostrelor de cărbuni activi modificați prin oxidare (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 3.5 [4]. Rezultatele relevă că după procesul de oxidare are loc micșorarea valorilor S_{BET} a adsorbanților carbonici, V_{total} , V_{micro} și 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 3.5) [4]. Conform datelor din literatură, după procesul de oxidare se micșorează S_{BET} și V_{total} [9, 10], ceea ce uneori se explică prin formarea grupelor funcționale și are loc blocarea porilor.

Tabelul 3.5. Parametrii de structură ai cărbunilor activi determinați din izotermele de sorbție a N₂

Mostra	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-M _{ox}	670	0,361	0,225	0,136
CA-M _{ox-u}	719	0,416	0,233	0,183
CA-N _{ox-u}	696	0,411	0,230	0,181

3.3. Caracterizarea chimiei suprafeței adsorbanților carbonici

Chimia suprafeței cărbunilor activi a fost evaluată prin aplicarea titrărilor pH-metrice, spectroscopia în domeniul infraroșu (FTIR) și metoda descompunerii termice programate (DTP).

Spectroscopia în domeniul infraroșu. Spectrele mostrelor de cărbune activ CAN (inițial) și CAN-Cl (modificat) sunt foarte asemănătoare. În domeniul 2800-3000 cm^{-1} benzile de intensitate mică sunt atribuite legăturii C-H din totalitatea grupărilor alifactice CH, CH₂ și CH₃. Pentru ambii cărbuni activi (CAN și CAN-Cl) se găsește o bandă largă, de absorbții suprapuse, în intervalul 1660-1450 cm^{-1} cu umeri la cca. 1560 și 1450 care se datorează frecvenței vibrației C=C de schelet a cărbunelui activ și legarea inelelor aromatice cu duble legături C=C sau C=O, și vibrațiilor de flexiune a grupelor CH₂ și CH₃ în structuri aromatice [11]. Banda largă de la 1000-1300 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 [12, 13].

Spectrele IR a mostrelor inițiale CA-M și CA-N conțin absorbții caracteristice cărbunilor activi nemodificați. Pentru mostrele oxidate cu acid azotic (CA-Mox) și amestec de acid azotic/uree (CA-Mox-u și CA-Nox-u), în spectrele IR, suplimentar apar absorbții atribuite grupării OH din alcooli, fenoli și acizi carboxilici, de asemenea, crește în intensitate absorbția la cca. 1700 cm^{-1} care este atribuită vibrațiilor de legătură C=O din grupări carboxilice, cetone și aldehide [14].

Descompunerea termică programată (DTP) implică descompunerea termică a probelor de cărbune activ și analiza gazelor eliminate cu ajutorul unui spectru de masă. Spectrele de masă a mostrelor de cărbune activ CAN și CAN-Cl (Figura 3.3) relevă că la temperaturi joase (sub 400°C) se descompun grupele funcționale cele mai instabile și se elimină CO_2 , 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 [15]. În același timp, eliminarea C_2H_6 și CH_4 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 (Figura 3.3 b) [15].

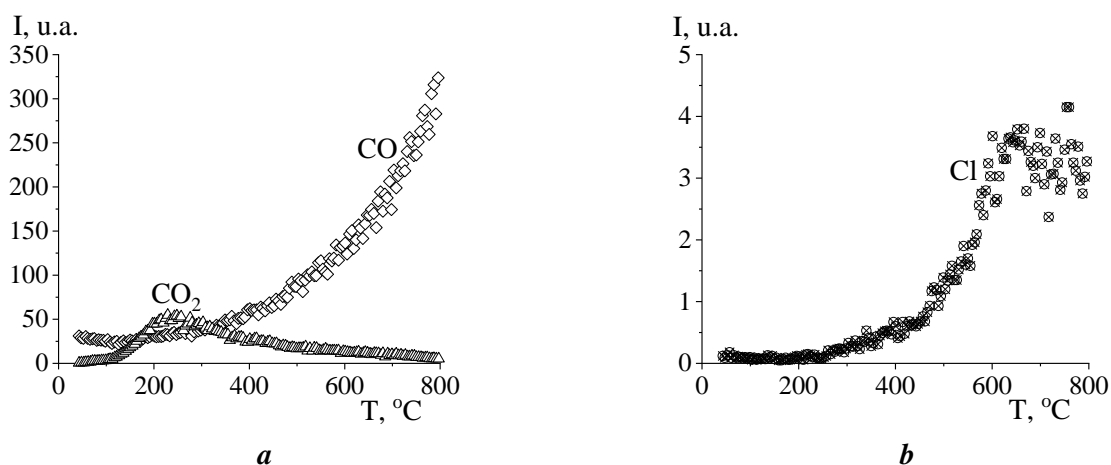


Fig. 3.3. Spectrele de masă de descompunere termică a mostrei CAN-Cl
(a) eliminarea CO și CO_2 ; (b) eliminarea HCl [15]

Proprietățile acido-bazice ale cărbunilor activi au fost studiate prin aplicarea titrărilor pH-metrice (curba integrală, curba diferențială). Din curbele de titrare pH-metrică pentru cărbunele CAN-Cl au fost identificate grupe funcționale cu punct de echivalență la $\text{pH} \sim 8,7-8,8$ (curba diferențială), atribuit grupelor funcționale de pe suprafață și a fost determinată valoarea pH_{pzs} de cca. 5,75 (Figura 3.4) [16]. 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 pe suprafață.

Din titrările pH-metrice, pentru adsorbanții carbonici modificați prin oxidare cu acid azotic și amestec de acid azotic/uree (CA-N, CA-M, CA-Mox, CA-Mox-u, CA-Nox-u) a fost determinată valoarea pH_{pzc} și constantele de protonare a grupelor funcționale (pK). 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. Pentru mostra modificată CA-M_{ox} pH_{pzs} este de cca. 2,3, determinată prin ambele metode. Valoarea pH_{pzs} pentru mostra CA-Mox-u este de ~ 3,3 [18].

Din curbele distribuirii grupelor funcționale după valoarea pK (Figura 3.5), se observă că pentru cărbunii activi inițiali (CA-N și CA-M) au fost găsite doar grupe funcționale bazice: 0,98 mechiv/g pentru cărbunele activ CA-M și 0,75 mechiv/g pentru cărbunele activ CA-N. De asemenea, se observă că cele mai multe peak-uri aparțin mostrei CA-Mox (grupe funcționale bazice 0,45 mechiv/g și grupe funcționale acide 1,33 mechiv/g) [18]. Câte 4 peak-uri se disting pentru cărbunele activ CA-Mox-u (grupe funcționale bazice 0,58 mechiv/g și grupe funcționale acide de 0,75 mechiv/g) și pentru cărbunele activ CA-Nox-u (grupe funcționale bazice 0,60 mechiv/g și grupe funcționale acide 0,55 mechiv/g) [18].

Caracterul acid sau bazic al grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi determinat din titrări pH-metrice concordă bine cu tipul grupărilor funcționale determinate prin metoda Boehm (Tabelul 3.6) [17, 18]. Micile discrepante în valori se poate de explicat prin abordările diferite în determinarea grupelor funcționale prin aceste 2 metode.

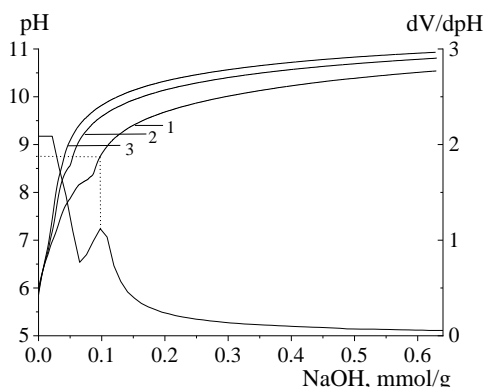


Fig. 3.4. Curba de titrare pH-metrică cu NaOH a cărbunelui activ CAN-Cl în prezența electrolitului de suport NaCl: 1 – 0,10 M; 2 – 0,01 M și 3 – 0,05 M

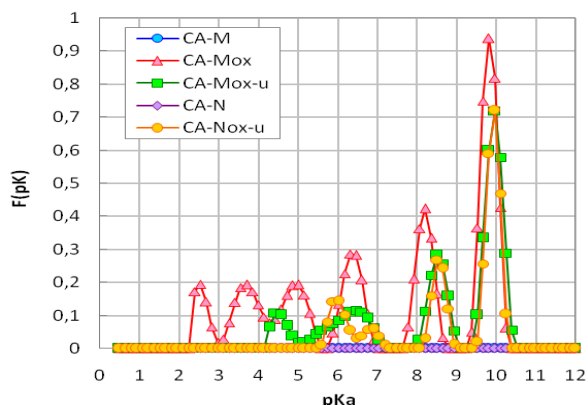


Fig. 3.5. Distribuția grupelor funcționale în funcție de constanta de disociere pKa [18]

Tabelul 3.6. Cantitatea grupelor funcționale de pe suprafața cărbunilor activi determinate prin metoda Boehm [17, 18]

Mostra	pH 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 ₂ CO 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

3.4. Evaluarea proprietăților redox ale adsorbanților carbonici

Proprietățile redox ale cărbunilor activi au fost stabilite prin *metoda chemiluminiscentei*, în sistemul peroxid de hidrogen–luminol și *metoda cation-radical ABTS* [19]. Rezultatele relevă activitatea antioxidantă a adsorbanților carbonici CAN și CAN-Cl, evaluată prin metoda chemiluminiscentei (Figura 3.6 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 (Figura 3.6 a). 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 49% pentru mostra CAN și 47% pentru mostra CAN-Cl.

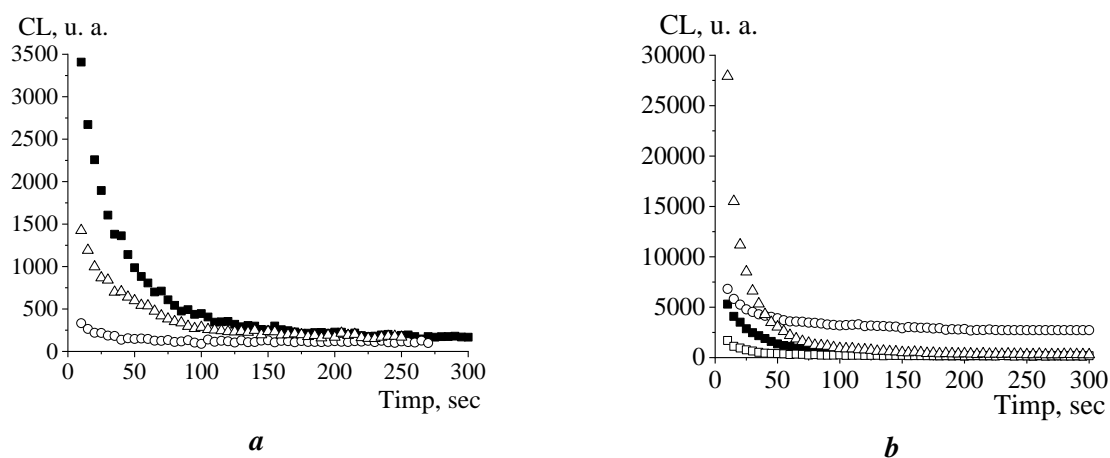


Fig. 3.6. Curbele semnalului chemiluminiscent pentru (a) proba martor (■), cărbunii activi CAN (○) și CAN-Cl (Δ) [3] și (b) proba martor (■); E (□); E-Cu-Na₂CO₃ (○); E-Mn-Na₂CO₃ (Δ) [20]

Activitatea redox a adsorbanților modificați cu oxizi de metale evaluată prin metoda *chemiluminiscentei* (curbele chemiluminiscentei (Figura 3.6 b) și activitatea antioxidantă, calculată la 30 sec de reacție) relevă că, modificarea cu oxizi de mangan amplifică activitatea pro-oxidantă a cărbunilor activi. Mostra E-Mn-Na₂CO₃ posedă activitate pro-oxidantă în primele 25 sec (de cca. 5,5 ori în comparație cu martorul), după care semnalul chemiluminiscent scade (Figura 3.6 b). Deși activitatea mostrei E-Cu-Na₂CO₃ în primele secunde este comparabilă cu cea a martorului, activitatea pro-oxidantă a acesteia nu scade în timp, ci se menține relativ constantă pe perioada experimentului, ceea ce relevă atingerea echilibrului: de formare și captare a radicalilor liberi (Figura 3.6 b) [20].

În conformitate cu caracteristicile structurii cărbunelui activ (structură bine activată/grafitizată, grupe funcționale, electronii π , cuplul 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. Cărbunele activ, prin intermediul cuplului redox de pe suprafață chinonă/hidrochinonă, în sistemul luminol/peroxid de hidrogen, contribuie la formarea radicalilor liberi care reacționează cu peroxidul de hidrogen, astfel generând radicali hidroxil OH[•] analog reacției Fenton.

Activitatea redox a adsorbanților carbonici (catalizatori) evaluată prin metoda cation-radical ABTS, relevă că pentru mostrele de cărbuni activi din seria E modificate cu oxizi de mangan și cupru, activitatea de reducere a cation-radicalului ABTS are valori cuprinse între 40÷70%. 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 [20].

Pentru seria C de adsorbanți carbonici modificate cu oxizi de mangan și cupru, activitatea de reducere a cation-radicalului ABTS este cuprinsă între 60-72%. 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 [20].

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 sorbant și sorbat. Astfel, parametrii determinați din cinetica și izotermele procesului de adsorbție vor oferi o mulțime de informații cu privire la tipul și mecanismul de adsorbție [21].

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

Pentru evaluarea procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl, au fost determinate *curbele cinetice* de adsorbție la 3 concentrații inițiale a adsorbatului și 4 temperaturi (278, 288, 303, 313 K). În soluții a fost determinată concentrația ionilor de nitrit, valoarea pH-ului și a conductivității [22]. Pentru prelucrarea datelor experimentale au fost aplicate modelele cinetice de ordinul pseudo-unu, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și modelul de difuzie intraparticulă. Aceste modele permit determinarea ordinului de reacție, constantelor de viteză a reacțiilor și valoarea adsorbției calculate.

Pentru ambii cărbuni activi (CAN și CAN-Cl) valorile adsorbției experimentale ($q_e(exp)$) sunt în bună concordanță cu valorile adsorbției calculate ($q_e(calc)$) prin modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Tabelul 4.1) [21]. Acest fapt evidențiază că predomină chemosorbția [23, 24].

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 [23]. Conform datelor obținute, viteza de difuzie a ionilor de nitrit în porii cărbunelui CAN-Cl este mică ($14 \cdot 10^{-14}$ m²/s), valori apropiate ai coeficienților de difuzie pentru ionii de nitrit în porii cărbunilor activi au fost raportate în literatură [23]. 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. Analizând datele obținute, se observă că odată cu creșterea temperaturii se mărește și viteza de difuzie în pori (313K).

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

T, K	$C_0, mg/L$	$q_e(exp), mg/g$	Parametrii cinetici		
			$K_2, g/mg \min$	$q_e(cal), mg/g$	R^2
278	5	0,434	0,09038	0,447	0,999
	11	0,898	0,09754	0,887	0,999
	15	1,208	0,02222	1,229	0,999
288	5	0,472	0,05356	0,478	0,999
	11	1,004	0,04214	1,009	0,999
	15	1,290	0,01407	1,290	0,996
303	5	0,453	0,08729	0,464	0,995
	11	0,871	0,04762	0,882	0,996
	15	1,055	0,02047	1,093	0,976
313	5	0,473	0,09959	0,473	0,999
	11	0,953	0,05803	0,959	0,999
	15	1,305	0,02197	1,296	0,998

Pentru a determina influența transferului de masă asupra procesului de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl a fost aplicat modelul de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris). Dependența adsorbției în funcție de rădăcina pătrată a timpului de contactare ($q_t=f(t^{1/2})$), prezintă 3 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 (1 etapă), celelalte 2 etape se datorează adsorbției și transferului de la mezopori în micropori.

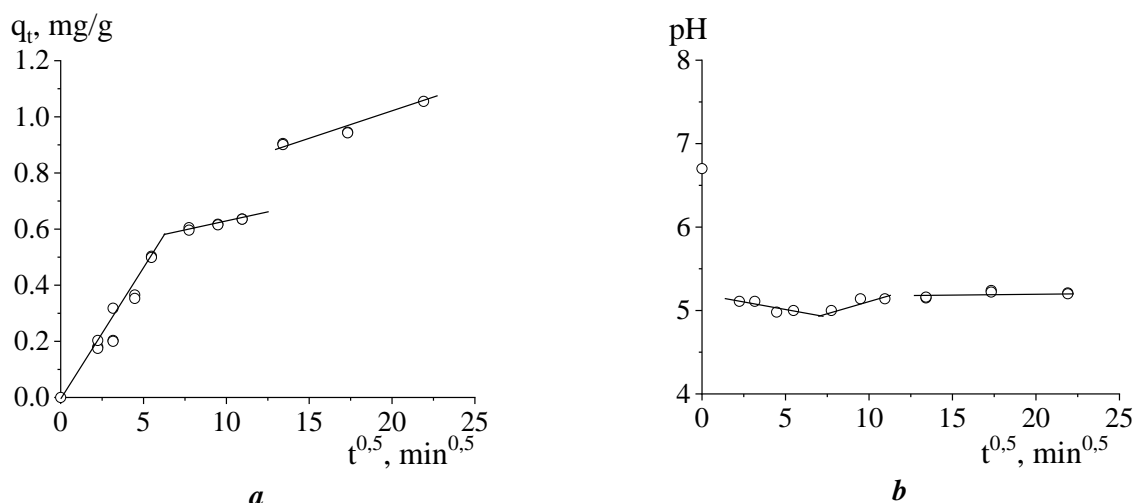


Fig. 4.1. Modelul cinetic de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris) pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, $t = 303K$. Dependența adsorbției ionilor de nitrit (a), valoarea pH-ului soluțiilor la echilibru (b) în funcție de rădăcina pătrată a timpului de contactare

Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunii activi CAN și CAN-Cl, au fost determinate în funcție de temperatură, pH și prezența electroliților de suport. Pentru descrierea datelor experimentale au fost aplicate modelele teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich, ceea ce a permis calcularea parametrilor de sorbție (Tabelul 4.2 și

Figura 4.3). 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 (modelul Dubinin-Radushkevich) demonstrează că procesul este condus de adsorbția chimică (Tabelele 4.2-4.4 și Figurile 4.2-4.3).

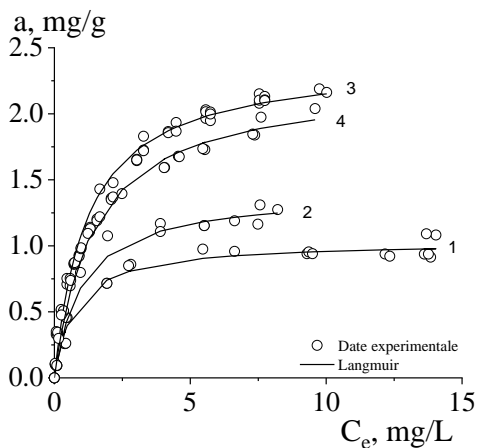


Fig. 4.2. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, obținute la diferite temperaturi: (1) 283K; (2) 288K, (3) 298K și (4) 313K

Tabelul 4.2. 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				
<i>Langmuir</i>	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
<i>Freundlich</i>	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
<i>Temkin-Pyzhev</i>	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
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	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

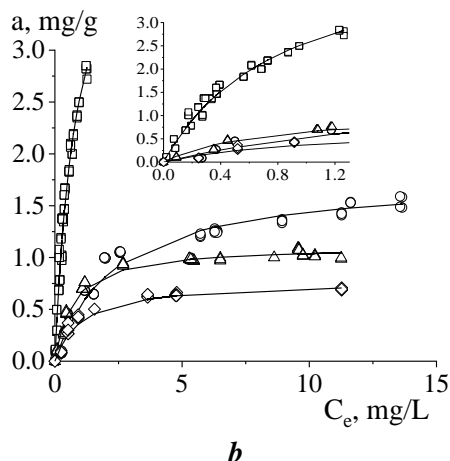
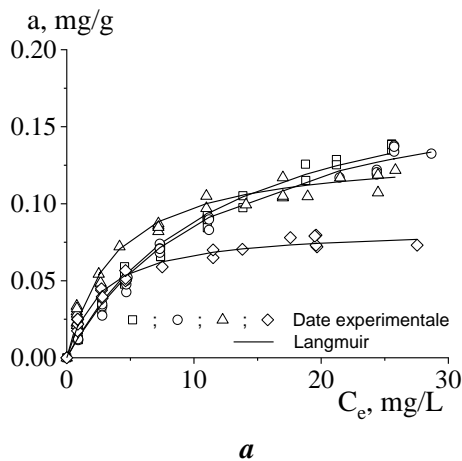


Fig. 4.3. Izotermele de adsorbție a ionilor de nitrit pe cărbunele activ (a) CAN și (b) CAN-Cl la diferite valori ale pH-ului: 3 (□); 5 (○); 7 (Δ) și 10 (◇)

Tabelul 4.3. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN, la diferite valori inițiale ale 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

Tabelul 4.4. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de nitrit pe cărbunele activ CAN-Cl, la diferite valori inițiale ale pH-ului

Modelul izotermei	pH Parametrii	3	5	7	10
		<i>Langmuir</i>	K_L (L/mg)	1,192	0,430
	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
<i>Freundlich</i>	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
<i>Temkin-Puzhev</i>	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
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	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

Pozițiile de pe suprafața cărbunelui activ în care s-a produs adsorbția pot fi clasificate în: (i) suprafața hidrofobă care constituie straturile de grafen; și (ii) grupele funcționale oxigenate ce sunt hidrofile. Acest fapt oferă două posibilități de adsorbție a ionilor de nitrit: adsorbția prin interacțiunea dintre orbitalii π ai straturilor de grafen și anioni, sau mecanismul de schimb ionic care implică grupările funcționale oxigenate. 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 [25]. Rezultatele relevă că modificarea cu ioni de clor duce la mărirea capacității de adsorbție a ionilor de nitrit de cca. 50 ori [21].

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 (un avantaj este și conținutul mic de cenușă) *se recomandă* utilizarea acestuia 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).

Prezența *electroliților de suport* în procesul de adsorbție a ionilor pe adsorbantii carbonici deseori are o influență semnificativă [25]. Conform rezultatelor obținute, prezența electroliților de suport NaCl și NaClO₄ în procesul de adsorbție a ionilor de nitrit pe adsorbantii carbonici studiați (CAN și CAN-Cl) micșorează valoarea adsorbției. Se pare că cărbunii activi au o afinitate mai mare pentru ionii de clorură și perclorat decât pentru ionii de nitrit [25]. În cazul adsorbției ionilor de nitrit pe adsorbantul carbonic modificat cu ioni de clor CAN-Cl, valoarea adsorbției (a, mg/g) se micșorează de cca. 10 ori în prezența electrolitului de suport NaCl și de cca. 60 ori în prezența electrolitului de suport NaClO₄, în comparație cu valoarea adsorbției în absența electrolitului.

Parametrii termodinamici (ΔG° , ΔH° și ΔS°) au fost determinați din constantele modelului teoretic Langmuir. 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, iar procesul de adsorbție este spontan. Valoarea pozitivă a entropiei (ΔS°) indică faptul că pe adsorbant apar careva modificări structurale, iar eterogenitatea suprafeței crește în timpul procesului de adsorbție. Acest proces este caracteristic pentru cărbunele activ CAN-Cl, un motiv ar fi că moleculele de apă sunt eliberate ca urmare a schimbului între ionii de nitrit și grupele funcționale de pe suprafața cărbunelui.

Tabelul 4.5. Constantele termodinamice calculate pentru cărbunele activ CAN

<i>T, K</i>	$\Delta G^\circ, J/mol$	$\Delta H^\circ, kJ/mol$	$\Delta S^\circ, J/(mol \cdot K)$
283	969,3635	-0,0143	-3,4375
288	993,4261		
298	1024,364		
313	1079,364		

Tabelul 4.6. Constantele termodinamice calculate pentru cărbunele activ CAN-Cl

<i>T, K</i>	$\Delta G^\circ, J/mol$	$\Delta H^\circ, kJ/mol$	$\Delta S^\circ, J/(mol \cdot K)$
283	-14561,6	0,1477	51,6372
288	-14923,0		
298	-15387,8		
313	-16213,9		

Testarea catalizatorilor cu oxizi de cupru și mangan pe suport de cărbune activ pentru eliminarea (adsorbție/oxidare) ionilor de nitrit din apă evidențiază mostrele modificate cu oxizi de cupru din seria E și mostrele modificate cu oxizi de mangan din seria C [21]. Totodată, capacitatea de eliminare a ionilor de nitrit din apă în prezența catalizatorilor modificați cu oxizi de cupru (E-Cu-Na₂CO₃, C-1-Cu-Na₂CO₃) atinge cca. 90%, și este în concordanță cu activitatea redox a catalizatorilor evaluată prin metoda chemiluminiscentei [21].

Testarea cărbunilor activi autohtoni (SRL Ecosorbent, RM) obținuți din coji de nuci și lemn de măr (CA-N și CA-M), modificați prin oxidare cu acid azotic (CA-Mox) și amestec de acid azotic/uree (CA-Mox-u și CA-Nox-u) pentru eliminarea ionilor de nitrit s-a realizat folosind apă naturală (izvorul Valea Morilor, or. Chișinău). Rezultatele cercetărilor demonstrează necesitatea utilizării cărbunilor activi oxidați în procesul de eliminare a ionilor de nitrit din apă în condiții oxice. Eficiența cărbunilor activi scade în ordinea: CA-Mox>CA-Mox-u~CA-Nox-u>CA-M~CA-N [17].

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

Procesul de adsorbție a ionilor de metale toxice (Co, Sr, Cd, Pb, Hg, Cs) pe cărbuni activi (CA-M, CA-N, CA-Mox, CA-Mox-u, CA-Nox-u) a fost studiat în funcție de valoarea pH-ului, concentrație și temperatură. În soluții a fost înregistrată valoarea pH-ului și a conductivității. 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 Co, Pb, Cd și Sr [4].

Cinetica procesului de adsorbție a ionilor de metale. Pentru studiul aprofundat al procesului de adsorbție a ionilor de metale pe cărbunii activi au fost selectate sărurile (Co(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂). Pentru descrierea procesului de adsorbție au fost aplicate modelele cinetice: modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul cinetic de ordinul pseudo-doi și difuzia intraparticulă (modelul Weber-Morris). Adsorbția ionilor de cobalt și stronțiu pe cărbunii activi inițiali și oxidați este foarte bine descrisă de modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Tabelele 4.7 și 4.8) [26, 27]. Aplicabilitatea modelului cinetic de ordinul pseudo-doi sugerează că adsorbția ionilor de cobalt și stronțiu pe cărbunii activi inițiali și oxidați se bazează pe chemosorbție, implicând un schimb de electroni între adsorbat și adsorbant unde ionii de cobalt și stronțiu sunt atașați la suprafață prin legătură chimică.

Tabelul 4.7. Parametrii cinetici și valorile q_e a procesului de adsorbție a ionilor cobalt ($C_0= 2$ mmol/L) pe cărbunii activi oxidați. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Ho și McKay)

Mostra	$q_e(exp), mmol/g$	$K_2, g/mmol \cdot min$	$q_e(cal), mmol/g$	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

Tabelul 4.8. Parametrii cinetici și valorile q_e a procesului de adsorbție a ionilor stronțiu ($C_0= 1$ mmol/L) pe cărbunii activi. Modelul cinetic de ordinul pseudo-doi (Ho și McKay)

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

Predicția etapei limitatoare de viteză este un factor ce trebuie luat în considerare în procesul de adsorbție. Dependența adsorbției ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) în funcție de rădăcina pătrată a timpului, conform modelului Weber-Morris, pe cărbunii activi oxidați este multiliniară conține trei

etape, primele două etape a difuziei intraparticulă sugerează că procesul de adsorbție decurge prin faza de adsorbție pe suprafața particulei de cărbune activ și difuzia intraparticulă sau în pori. Cea de a treia etapă este etapa de stabilire a echilibrului de adsorbție (Figura 4.4).

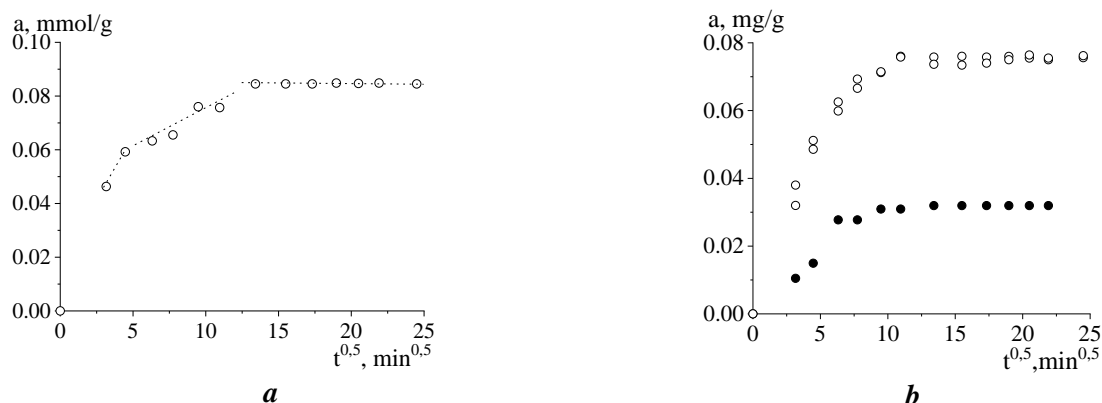


Fig. 4.4. Modelul cinetic de difuzie intraparticulă (modelul Weber-Morris) pentru adsorbția ionilor de cobalt pe cărbunele activ oxidat CA-Mox (a) și pentru adsorbția ionilor de stronțiu pe cărbunii activi CA-M (●) și CA-Mox (○) (b)

Izotermele de adsorbție a ionilor de metale pe cărbuni activi. 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 4.5, Tabelul 4.9).

Factorul de separare (R_L) calculat cu ajutorul constantei Langmuir, demonstrează că procesul de adsorbție a ionilor de stronțiu(II) și cobalt (II) pe cărbunii activi oxidați este favorabil. Faptul că procesele de adsorbție sunt favorabile, este confirmat de parametrul empiric $1/n$ calculat pentru modelul teoretic Freundlich (valorile $1/n$ sunt cuprinse între 0 și 1). Energia liberă calculată din modelul Dubinin-Radushkevich, identifică că are loc o sorbție chimică în sistemul modelat.

Tabelul 4.9. Constantele izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin-Pyzhev și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția ionilor de cobalt pe cărbunii activi oxidați

Modelul izotermei	Parametrii	CA-Mox	CA-Mox-u	CA-Nox-u
Langmuir	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		$6,1 \times 10^{-6} \div 1,6 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5} \div 1,6 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-6} \div 0,00022$
Freundlich	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
Temkin-Pyzhev	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
Dubinin-Radushkevich	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

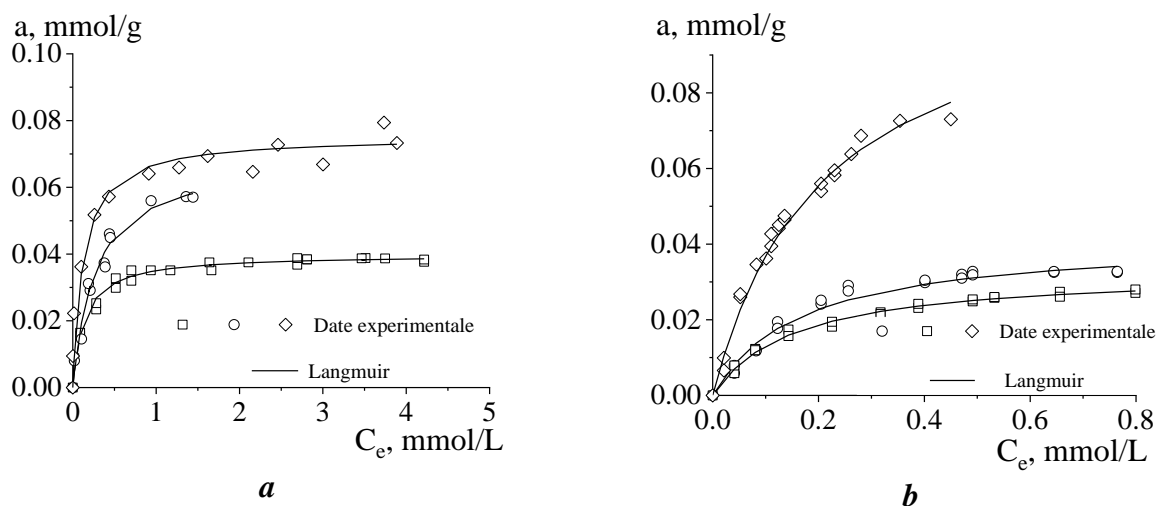


Fig. 4.5. Izotermele de adsorbție a ionilor de cobalt (a) și a ionilor de stronțiu (b) pe cărbunii activi oxidați: (◇) CA-Mox, (○) CAMox-u și (□) CA-Nox-u. Raport solid:lichid - 1:100, pH 4

Conform datelor din literatură, raza ionilor hidratați de cobalt(II) și stronțiu(II) este foarte apropiată ca valoare 0,412 nm și 0,423 nm; 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) ar avea o afinitate mai mare față de suprafața cărbunelui activ. În condițiile experimentelor din lucrarea dată, capacitatea de adsorbție pentru ionii de cobalt(II) este comparabilă cu cea pentru ionii de stronțiu(II).

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

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. 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. Pentru mostrele de cărbuni activi folosiți în adsorbția ionilor de Co(II) și Sr(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).

Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) din soluție în prezența cărbunilor activi este prezentată în Figura 4.6. Trebuie de remarcat, că valoarea pH-ului și a conductivității electrice în soluțiile finale era diferită față de cele 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 $\mu S cm^{-1}$), iar pH-ul la echilibru varia în trepte. După cum se vede din Figurile 4.6-4.7 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: 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.

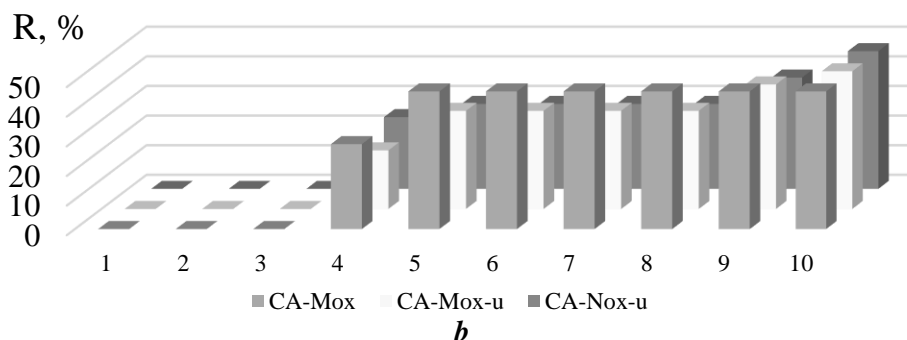
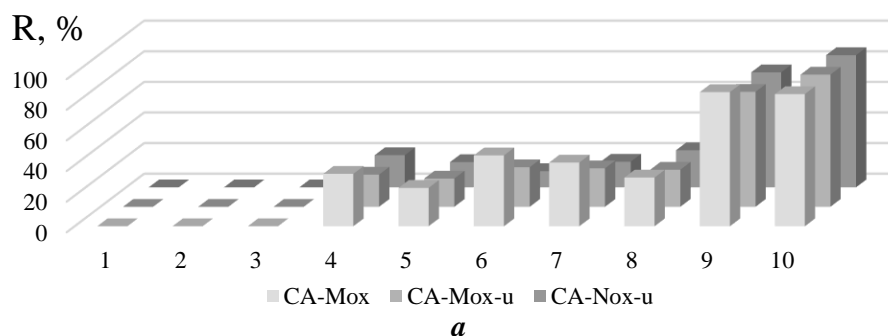


Fig. 4.6. Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) din soluție în prezența cărbunilor activi oxidați.
Rata (R, %) de eliminare a ionilor de cobalt(II) (a) și a ionilor de stronțiu(II) (b) din soluție

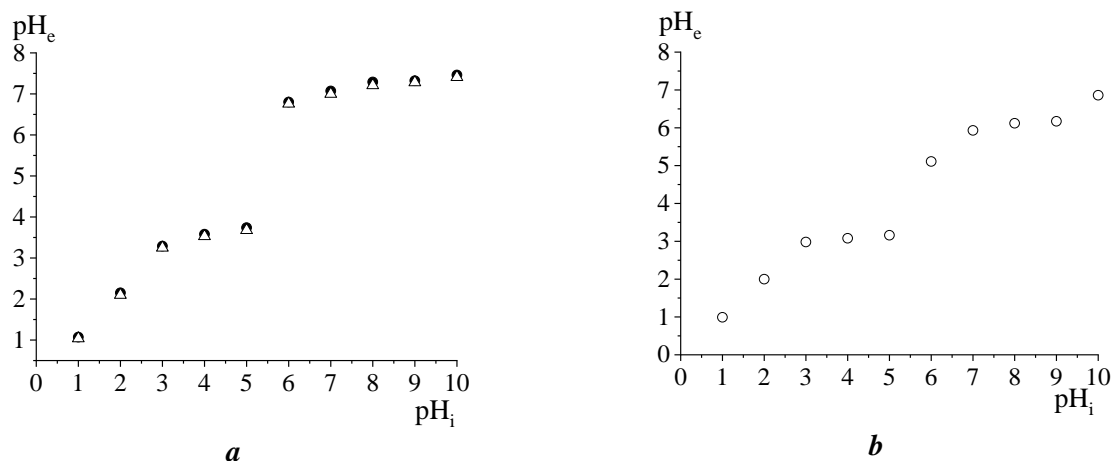


Fig. 4.7. Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de cobalt(II) din soluție în prezența cărbunilor activi oxidați:
(a) și (b) variația pH-ului în soluțiile la echilibru Δ CA-Nox-u, \bullet CA-Mox-u, \circ CA-Mox

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. 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. 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 4.7). Pe diagrama de eliminare a ionilor de cobalt din soluție este 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 4.6 a).

Influența pH-ului soluției asupra adsorbției ionilor de cobalt pe diferiți adsorbantți 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.

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 4.7). 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 mostrei CA-Mox, pH-ul de echilibru al soluției (Figura 4.7) 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, sunt cedați ioni de hidrogen în soluție (se micșorează pH-ul soluției) și are loc adsorbția cationilor de cobalt; (ii) $\text{pH} 6 > \text{pH}_{\text{pzs}}$ al cărbunelui activ CA-Mox; suprafața este mult mai încărcată negativ și atrage ionii de cobalt încărcăți pozitiv. Din Figura 4.7, 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 pereche 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 în mod singular sau în complex.

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. 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. 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 negative $-COO^-$.

În cazul adsorbției ionilor de stronțiu(II) 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 $pH < 3$ 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 4.6 b). La valori mai mari a 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 în soluțiile inițiale, 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. Valoarea conductivității soluțiilor la echilibru pentru toți cărbunii are o tendință de descreștere. În soluții apoase stronțiul poate fi sub formă de ioni nehidrolizați Sr^{2+} și specii $SrOH^+$ pe un interval mare de pH, dar $SrOH^+$ este forma majoritară la $pH > 12,8$. 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 activi.

Mecanismele propuse pentru adsorbția speciilor pe cărbunii activi

Prin coroborarea rezultatelor obținute în lucrare de caracterizare a chimiei suprafeței adsorbantilor 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***, 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) sunt puternic influențate de valoarea pH-ului soluției, în domeniul acid protonii (H^+) sunt concentrați pe pozițiile C_π și structura grafică a cărbunelui activ încărcată pozitiv atrage ionii de nitrit.

- ***Cărbuni activi modificați***. Adsorbția are loc 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.

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

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

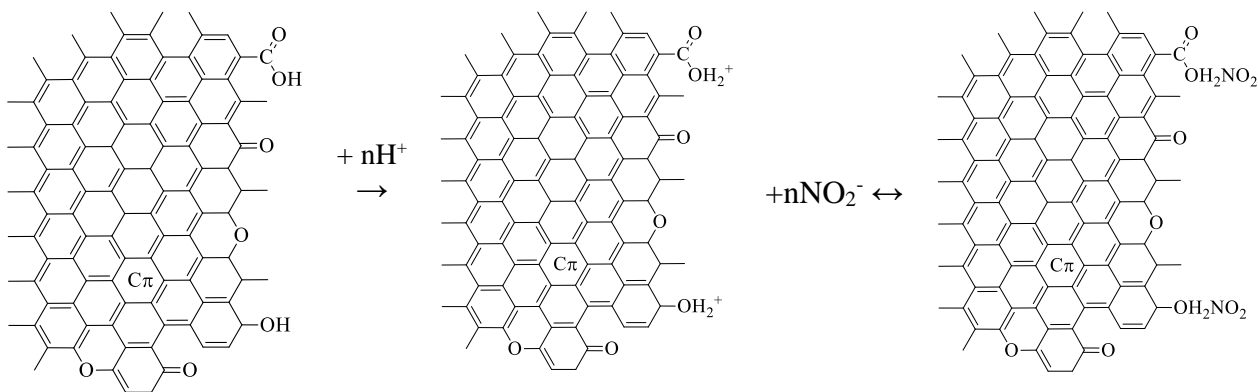


Fig. 4.8. Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de nitrit pe suprafața cărbunelui activ modificat. (1) – protonarea grupelor funcționale de pe suprafața cărbunelui activ; (2) – adsorbția ionilor de nitrit prin interacțiuni electrostatice.

- **Pe intervalul de $pH < pH_{pzs}$ a cărbunilor activi.** În general, 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.

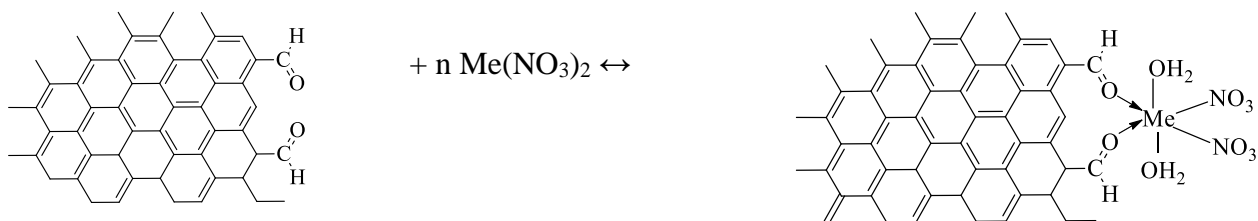


Fig. 4.9. Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de metal pe cărbuni activi prin complexare

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. Pozițiile cu densitate electronică C_{π} ar putea corespunde grupelor bazice determinate prin metoda Boehm (structuri cromene, cetone și pirone).

- **Pe intervalul de $pH 3 \div 5$. Cărbuni activi oxidați**

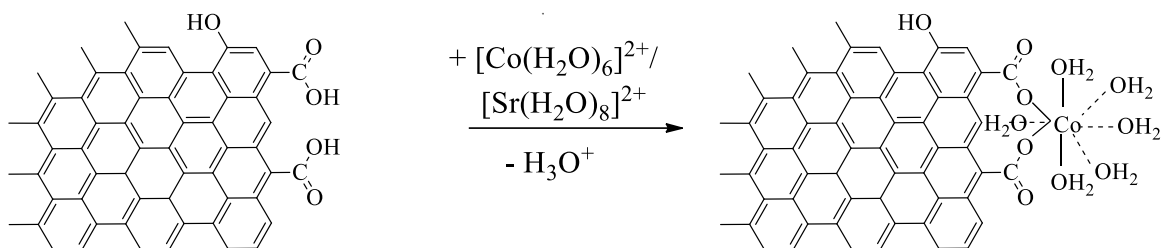


Fig. 4.10. Prezentarea schematică a adsorbției ionilor de metal pe cărbuni activi oxidați prin schimb ionic și formarea complexelor metal-ligand pe suprafață

- **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⁺.

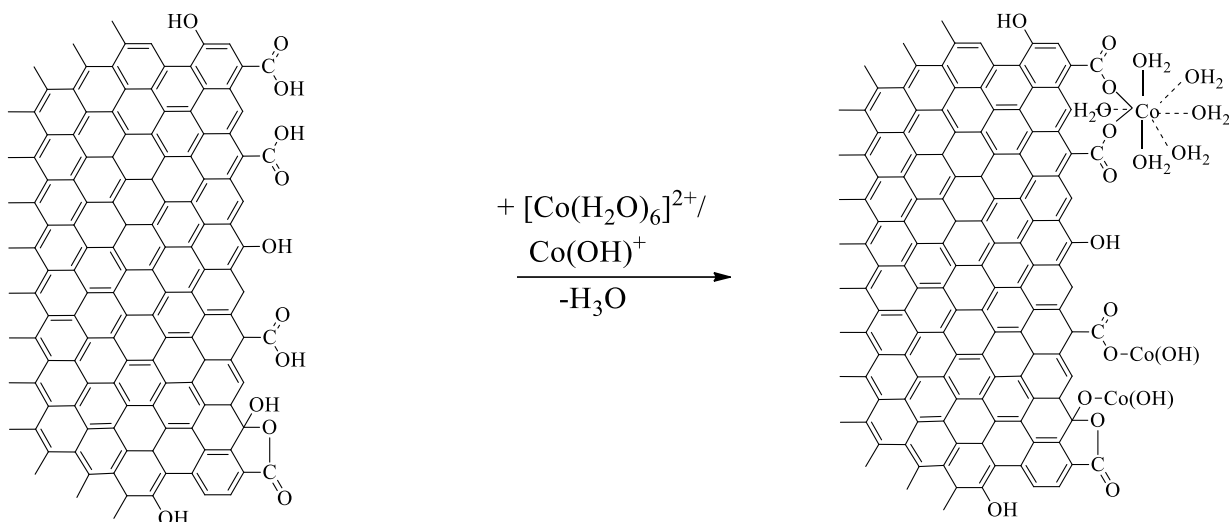


Fig. 4.11. Prezentarea schematică a adsorbției speciilor ionilor de Co(II) pe suprafața cărbunelui activ oxidat prin schimb ionic și complexare

- **Pe intervalul de pH > 7.** Cărbunii 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 Co(OH)₂↓ și Sr(OH)₂↓. De asemenea, și creșterea ratei de eliminare a ionilor de Co(II) și Sr(II) 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 estimativ al 1 kg de cărbune activ modificat cu ioni de clor CAN-Cl este de **601,31 lei**. La calculare s-a ținut cont de materia primă (455,28 lei), energia electrică (9,45 lei) și alte cheltuieli (136,58 lei). Analize comparative relevă că prețul de cost a 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.

Prețul de cost estimativ al 1 kg de cărbune activ oxidat cu amestec de acid azotic/uree (mostrele CA-Nox-u/CA-Mox-u) este de **685,66 lei**. Totodată, conform metodologiei, amestecul de oxidare (acid azotic/uree) poate fi reutilizat pentru oxidarea unei alte tranșe de cărbune activ. Prețul de cost estimativ al 1 kg de cărbune activ oxidat cu acid azotic CA-Mox este de **2138,65 lei**.

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).

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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, fenolie, 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 curbilor 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 (mostra CAN-Cl) de a adsorbi ioni de nitrit la valori mici a pH-ului (un avantaj este și conținutul mic de cenușă) 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 $t=95^{\circ}C$). Avantajul acestei metode este că nu se formează acizi humici și fulvici, astfel procedeul 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 adsorbantilor carbonici se recomandă folosirea metodei cation-radical ABTS, adaptată pentru sisteme eterogene.

BIBLIOGRAFIE *inclusiv* LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI (*selectiv*)

1. 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>.
2. **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.
3. **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. 272-276 p. ISBN 978-9975-88-007-7.
4. 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.
5. **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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. NASTAS, R., IVANETS, A., POSTOLACHI, L., VARANETS, Y., AZAROVA, T., **GINSARI, I.**, GOREACIOC, 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.
10. LUPAȘCU, T. *Cărbuni activi din materii prime vegetale*. Chișinău: Știința, 2004. 224 p. ISBN 9975-67-418-6.
11. **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, p. 120-125. ISBN 978-9975-108-15-7.
12. SEPELI, D., GOREACIOC, 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.
13. 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.

14. 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>.
15. 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.
16. GINSARI, I., NASTAS, R. Carbonaceous adsorbents for removal of pollutants from water. In: *the 6th International Conference Ecological & Environmental Chemistry*, March 2-3, 2017, Chisinau, Republic of Moldova, p. 218. ISBN 978-9975-51-810-9.
17. 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. 1857-064X.
18. 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.
19. GINSARI, I., NASTAS, R. Spectrophotometric evaluation of antioxidant activity of active carbons by ABTS⁺ method. In: *New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological system, technique and environmental protection*, June 28-29, 2018, Timisoara, Romania, p. 56.
20. 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.
21. NASTAS, R., GINSARI, I., GOREACIOC, 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.
22. NASTAS R., GINSARI I., GOREACIOC 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.
23. 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>.
24. 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.
25. 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.
26. DUCA, Gh., CIOBANU, M., LUPASCU, 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.
27. 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).

Rezultatele prezentate în teză au fost obținute în cadrul proiectelor: (i) bursă cu proiect de cercetare FMS (2018), (ii) proiect național: CSSDT/15.817.02.16A (2015-2019), (iii) proiect bilateral: AȘM-FRCFB/15.820.18.02.04/B (2015-2016) și (iv) proiect internațional: H2020-MSCA-RISE-2016/734641 (NANOMED, 2018-2020).

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 electronică de baleiaj cuplat cu un analizator de elemente (SEM-EDX));●evaluarea chimiei suprafeței (titrări electrometrice, pH_{pzs} , spectroscopia FTIR);●evaluarea proprietăților redox (metoda chemiluminiscenței, 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, $pH_{тнз}$, 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 ($pH_{тнз}$) 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.

GÎNSARI IRINA

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

144.01 – CHIMIE FIZICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 13.08.2021

Hârtie ofset. Tipar digital.

Coli de tipar: 1,0

Formatul hârtiei 60×84 1/16

Tiraj 50 ex.

Comanda nr. 10232

Tipografia MS Logo,
str. Columna 135, Chișinău