

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
Școala Doctorală Ingineria Sistemelor Biotehnice
Domeniul Ingineria Mediului



REZUMAT

TEZA DE DOCTORAT

VALORIFICAREA DEȘEURILOR VEGETALE ÎN PROCESE DE REȚINERE A
METALELOR GRELE DIN APE
VEGETABLE WASTES RECOVERY FOR HEAVY METALS REMOVAL PROCESSES
FROM WATERS

Autor:
Mihai NEGROIU

Coordonatori științifici:
Prof.dr.habil.chim. Ecaterina MATEI
Prof.dr.ing. Cristian PREDESCU

REZUMAT TEZA DE DOCTORAT

**VALORIFICAREA DEȘEURILOR VEGETALE ÎN PROCESSE DE REȚINERE A
METALELOR GRELE DIN APE**

**Autor:
Mihai NEGROIU**

Coordonatori științifici:
Prof.dr.habil.chim. Ecaterina MATEI
Prof.dr.ing. Cristian PREDESCU

*București
2021*

CUPRINS

| | |
|--|-------------------------------------|
| CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL VALORIFICĂRII DEȘEURILOR VEGETALE..... | 1 |
| 1.1 Considerații generale..... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.2 Valorificarea deșeurilor în contextul economiei circulare | Error! Bookmark not defined. |
| 1.3 Managementul deșeurilor alimentare. Abordări convenționale și emergente | Error! Bookmark not defined. |
| 1.4 Utilizarea cărbunelui activ comercial în procese de decontaminare a apelor uzate | Error! Bookmark not defined. |
| 1.4.1 Procese fizico-chimice aplicate epurării apelor uzate..... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.4.2 Adsorbția contaminanților din ape uzate utilizând cărbune activ | Error! Bookmark not defined. |
| 1.4.3 Adsorbția poluanților organici | Error! Bookmark not defined. |
| 1.4.4 Adsorbția de metale grele | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5 Tipuri de deșeuri vegetale cu rol de adsorbanți "low-cost" în epurarea apelor uzate | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5.1 Caracteristici generale specifice deșeurilor vegetale provenite din deșeuri agricole și menajere..... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5.2 Performanțe privind adsorbția de contaminanți din ape pentru deșeuri de tip tulpini | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5.3 Performanțe privind adsorbția poluanților din ape utilizând deșeuri de paie și tărâțe.... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5.4 Performanțe privind adsorbția de contaminanți din ape utilizând deșeuri de tip coji..... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5.5 Performanțe privind adsorbția de contaminanți din ape utilizând deșeuri de tip "Bagasse" | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5.6 Performanțe privind adsorbția de contaminanți din ape pentru deșeuri de tip biocărbune - "Biochar" | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5.7 Performanțe privind adsorbția poluanților utilizând deșeuri forestiere și din lemn | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5.8 Performanțe privind adsorbția de contaminanți din ape utilizând deșeuri de tip frunze . | Error! Bookmark not defined. |
| 1.5.9 Performanțe privind adsorbția de contaminanți din ape utilizând deșeuri de tip fibre | Error! Bookmark not defined. |
| 1.6 Metode de activare a cărbunelui obținut din deșeuri vegetale | Error! Bookmark not defined. |
| 1.6.1 Activarea fizică | Error! Bookmark not defined. |
| 1.6.2 Activarea chimică | Error! Bookmark not defined. |
| 1.6.3 Efectul agenților de activare | Error! Bookmark not defined. |

| | | |
|--|--|-------------------------------------|
| 1.6.4 | Clasificarea mărimii porilor de cărbune activ..... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.6.5 | Studii cinetice | Error! Bookmark not defined. |
| 1.7 | Morfologia și caracteristicile deșeurilor agricole pe bază de biomasă ... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.7.1 | Morfologia în funcție de tipurile de agenți de activare..... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.7.2 | Morfologia în funcție de concentrația agenților de activare chimică ... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.8 | Aplicații ale cărbunelui activat din biomasă..... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.9 | Performanțe privind utilizarea deșeurilor din banane ca adsorbanți utilizați în reținerea poluanților | Error! Bookmark not defined. |
| 1.9.1 | Date generale | Error! Bookmark not defined. |
| 1.9.2 | Adsorbanti derivați din deșeuri de coji de banane pentru reținerea de metale grele | Error! Bookmark not defined. |
| 1.9.3 | Utilizarea adsorbantilor derivați din deșeurile de banane pentru reținerea coloranților . | Error! Bookmark not defined. |
| 1.9.4 | Utilizarea adsorbantilor derivați din deșeuri de banane pentru reținere poluanți anorganici solubili în apă..... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.9.5 | Utilizarea adsorbantilor derivați din deșeurile de banane pentru reținerea elementelor radioactive..... | Error! Bookmark not defined. |
| 1.9.6 | Utilizarea adsorbantilor derivați din deșeurile de banane pentru reținerea pesticidelor . | Error! Bookmark not defined. |
| 1.9.7 | Utilizarea adsorbantilor derivați din deșeurile de banane pentru reținerea poluanților organici | Error! Bookmark not defined. |
| 1.10 | Concluzii..... | Error! Bookmark not defined. |
| CAPITOLUL 2. OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII..... | | |
| 2.1 | Obiectivele tezei de doctorat..... | Error! Bookmark not defined. |
| 2.2 | Metodologia de cercetare | Error! Bookmark not defined. |
| 2.3 | Metode de analiză și echipamente utilizate..... | 8 |
| 2.4 | Caracterizări morfologice, structurale și de suprafață | Error! Bookmark not defined. |
| 2.5 | Modele cinetice și izoterme de adsorbție utilizate în procesul de reținere a unor specii ionice metalice din soluții apoase sintetice | Error! Bookmark not defined. |
| CAPITOLUL 3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA ȘI STABILIREA PERFORMANTELOR UNOR ECO-MATERIALE CU VALOARE ADĂUGATĂ OBTINUTE DIN DEȘEURI DE COJI DE BANANĂ | | |
| 3.1 | Modalități de valorificare a deșeurilor de tip coji de banană..... | Error! Bookmark not defined. |
| 3.2 | Obținerea și caracterizarea materialelor rezultate din tratarea termică a deșeurilor de tip coji de banane | Error! Bookmark not defined. |
| 3.2.1 | Obținere cărbune activ din coji de banane (CB) vid..... | 11 |
| 3.2.2 | Obținere cenușă din coji de banane (CB) | 12 |

| | | |
|--|--|--|
| 3.2.3 | Identificarea grupărilor funcționale caracteristice probelor de tip CBvid și CB | Error! Bookmark not defined. |
| 3.2.4 | Stabilirea dimensiunilor și stabilității particulelor din probele de tip CB și CB vid | 14 |
| 3.2.5 | Caracterizarea morfologică, structurală și dimensională a materialelor obținute din deșeuri de coji de banane..... | 14 |
| 3.3 | <i>Stabilirea performanțelor privind capacitatea de reținere a unor ioni metalici utilizând cărbunele (CB vid) și cenușa (CB) obținuți din coji de banane.....</i> | 14 |
| 3.3.1 | Rezultate experimentale privind eliminarea ionilor metalici din soluție apoasă utilizând cărbune activat de tip CB vid..... | 14 |
| 3.3.2 | Rezultate experimentale privind eliminarea ionilor metalici din soluție apoasă utilizând cenușă de tip CB | 15 |
| 3.4 | <i>Integrarea cărbunelui activat (CB vid) și cenușii (CB) în matrici biopolimerice de tip chitosan (CS) și evaluarea calitativă a performanțelor în reținere de ioni metalici din soluții apoase.....</i> | <i>Error! Bookmark not defined.</i> |
| 3.4.1 | Nanostructuri de tip CS-CBvid și CS-CB..... | Error! Bookmark not defined. |
| 3.4.2 | Stabilirea performanțelor privind capacitatea de reținere a unor ioni metalici..... | Error! Bookmark not defined. |
| 3.5 | <i>Integrarea cărbunelui activ în matrici biopolimerice de tip alginat și evaluarea calitativă a performanțelor în reținere de ioni metalici din soluții apoase</i> | <i>Error! Bookmark not defined.</i> |
| 3.5.1 | Microsfere de tip Alg-CBvid | Error! Bookmark not defined. |
| 3.5.2 | Stabilirea performanțelor privind capacitatea de reținere a ionilor metalici pe structuri de tip Alg, Alg-CB vid și Alg-CB | Error! Bookmark not defined. |
| 3.6 | <i>Concluzii.....</i> | <i>Error! Bookmark not defined.</i> |
| CAPITOLUL 4. STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND STABILIREA MECANISMELOR DE REȚINERE A IONILOR COMPETITIVI UTILIZÂND CA MATERIALE ADSORBANTE DEȘEURI TRATATE TERMIC DIN COJI DE BANANE..... | | |
| 4.1 | <i>Considerații generale.....</i> | <i>Error! Bookmark not defined.</i> |
| 4.2 | <i>Teste de adsorbție comparative privind eficiența reținerii Pb și Cu din soluții sintetice utilizând sistemele adsorbante CB, Cbvid, Alg-CB și Alg-CBvid.....</i> | 21 |
| 4.2.1 | Stabilirea parametrilor de lucru în vederea evaluării eficiențelor materialelor studiate. Error! Bookmark not defined. | |
| 4.2.2 | Aspecte cinetice privind mecanismul de reținere a speciilor de tip Cu și Pb pe materiale de tip CBvid și Alg-CBvid | 21 |
| 4.2.3 | Aspecte cinetice privind mecanismul de reținere a speciilor de tip Cu și Pb pe materiale de tip CB și Alg-CB..... | 22 |
| 4.2.4 | Izoterme de echilibru utilizate pentru evaluarea procesului de reținere a Pb și Cu pe materialele CBvid, CB, Alg-CBvid și Alg-CB..... | 23 |
| 4.3 | <i>Studii privind regenerarea adsorbantilor CB, CBvid, Alg-CB, Alg-CBvid</i> | 25 |
| 4.4 | <i>Concluzii.....</i> | 26 |

| | |
|--|-------------------------------------|
| CAPITOLUL 5. CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR..... | 26 |
| 5.1 Concluzii finale..... | <i>Error! Bookmark not defined.</i> |
| 5.2 Contributii originale | 27 |
| 5.3 Perspective de viitor..... | 28 |
| Bibliografie | 29 |
| Diseminarea rezultatelor | Error! Bookmark not defined. |

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL VALORIFICĂRII DEȘEURILOR VEGETALE

În trecut, apariția deșeurilor odată cu producția și consumul de bunuri era considerată o acțiune normală și necesară. Astăzi, există un interes crescut pentru economia circulară, zero deșeuri, ciclul închis, eficiența resurselor, evitarea generării de deșeuri, reutilizarea și reciclarea acestora, toți acești termeni fiind atribuiți unei atitudini responsabile privind resursele, materialele, produsele și mediul [1,2]. Totuși, este necesară o abordare holistică pentru a asigura evitarea generării de deșeuri, iar în acest sens se pune accent pe reutilizarea și reciclarea materialelor în fiecare etapă a ciclului de viață a acestora, dar și în ceea ce privește materialele și energia utilizate pentru ca prin proiectarea produsului să se protejeze mediul indiferent de etapa de reciclare în care se află, până la sfârșitul ciclului de viață [3].

În mod uzual, managementul deșeurilor la nivelul Uniunii Europene poate fi descris utilizând termenii ”colectare și depozitare”, prin colectarea fluxurilor de deșeuri municipale și comerciale și incinerarea sau depozitarea acestora în câmp. Economia europeană este în principal liniară, neluând în calcul impactul asupra mediului și asupra sănătății umane, având la bază utilizarea inefficientă a resurselor și dependența crescută față de resursele din afara Europei. Spre deosebire de economia circulară, modalitățile curente de producție și consum sunt depășite și pot fi definite folosind un principiu liniar. Există deja metode alternative pentru economia liniară clasică pentru a reduce consumul de resurse și / sau pentru a crește eficiența acestora. Acestea sunt cunoscute sub numele de „3 R”: Reducere (cererea și / sau consumul de resurse, materiale și produse), Reutilizare și Reciclare (reîntoarcerea materialelor la un alt ciclu de viață). Toate aceste abordări susțin conceptul de economie circulară care, în ansamblul său, poate fi considerată o alternativă fundamentală la modelul economic liniar [6]. Proiectarea unui produs circular va necesita informații și date din sectorul managementului de deșeuri privind modul în care produsele sau componentele pot fi refabricate, eliminate și reciclate, conform Figurii 1.

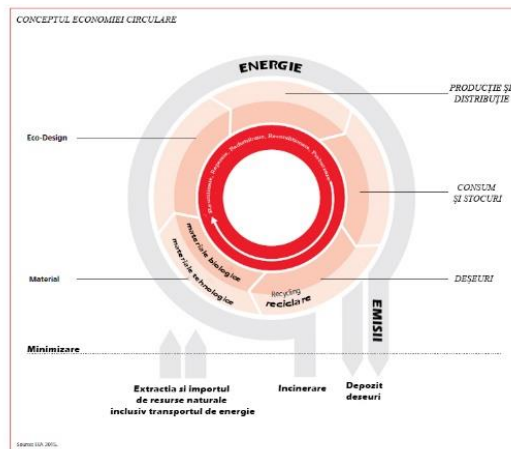


Figura 1 Conceptul economiei circulare

Conform rapoartelor EUROSTAT din 2018, cantitatea totală de deșeuri generate în cele 27 state membre ale UE (EU-27), din toate activitățile economice și menajere, însumează un total de 2317 milioane tone. Figura 2 ilustrează această clasificare în anul 2018, în funcție de activități [7]. În UE-27, deșeurile din construcții au reprezentat 36,0% din total în 2018 și au fost urmate de cele provenite din minerit și industria extractivă (26,2%), industria de prelucrare (10,6%), servicii de deșeuri și apă (9,9%) și gospodării (8,2%); restul de 9,1% au fost deșeuri generate de alte activități economice, în principal servicii (4,2%) și energie (3,5%).[1]

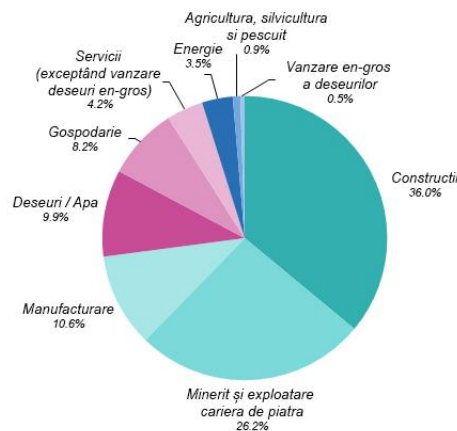


Figura 2 Clasificarea sectoarelor de generare a deșeurilor în funcție de activități

Figura 3 prezintă evoluția metodelor de tratare a deșeurilor în UE-27 și cele două categorii principale de tratare, recuperare și eliminare, în perioada 2004-2018.

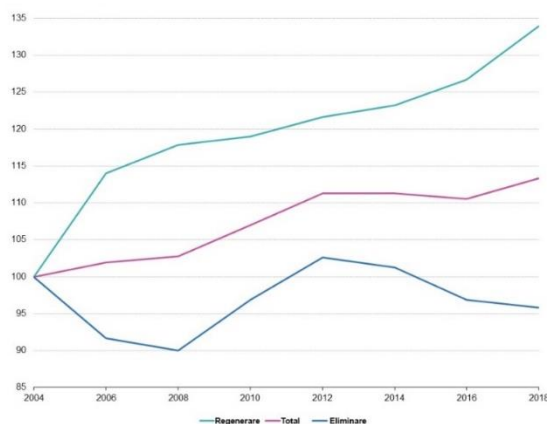


Figura 3 Metode de tratare a deșeurilor identificate în UE, în perioada 2004 – 2018

Cantitatea de deșeuri recuperate, sau reciclate, utilizate în zonele excavate în scopul recuperării pantei sau siguranței ori în scopuri tehnice în amenajarea teritoriului, sau incinerate cu recuperarea energiei, a crescut cu 33,9% de la 870 milioane tone în 2004 la 1165 milioane de tone în 2018; ca urmare, ponderea unei astfel de recuperare în tratarea totală a deșeurilor a crescut de la 45,9% în 2004 la 54,2% în 2018. Cantitatea de deșeuri supuse eliminării a scăzut de la 1027 milioane de tone în 2004 la 984 milioane de tone în 2018, ceea ce a reprezentat o scădere de 4,2%. Ponderea eliminării în tratarea totală a deșeurilor a scăzut de la 54,1% în 2004 la 45,8% în 2018.

Deșeurile alimentare sunt clasificate în 2 mari grupe: *animaliere* (lactate, cărbune, industria de procesare pește și fructe de mare etc) și *vegetale* (cu surse de diferite origin, de la cereale, tuberculi, rădăcini, la culturi oleaginoase, fructe și legume), iar caracterul perisabil al acestora, combinat cu diferiți factori externi fac dificilă valorificarea acestora.

Având în vedere ponderea pe care deșeurile alimentare o au asupra cantității totale de deșeuri generate, astăzi există în practici de management *convenționale și metode emergente de valorificare* a acestora. (Figura 4)

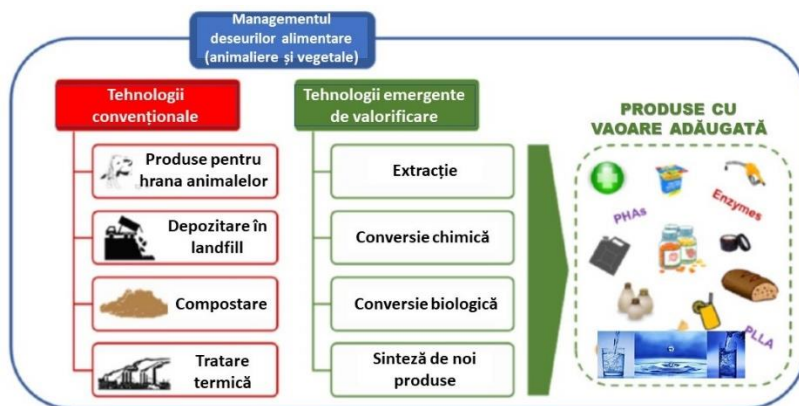


Figura 4 Strategii privind managementul deșeurilor alimentare (animaliere și vegetale)

Tehnologiile emergente de valorificare sunt preferate celor convenționale deoarece contribuie la reducerea cantității de deșeuri și în final la recuperarea componentelor utile și reintroducerea lor în lanțul alimentar sau pentru alte utilizări finale (epurări de ape, industria farmaceutică, cosmetică etc.).

Deșeul provenit din părți necomestibile ale alimentelor consumate este direct legat de anumite proprietăți fizice ale produsului, cum ar fi exemplul cojilor de banană. În acest caz s-a constatat că bananele au un procent de fracție necomestibilă de cca 34 – 37%.

Adsorbantii dezvoltați din materie vegetală, din deșeuri de fructe și legume și în general din deșeurile agricole sunt materii prime foarte populare pentru fabricarea materialelor adsorbante, datorită disponibilității și rentabilității [8]. Adsorbantii derivați din deșeurile agricole pot fi modificați folosind diferite substanțe chimice pentru a crește potențialul grupărilor funcționale, crescând astfel adsorbția și capacitatea adsorbantilor. Biomasa lignocelulozică este obținută din produsele pe bază de deșeuri agricole și ar putea fi o materie primă eficientă pentru fabricarea materialelor carbonice, cum ar fi biochar-ul (cărbunele activat din biomasă), care are o suprafață mare, volumul și distribuția porilor cel puțin comparabilă cu cărbunele activ comercial [9].

Activitățile industriale (de exemplu, minerit, vopsleuri, fabricare de mașini, acoperiri metalice și tăbăcării) și cele agricole (când se utilizează îngrășăminte și spray-uri fungicide intens) sunt principalele surse de deșeuri care conțin metale grele. Metalele grele sunt considerate a fi unul dintre cei mai periculoși contaminanți ai apei. În conformitate cu Organizația Mondială a Sănătății (OMS), printre cele mai toxice metale sunt cadmiul, cromul, cuprul, plumb, mercurul și nichelul. În general, decontaminarea apelor uzate de metale grele, utilizând bio-cărbunele "biochar" are loc prin interacțiuni fizice și chimice, cum ar fi complexarea sferei exterioare și interioare, atracția electrostatică, schimbul ionic și precipitarea la suprafață, așa cum este prezentat în Figura 5.

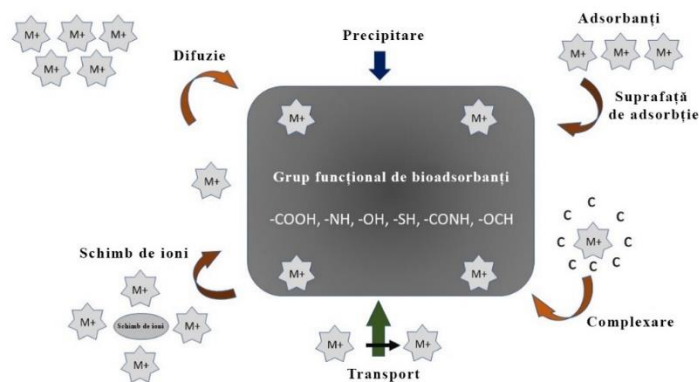


Figura 5 Reprezentarea schematică a proceselor de decontaminare utilizând bioadsorbantii

Structura internă și de suprafață a biocărbunelui cuprinde un amestec de macropori, mezopori și micropori, prin care pot fi atrase metalele grele atât la interiorul cât și la suprafața porilor. Analizele prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) au demonstrat faptul că grupările funcționale de tip -COOH și -OH sunt responsabile de adsorbție, de exemplu acestea se schimbă înainte și după adsorbție la complexarea cu Pb și Cd [8]. Legătura O-metal determină scăderea densității electronice a oxigenului din grupările funcționale (O-O), ceea ce reduce drastic energia de legare a grupărilor ce conțin oxigen (O-O), conducând la stabilitatea legăturii formate de tip O-metal. Interacțiunea metalului în procesul de legare poate fi diminuată prin energiile de vibrație ale legăturii C-C [12]. În plus, grupările funcționale care includ oxigen (O-O) eliberează H⁺ când întâlnesc ioni metalici, ceea ce conduce la o reducere a pH-ului soluției. Proprietățile de încărcare electrică a suprafeței bio-cărbunelui sunt indicatori în etapa de alegere a materiei prime utilizată în procesul de adsorbție electrostatică. Valoarea pH și potențialul redox joacă un rol crucial în adsorbția metalelor din ape uzate [13].

Procesele pentru activarea cărbunelui constau în tratament chimic și/sau fizic [4, 5, 11, 14-16]. Ambele tratamente sunt responsabile pentru a obține diferite forme și mărimi. Prin tratamentul fizic, precursorii sunt inițial carbonizați, sunt supuși unui proces de activare cu abur sau dioxid de carbon. Tratamentul chimic presupune impregnarea precursorilor cu agent de activare, urmată de un proces de încălzire în atmosferă de gaz inert [2, 11, 17-20]. Agenții de activare ar putea dizolva compoziția celulozică a precursorului și conduce la procesul de reticulare (Giraldo and Moreno-Piraján 2012).

Activarea chimică prezintă mai multe avantaje decât activarea fizică. Necesită temperaturi scăzute, produce randamente ridicate, are o suprafață specifică, implică doar o treaptă pentru dezvoltarea de micropori și reducerea conținutului de materie minerală comparativ cu activarea fizică. Cu toate acestea, există și dezavantaje privind activarea chimică, cum ar fi etapa de spălare necesară îndepărtării impurităților care provin din agenții de activare și de asemenea proprietățile corozive ale agenților [15].

Deșeurile de banane prezintă un interes la scară largă în domeniul cercetărilor privind valorificarea deșeurilor, datorită capacității de adsorbție, a disponibilității și impactului semnificativ asupra poluanților solubili în apă.

OBIECTIVELE ȘI METODOLOGIA CERCETĂRII

Obiectivul principal al tezei îl constituie *proiectarea și realizarea unor eco-materiale sustenabile* cu rol în decontaminarea poluanților din ape, utilizând ca materie primă un deșeu vegetal pe bază de coji de banane. Eco-materialele obținute prezintă proprietăți adsorbante, sunt ușor de integrat în mediu, pot fi regenerate, iar modalitatea de prelucrare, aplicând tratamente termice diferite și activare chimică, oferă posibilitatea obținerii a două tipuri de astfel de materiale: cenușă (CB) și cărbune activat (CBvid). Dimensiunile reduse ale acestor eco-materiale conduc la un posibil risc de evacuare necontrolată în mediu, motiv pentru care proiectarea acestora a inclus și o etapă de imobilizare pe suporturi biopolimerice (de tip chitosan și alginat), prietenoase mediului și eficiente în procesele de reducere a poluării apelor.

Utilizarea deșeurilor de tip coji de banane ca eco-materiale cu proprietăți adsorbante, reprezintă o modalitate de valorificare a acestora, contribuind astfel la conceptul de economie circulară și conservare a resurselor naturale.

Rezultatele acestei lucrări de cercetare au avut la bază realizarea unui studiu complex în domeniul protecției și ingineriei mediului, dar și al științei materialelor. Tematica abordată are o contribuție evidentă în domeniul valorificării deșeurilor vegetale, prin identificarea potențialului de transformare a acestora în produse cu valoare adăugată, utile în decontaminarea de metale grele a apelor uzate. Este astfel realizată protejarea ecosistemelor prin îndepărtarea unor specii de poluanți persistenți (precum metalele grele) și reducerea cantității de deșeuri depozitate.

Tematica propusă contribuie la cercetarea științifică în domeniul ingineriei mediului prin:

- *reducerea riscului poluării mediului* prin: a) reintroducerea în circuitul natural a unor deșeuri vegetale (coji de banane) sub formă de eco-materiale adsorbante și b) decontaminarea apelor uzate de metale grele cu ajutorul eco-materialelor;
- *proiectarea unui produs circular*, ca parte integrantă a economiei circulare, prin transformarea unui deșeu în produse (eco-materiale);
- *fundamentarea proceselor fizico-chimice* care favorizează îndepărtarea din ape a unor poluanți persistenți precum metalele grele;
- *elaborarea și dezvoltarea unui program complex* de valorificare, caracterizare și testare a unor eco-materiale obținute dintr-un deșeu aplicabil și în cazul unor alte tipuri de deșeuri în vederea convertirii acestora în produse.

În vederea îndeplinirii obiectivului principal al tezei de doctorat s-au avut în vedere următoarele obiective științifice și tehnice:

✓ Prezentarea conceptului de obținere a 2 eco-materiale de tip cenușă și cărbune activat, utilizând ca materie primă deșeurile din coji de banane care au fost tratate termic și activate chimic.

✓ Stabilirea și evaluarea performanțelor calitative și cantitative a celor 2 eco-materiale, pe baza caracteristicilor structurale, de suprafață și chimice, privind capacitatea de reținere a unor poluanți de tip metale grele din soluții apoase sintetice.

✓ Stabilirea și evaluarea performanțelor celor 2 eco-materiale integrate în matrici ecologice biopolimerice, utilizând chitosan și alginat, reducând astfel riscul deversării necontrolate în mediu.

✓ Demonstrarea conceptului prezentat prin elaborarea unui program complex de caracterizare morfologică, structurală, de suprafață în vederea corelării cu evaluarea performanțelor privind reținerea unor metale grele din soluțiile apoase sintetice.

✓ Validarea și confirmarea performanțelor obținute în reținerea poluanților de tip metale grele utilizând mecanisme cinetice și izoterme specifice de adsorbție, inclusiv studii de regenerare.

Metodologia de cercetare a fost dezvoltată în direcția obținerii celor 2 eco-materiale de tip cenușă și cărbune activat și a unor suporturi fixe biopolimerice care să integreze ulterior cele 2 eco-materiale, în scopul reducerii riscului de evacuare necontrolată în mediu, datorită dimensiunilor reduse. Informațiile existente în literatura de specialitate privind nivelul actual al dezvoltării în domeniu au stat la baza proiectării materialelor, caracterizării și testării acestora. S-au studiat metode de obținere și s-au analizat performanțele din punct de vedere calitativ și cantitativ, considerând aspectele tehnice cât și cele economice.

Metodologia de cercetare, planul de lucru și experimentele au fost concepute și realizate în cadrul Laboratorului de Protecția Mediului din cadrul Centrului de Cercetări și Expertizări ECOMET de la Universitatea POLITEHNICA din București.

În figura 6 este prezentată schematic metodologia de obținere a ecomaterialelor, urmată de caracterizarea și testarea/validarea acestora.

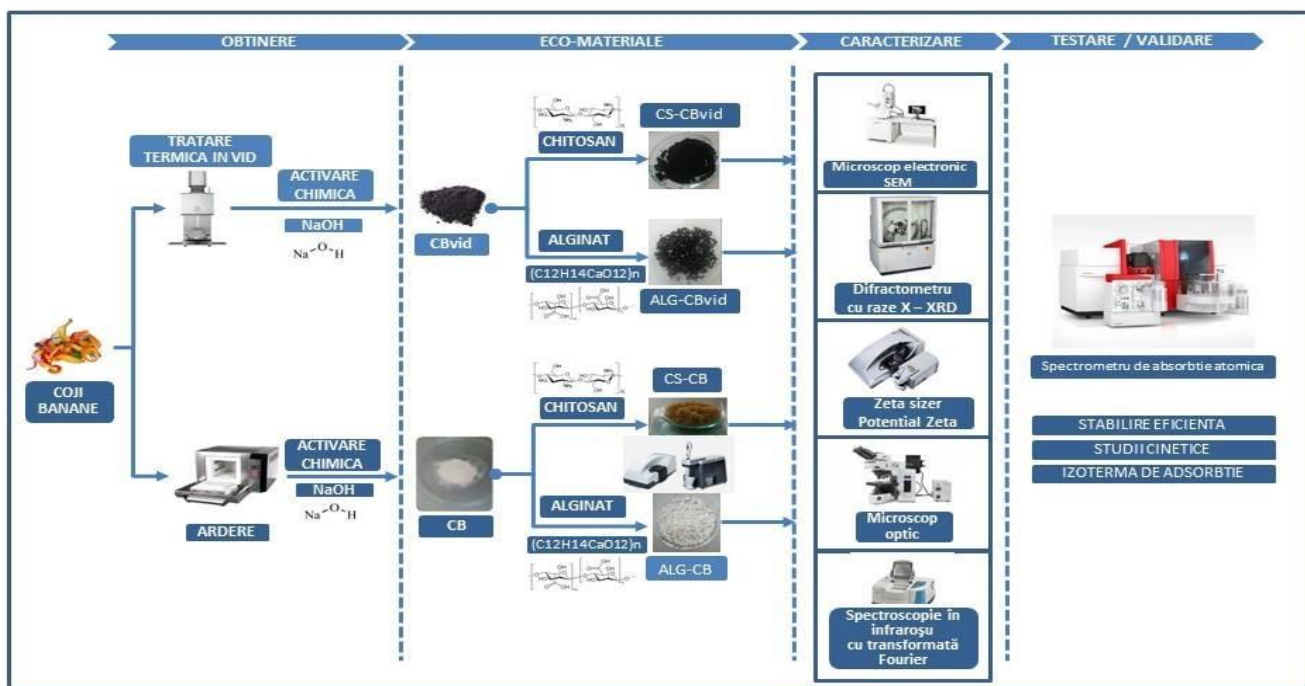


Figura 6 Reprezentarea schematică a planului de lucru

2.1 Metode de analiză și echipamente utilizate

Tabelul.1 Echipamente și metode de lucru

| Nr. crt | Etape de lucru | Echipamente/Instrumente de laborator utilizate |
|---|--|---|
| 1. Obținere și caracterizare Cenușă (CB) | | |
| 1. | Cântarire deșeu coji banana | Sticlărie de laborator Balanță analitică (Ohaus Explorer) |
| 2. | Uscare coji de banană, (i) în mod natural 3 zile, (ii) 105°C, 4h. | Etuvă de laborator (Mettler) |
| 3. | Tratament termic- ardere (i) 700°C, 1h (ii) adaos NaOH (iii) 800°C, 1h | Cuptor de tratament termic (Microterm 1206) Sticlărie de laborator Balanță analitică (Ohaus Explorer) |
| 4. | Spălare cu apă distilată acidulată cu HCl 0.1N pentru pH neutru | Sticlărie de laborator (pahare Berzeliiu, pâlnii filtrare, sistem de filtrare vid Buchner) Fenolftaleină soluție 1% pH-metru Consort C931 |
| 5. | Uscare 105°C | Etuvă de laborator (Mettler) |
| 6. | Caracterizare morfologică, structurală, de suprafață și stabilitate | Microscop electronic de baleiaj (FEI, QUANTA 450 FEG) echipat cu spectrometru dispersiv în energie (EDS) Difractometru de raze X (PANalytical, Model: X'Pert PRO MPD X) ZetaNanosizer (Malvern, Model: Zetasizer Nano ZSP) Spectrometru FTIR (INTERSPECTRUM Estonia, Model: Interspec 200-X) |
| 2. Obținere și caracterizare cărbune activat (CBvid) | | |
| 7. | Cântarire deșeu coji banana | Sticlărie de laborator |

| | | |
|--|---|---|
| | | Balanță analitică (Ohaus Explorer) |
| 8. | Uscare coji de banana, (i) în mod natural 3 zile, (ii) 105°C, 4h. | Etuvă de laborator (Mettler) |
| 9. | Tratament termic carbonizare în vid (i) 700°C, 1h (ii) adaos NaOH (iii) 800°C, 1h | Cuptor de sinterizare în vid (Caloris CD 1016) Sticlărie de laborator Balanță analitică (Ohaus Explorer) |
| 10. | Spălare cu apă distilată acidulată cu HCl 0.1N pentru pH neutru | Sticlărie de laborator (pahare Berzelius, pâlnii filtrare, sistem de filtrare vid Buchner) Fenolftaleină soluție 1% pH-metru Consort C931 |
| 11. | Uscare 105°C | Etuvă de laborator (Mettler) |
| 12. | Caracterizare morfologică, structurală, de suprafață și stabilitate | Microscop electronic de baleiaj (FEI, QUANTA 450 FEG) echipat cu spectrometru dispersiv în energie (EDS) Difractometru de raze X (PANalytical, Model: X'Pert PRO MPD X) ZetaNanosizer (Malvern, Model: Zetasizer Nano ZSP) Spectrometru FTIR (INTERSPECTRUM Estonia, Model: Interspec 200-X) |
| 3. Obținere CS, CS-CB, CS-CBvid, caracterizare sisteme | | |
| 13. | Obținere CS 1%: dizolvare în soluție de acid acetic 25%, agitare magnetică, 60 °C. Obținere CS – CB 1:0,2 și 1:1 prin dispersie CB pulbere în suspensie CS 1% , agitare magnetică, 30 minute, 50% (Glu), filtrare, uscare. Obținere CS – CBvid 1:1 prin dispersie CBvid pulbere în suspensie CS 1% , agitare magnetică, 30 minute, 50% (Glu), filtrare, uscare. | Reactivi: Chitosan, Sigma Aldrich, Acid acetic 25%, Glutaraldehidă 50% Sticlărie de laborator Balanță analitică (Ohaus Explorer) Sistem filtrare vid Buchner Agitator magnetic cu plită Aparat cu ultrasunete Etuvă de laborator (Mettler) |
| 14. | Caracterizare morfologică, structurală, de suprafață și stabilitate | Microscop optic Olympus (BX 51 M) Microscop electronic de baleiaj (FEI, QUANTA 450 FEG) echipat cu spectrometru dispersiv în energie (EDS) Spectrometru FTIR (INTERSPECTRUM Estonia, Model: Interspec 200-X) |
| 4. Obținere Alg, Alg-CB, Alg-CBvid, caracterizare sisteme | | |
| 15. | Obținere Alg: dizolvare Alginat Na (1%) în apă distilată fierbinte, agitare, 90°C, 4 h, 200 rpm. Obținere Alg-CB 1:1 și Alg-CBvid 1:1: dispersare CB și CB vid pulbere în AlgNa, picurare în baie de CaCl ₂ 2%. | Reactivi: Alginat de sodiu, BioChemica, CaCl ₂ 2%, Sticlărie de laborator Balanță analitică (Ohaus Explorer) Agitator magnetic cu plită Aparat cu ultrasunete Etuvă de laborator (Mettler) Sistem pompare TL-BM-300 |
| 16. | Caracterizare morfologică, structurală, de suprafață și stabilitate | Microscop optic Olympus (BX 51 M) Microscop electronic de baleiaj SEM (FEI, QUANTA 450 FEG) echipat cu spectrometru dispersiv în energie (EDS) Spectrometru FTIR (INTERSPECTRUM Estonia, Model: Interspec 200-X) |
| 5. Testare calitativă eco-materiale CB, CBvid și sistemele formate cu matrici support CS și Alg | | |

| | | |
|---|--|--|
| 17. | Preparare soluții multielement, stabilire caracteristici (pH, conductivitate) | Sticlărie de laborator pH-metru Consort C931 Multimetru CONSORT C 835 Soluții multielement Merck (KGaA, Darmstadt, Germania), 1,0907 g/cm ³ (20°C), ~1000 mg element / L |
| 18. | Analiza calitativă a soluțiilor multielement, înainte și după contactul cu eco-materialele și sistemele obținute | Sticlărie de laborator Spectrometru de absorbție atomică, ContrAA 800D, AnalytikJena AG Germania |
| 6. Testare cantitativă a eco-materiale CB, CBvid și sistemele formate cu matrici support CS și Alg | | |
| 1. | Preparare soluții Pb și Cu, stabilire caracteristici (pH, conductivitate) | Sticlărie de laborator pH-metru Consort C931 Multimetru CONSORT C 835 Soluții Merck (KGaA, Darmstadt, Germania), 1,0907 g/cm ³ (20°C), ~1000 mg element / L |
| 2. | Stabilire parametri: eficiență, timp contact, studii cinetice și de adsorbție, regenerare | Sticlărie de laborator Spectrometru de absorbție atomică, ContrAA 800D, AnalytikJena AG Germania |

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA ȘI STABILIREA PERFORMANTELOR UNOR ECO-MATERIALE CU VALOARE ADĂUGATĂ OBȚINUTE DIN DEȘEURI DE COJI DE BANANĂ

În cadrul acestui capitol, sunt prezentate rezultate obținute prin valorificarea integrată a deșeurii din coji de banane și anume:

- Tratament termic la vid și activare chimică a cojilor de banană în vederea obținerii unui material adsorbant (CBvid) cu valoare adăugată prin suprafața specifică mare, capabil să rețină concomitent ioni metalici;
- Arderea controlată, în atmosferă oxidantă, a cojilor de banană în vederea generării de căldură cu obținerea ca deșeu a unei cenuși activate (CB), utilizată ulterior în procesul de reținere a ionilor metalici din soluții apoase.

3.1.1 Obținere cărbune activ din coji de banane (CB) vid

Procedura de obținere a cărbunelui activ constă în carbonizarea urmată de activarea materialului carbonic de origine vegetală [10]. Carbonizarea este un tratament termic ce se desfășoară la 400-800°C prin care materiile prime sunt transformate în cărbune activ prin minimizarea conținutului de materie volatilă și creșterea conținutului de carbon în material. Această creștere duce la mărirea durității materialului și la crearea unei structuri inițiale poroase care este necesară dacă materialul urmează să fie activat. O creștere a temperaturii conduce la creșterea reactivității, dar în același timp la scăderea volumului porilor. Descreșterea volumului porilor se datorează unei creșteri în condensare a materialului la temperaturi înalte specifice carbonizării [10]. După ce a fost creată structura poroasă prin carbonizare, este necesară o activare (oxidativă sau chimică) pentru a crea micropori, care pot ajunge până la 2 nm, aceștia fiind majoritatea porilor care contribuie la desfășurarea procesului de adsorbție [10, 23]. În figura 7 este prezentat schematic procesul de obținere a cărbunelui activ din coji de banane (CBvid).



Figura 7 – Procesul de obținere a cărbunelui active din coji de banane - CBvid

În prima etapă, materialul a fost încălzit la temperatura de 700°C, timp de 1 oră, cu o viteză de încălzire de 3°C/min. Produsul intermediar obținut (masa carbonică și minerală) a fost tratat chimic cu NaOH, la un raport de greutate de 1:3 (NaOH:produs intermediar), în vederea îndepărtării compușilor intermediari, parțial carbonizați, produsul urmând apoi un proces de încălzire la 800°C timp de 1 oră în același cuptor cu vid. Pierderea de greutate reprezintă masa de substanțe volatile, așa cum se observă în Tabelul 2. După parcurgerea acestor etape a rezultat cărbune activat CBvid. Cărbunele activat rezultat a fost spălat de mai multe ori cu apă distilată în vederea îndepărtării excesului de NaOH (verificare cu indicatorul fenolftaleină) și apoi uscat în etuvă.

Tabel 2 – proprietățile biomaterialului CBvid

| Proprietăți coji banane | CBvid | Referințe | |
|--|--------|-----------|--------|
| | | [24] | [21] |
| Umiditate | 19,56% | 11,4% | 5,2% |
| Volatile | 72% | 83% | 78,83% |
| Cărbune fix (activat) | 6% | 0,43% | 5,95% |
| Produs intermediar (masă minerală și carbonică)* | 8,44% | 5,1% | 15,73% |

3.1.2 Obținere cenușă din coji de banane (CB)

Obținerea cenușii (notată CB) utilizând ca materie primă coji de banane a fost realizată prin tratarea termică a deșeurilor în vederea obținerii unui biocombustibil și a unui produs stabil sub formă de cenușă care activat poate fi utilizat ca material adsorbant în procesul de ardere a deșeurilor pentru a genera energie, componentele organice se descompun, odată cu eliberarea unei anumite cantități de gaze cu molecule mici, cum ar fi CH₄ și CO, iar restul de reziduu mineral rămas poate fi valorificat în funcție de compoziție [25]. În figura 8 este prezentat schematic procesul de obținere a cenușii.

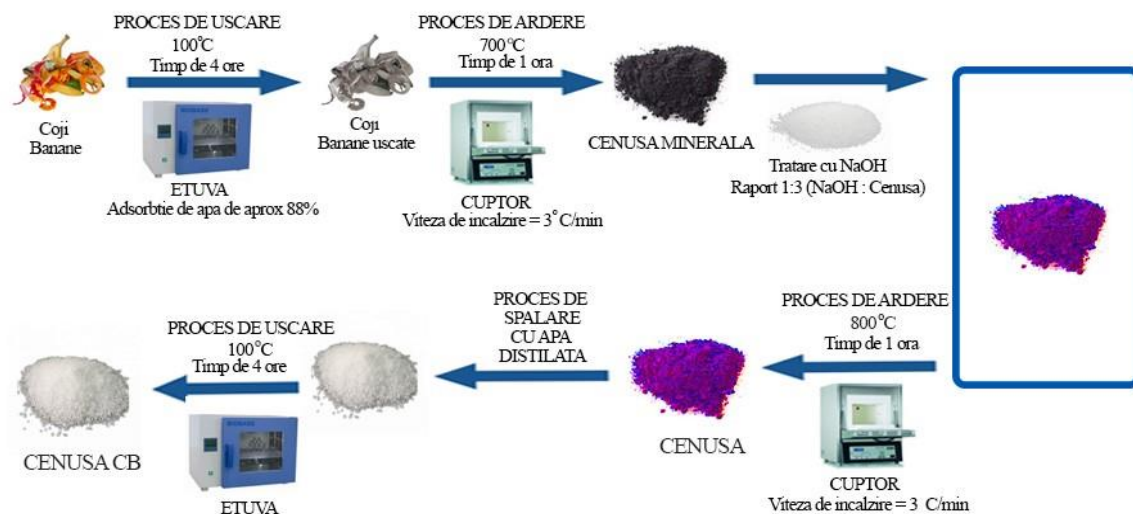


Figura 8 – Procesul de obținere a cenușii din coji de banane - CB

Pentru obținerea cenușii CB cojile de banane au fost uscate în etuvă, la temperatura de 140°C timp de 4 h. Au rezultat coji de banane uscate (absorbție de apă de cca. 88%) care au fost supusă apoi arderii în două etape, într-un cuptor de calcinare. În prima etapă, la temperatura de 700°C, timp de 1h, s-a obținut o cenușă amorfă. Produsul a fost activat prin tratare cu NaOH la un raport de greutate de 1:3 (NaOH:cenușă), urmând apoi un proces de încălzire la 800°C timp de 1 h. După parcurgerea acestor etape a rezultat CB, spălat de mai multe ori cu apă distilată în vederea îndepărtării excesului de NaOH (verificare cu indicatorul fenolftaleină) și apoi uscat în etuvă. Conform absorbției de apă, cojile de banane, înainte de procesul de ardere, au cca. 88,49% umiditate, eficiența de obținere a cenușii, raportată la cantitatea de substanță uscată este de 9,5%, iar procentul de volatile este de aproximativ 90,44% așa cum se observă în Tabelul 3.

Tabel 3 – proprietățile biomaterialului CB

| Caracteristici coji banane | CB | Referințe | |
|----------------------------|--------|-----------|------|
| | | [22] | [27] |
| Umiditate* | 88,49% | 9,64% | 50,5 |
| Volatile | 90,44% | N.A. | 49,5 |
| Cenușă | 9,5% | 18,98% | 8,8 |

Pentru ambele material s-au identificat grupările funcționale caracteristice, folosind spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier FT-IR cu reflexie total atenuata ATR.

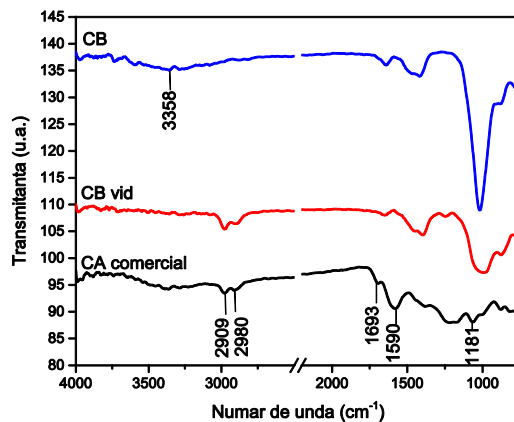


Figura 9 Spectre ATR-FT-IR privind identificarea grupărilor funcționale prezente în cărbunele obținut din coji de banane (CB și CB vid), comparativ cu spectrul unui cărbune activ comercial (CA)

Ambele materiale, CB și CBvid, au fost caracterizate prin următoarele metode:

- Identificarea grupărilor funcționale caracteristice probelor de tip CB și CBvid
- Stabilirea dimensiunilor și stabilității particulelor din probele de tip CB și CBvid
- Caracterizarea morfologică, structurală și dimensională a materialelor obținute din deșeuri de coji de banana

S-au stabilit performanțele privind capacitatea de reținere a unor ioni metalici utilizând cărbunele (CB vid) și cenușa (CB) obținute din coji de banană, având următoarele rezultate:

- Rezultate experimentale privind eliminarea ionilor metalici din soluție apoasă multielement utilizând cărbune activat de tip CBvid, concluziile fiind următoarele:
 - O afinitate evidentă a fost înregistrată pentru speciile ionice de tip Pb, Co, Zn, Cd și Cu, iar pentru speciile de tip Fe, Mn, Cr nu se observă modificări ale valorilor absorbantelor nici după 60 minute de contact cu diferite cantități de CB vid, în timp ce pentru Pb, Co și Cu modificările apar după 15 minute de contact și se mențin în timp până la 60 minute, fenomen ce demonstrează capacitatea de reținere a materialului CBvid pentru aceste specii.
 - Din informațiile calitative privind valorile absorbantelor înregistrate, s-a constatat ca în primele 15 minute acestea scad semnificativ, cu peste 50% față de valoarea inițială a absorbanței. Utilizând o cantitate mai mică de material, de 0,05 g, s-a constatat că timpul optim se atinge la 60 minute, în timp ce pentru 0,5 g CB vid, reținerea este de peste 80%.

- O eficiență ridicată, la un timp optim de 15-30 minute, se poate realiza la o cantitate de adsorbant de 0,5 g care poate asigura reținerea peste 80% a Cu și Pb și sub 30% pentru Co, Cd și Zn.
 - Randamentul de recuperare a materialului CBvid a fost de 30%, pierderile influențând în acest fel eficiența de reținere ridicată a materialului pentru Cu și Pb.
- Rezultate experimentale privind eliminarea ionilor metalici din soluție apoasă multielement utilizând cenușă de tip CB, concluziile fiind următoarele:
- După contactul la 30 minute dintre soluția multielement, la diferite cantitățile de CB apare o scădere semnificativă a valorilor absorbanțelor, ajungând după 60 minute la îndepărtarea totală a ionilor metalici din sistemele analizate, fenomen ce demonstrează o capacitate ridicată de reținere a materialului CB.
 - Din informațiile calitative privind valorile absorbanțelor înregistrate, s-a constatat ca în primele 15 minute acestea scad semnificativ, cu peste 50% față de valoarea inițială a absorbanței, iar la 30 minute scăderea este peste 95%, atingând 100% la 60 minute.
 - Utilizând o cantitate mai mică de material, de 0,05 g, s-a constatat că timpul optim se atinge la 45 minute, cu reținerea totală a Cd, Co și Cu.
 - O eficiență ridicată, la un timp optim de cca 15-30 minute se poate realiza la o cantitate de adsorbant de 0,5 g, cu o eficiență bună pentru majoritatea ionilor competitivi studiați.
 - Randamentul de recuperare a materialului CB este de cca 25%, pierderile influențând în acest fel eficiența ridicată a materialului.

Randamentele de recuperare al CB și CBvid având valori foarte mici, de 25% și respectiv 30%, s-a studiat posibilitatea încorporării acestor materiale în matrici ecologice biopolimerice, de tip chitosan și alginat.

3.2 Obținerea nanostructurilor din cărbune de tip CBvid și cenușă CB încorporate în matrice de chitosan CS

În vederea încorporării cărbunelui CB vid și cenușii CB, cu scopul stabilizării pulberilor obținute și reducerii riscului de eliminare necontrolată în mediu, s-a utilizat ca material suport pulberea de chitosan (CS) care a fost solubilizată în acid acetic. CS este cunoscut ca un floclant eco-prietenos mediului, utilizat în aplicații privind tratarea apelor datorită abilității acestuia de a îndepărta o gamă largă de particule organice și anorganice din ape [28].

Avantajele utilizării CS, cu rol de biopolimer sunt: floculant eco-prietenos mediului, abilitate de a îndepărta o gamă largă de particule organice și anorganice din ape [28], îndepărtare suspensii solide, a vopselurilor, metalelor grele și a altor poluanți prin aplicarea derivatilor de chitosan, eficiență ridicată în condiții de pH acid, neutru sau alcalin [29], poate fi îndepărtat prin filtrare sau sedimentare, rezultând apă curată, tratată, fără alți compusi chimici [30].

Schematic, procesul de obținere a microsferelor de CS-CB este prezentat în figura 10.

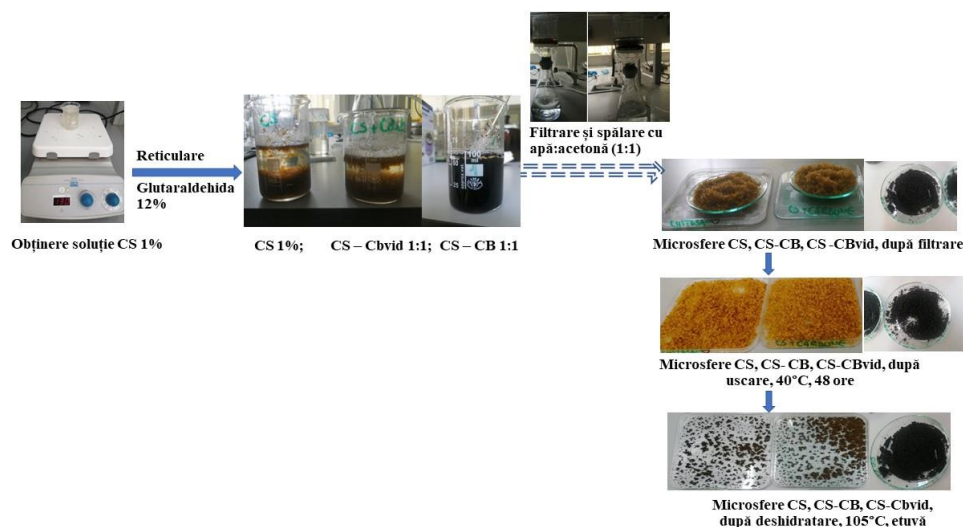


Figura 10 Reprezentarea schematică a etapelor de obținere microsferă de CB 0,2% și CS reticulate cu Glutaraldehidă

Au fost utilizate mai multe variante experimentale, utilizând CS, CB și CBvid. Variantele experimentale sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4 Variante experimentale utilizând microsferă de CS-CB

| Nr. crt. | Codificare | Volum soluție (ml) | CS (g) | CBvid (g) | CB (g) |
|----------|--------------|--------------------|--------|-----------|--------|
| 1 | CS-CBvid 1:1 | 100 | 1 | 1 | - |
| 2 | CS-CB 1:0,2 | 100 | 1 | - | 0,2 |
| 3 | CS-CB 1:1 | 100 | 1 | - | 1 |

Ambele materiale, CB-CS și CBvid-CS, au fost caracterizate prin următoarele metode:

- Identificarea grupărilor funcționale caracteristice probelor de tip CS, CB-CS și CBvid-CS
- Stabilirea dimensiunilor și stabilității particulelor din probele de tip CS, CS-CB și CBvid-CS
- Caracterizarea morfologică, structurală și dimensională a probelor de CS, CS-CB și CBvid-CS

S-au stabilit performanțele privind capacitatea de reținere a unor ioni metalici utilizând materialele CS, CS-CB, CS-CBvid, având următoarele rezultate:

- Rezultatele obținute pentru formularea CS-CB 1:0,2 au fost neconcludente și astfel în au fost prezentate evoluțiile valorilor absorbanțelor înregistrate pentru materialele CS-CBvid 1:1 și respectiv CS-CB 1:1.
- Deși cantitățile de CBvid și respectiv CB sunt păstrate la încorporarea în matricea CS, se constată o reținere mai bună pe materialul CS simplu, încorporarea în CS a CBvid și CB conducând la apariția unor posibile legături între CBvid și CB cu grupările funcționale ale CS de tip amino și carboxil, ceea ce reduce locurile de reacție active din structura CBvid și CB.
- Tendința de reținere este mai mare pe CS și respectiv CS-CB.
- Pentru CS-CBvid aproximativ 30% este reținut Cr, după 30 minute, ajungând la peste 40% după 60 minute
- Materialul CS simplu are afinitate pentru Co și Cu de cca 30% și respectiv Cd de cca 25%.
- În cazul CS-CB, Fe este reținut cca 80% după 30 minute ajungând la 99% la 60 minute, iar pentru celelalte elemente astfel: Pb cca 45% după 60 minute, Zn peste 20% după 60 minute și respectiv Mn cca 20% după 30 minute, tendință care dispare la 60 minute
- Încorporarea materialelor CB și CBvid în CS, conduce la o stabilitate a materialului, dar și la o reducere a centrilor de reacție prin posibile legături stabilite între grupările CS și CB și respectiv CS-CBvid.

Având în vedere faptul că deși stabilitatea materialului a fost mai bună în urma încorporării biomaterialelor CB și CBvid în CS dar în același timp a existat o reducere centrilor de reacție, am considerat necesar să studiem posibilitatea încorporării cărbunelui activ (CBvid) și a cenușii (CB) în alginat.

Avantajele utilizării alginatului ca biopolimer sunt: este polielectrolit natural, utilizat ca alternativa la polielectrolitii sintetici, are eficiența ridicată în îndepărtarea metalelor grele, este carbohidrat hidrofilic coloidal extras din specii de alge brune, oferă siguranță în exploatare, nu afectează sănătatea și este eficient în procesul de floclare.

Procesul de obținere a materialelor Alg-CB și Alg-CBvid este prezentat schematic în figura 11.

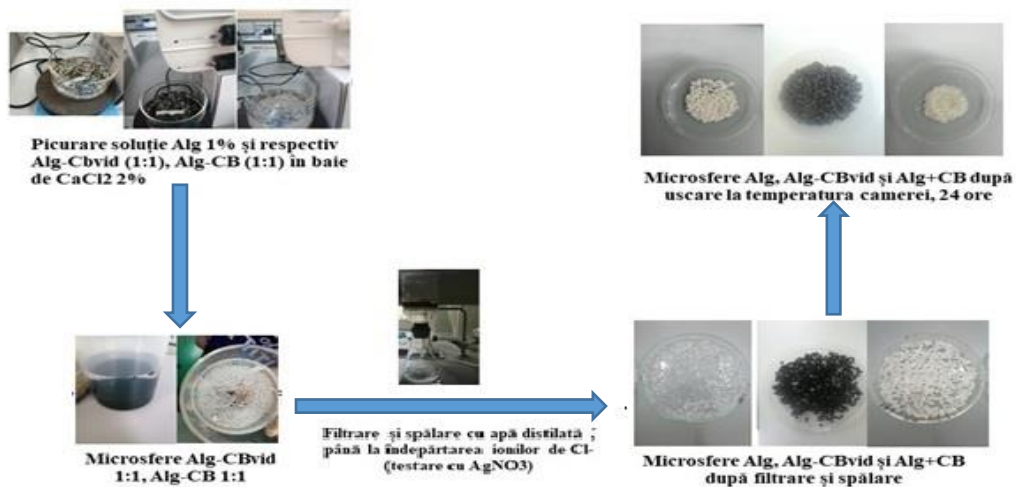


Figura 11 Reprezentarea schematică a etapelor de obținere a materialelor Alg-CB și Alg-CBvid

Ambele materiale, CB-Alg și CBvid-Alg, au fost caracterizate prin următoarele metode:

- Identificarea grupărilor funcționale caracteristice probelor de tip Alg, CB-Alg și CBvid-Alg
- Stabilirea dimensiunilor și stabilității particulelor din probele de tip Alg, CB-Alg și CBvid-Alg
- Caracterizarea morfologică, structurală și dimensională a probelor de Alg, CB-Alg și CBvid-Alg

S-au stabilit performanțele privind capacitatea de reținere a unor ioni metalici utilizând materialele Alg, CB-Alg și CBvid-Alg, au avut următoarele rezultate:

- Alg are eficiență ridicată după 15 minute și tendința de scădere este menținută și la 60 minute.
- Alg-CB prezintă valori mare ale adsorbanțelor în special pentru Cr, Fe și Pb.
- În cazul Alg-CBvid, valorile cele mai mari ale adsorbanțelor se observă în cazul Pb, urmat de Cu, Co, Cd, după primele 15 minute.
- În ceea ce privește capacitatea de încorporare, rezultatele în cazul utilizării Alg sunt superioare comparativ cu CS, prezentând astfel avantajul imobilizării particulelor nanodimensionate de CBvid și CB, cu menținerea performanțelor, prin evaluarea calitativă, raportată la evoluția adsorbanțelor elementelor competitive analizate în timp de 60 minute.
- Analizând eficiențele obținute se poate observa o afinitate crescută a materialului Alg-CB (1:1) pentru Fe, Pb, Cr și Cu, după 30 minute, conducând la eficiențe de separare din sistem de peste 95%, iar crescând durata de contact la 45 minute, separarea din sistem cu eficiențe de peste 95% are loc și pentru Zn, Fe, Pb, Cu și Cr.
- În cazul Alg-CBvid, pentru materialul carbonic cu structură poroasă, eficiența maximă apare la 15 minute, pentru Pb de cca 90% și Cu de cca 22%.

- Comparativ cu Alg simplu și Alg-CBvid, microsferile Alg-CB prezintă eficiențe mai mari atribuite atât CB cât și alginatului din compoziție.

3.3 CONCLUZII

Au fost realizate teste calitative privind reținerea metalelor grele, utilizând cantități diferite de material tip CB, CBvid, Alg-CB, Alg-CBvid, CS-CB și CS-CBvid comparând valorilor absorbanțelor specifice elementelor analizate, înainte și după contactul cu materiale. S-a constatat că valoarea optimă este de 0,5 g la 30 minute, cu eficiențe de peste 90% pentru metalele grele din sistemele studiate pentru CB, Alg-CB.

Deși performanțele materialelor de tip CB și CBvid sunt promițătoare, pierderile de material de cca 36% în etapa de îndepărtare din sistem, datorită dimensiunilor reduse a particulelor a condus la studierea comportamentului acestuia în matrici polimerice de tip chitosan și alginat.

Prin utilizarea de chitosan ca material de încorporare se obține o mai bună stabilitate a materialului CB, dar conform rezultatelor se constată și o reducere a centrilor de reacție prin posibile legături stabilite între grupările CS și CB. Utilizând cantități de CB încorporat în matricea CS se constată că cele mai bune eficiențe se obțin la utilizarea a 1g CS-CB 1:1 (adică 0,25 g CB), iar în cazul utilizării alginatului ca material de încorporare pentru CB, se poate observa că eficiența de reținere apare pentru sistemul de tip Alg-CB (1:1).

Comparativ, eficiența materialelor, raportată la toate elementele metalice studiate în soluții apoase este următoarea: CB (eficiențe de peste 99% după 30 minute) > Alg-CB (eficiențe de peste 98% după 30 minute) > Alg (eficiențe de peste 96% după 30 minute) > CS-CB (eficiențe de peste 95% după 30 minute) > CS (eficiențe de peste 94% după 30 minute) > CA (eficiențe de peste 90% după 30 minute). Se constată o afinitate pentru metalele de tip Fe, Pb, Cr, Zn, în funcție și de materialele studiate.

Rezultatele obținute pe baza evoluției valorilor absorbanțelor specifice elementelor studiate în timp, au permis evaluarea eficienței de îndepărtare folosind diferite sisteme binare de tip CS-CB și Alg-CB, în vederea reducerii pierderilor de material CB. S-au evaluat performanțele calitative ale materialelor pentru reținerea de metale, identificându-se astfel și posibilitatea de reutilizare a deșeurilor din coji de banană, contribuind astfel la economia circulară, prin reducerea cantității de deșeurii vegetale și identificarea unor materiale ecologice utilizate în epurări de ape.

Pe baza rezultatelor obținute în acest capitol, în continuare au fost dezvoltate experimente privind studiile cinetice, mecanismul de adsorbție/schimb ionic responsabil pentru reținerea din soluții apoase a metalelor studiate și au fost testate probe de apă cu conținut de metale.

STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND STABILIREA MECANISMELOR DE REȚINERE A IONILOR COMPETITIVI UTILIZÂND CA MATERIALE ADSORBANTE DEȘEURI TRATATE TERMIC DIN COJI DE BANANE

Procesul de adsorbție a speciilor de metale grele din ape este un fenomen complex ce implică procese fizice sau chimice pentru care apare necesitatea investigării cinetice a acestor fenomene, aceasta fiind strâns legată de proiectarea ulterioară a sistemului de adsorbție, precum și de alegerea corectă a secvenței mecanismului de reacție care definește procesul. Procesele de adsorbție se întâlnesc și în mediul natural. Există multiple posibile mecanisme de adsorbție a metalelor grele, acestea fiind prezentate schematic în Figura 12.

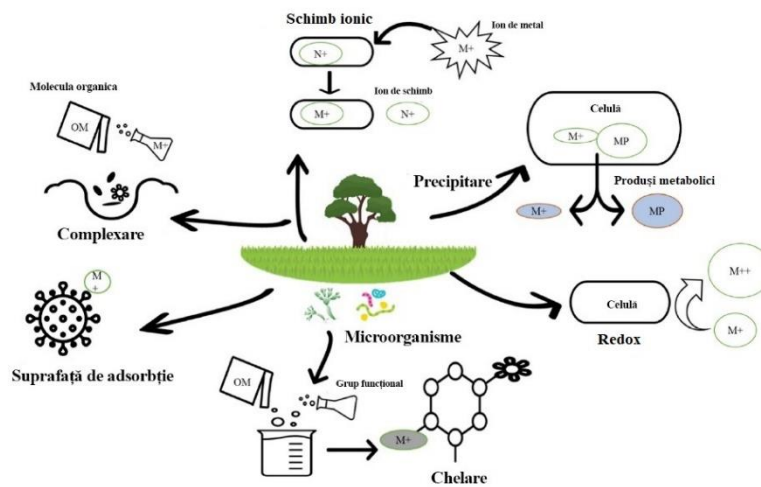


Figura 12 Posibile mecanisme de adsorbție a metalelor grele

Modelarea proceselor implică cinetica și mecanismul de reacție, pentru a stabili reacția la nivel molecular. Astfel, etapele experimentale parcurse în cadrul programului de doctorat au fost următoarele:

- stabilirea parametrilor de lucru optimi în vederea evaluării performanțelor materialelor adsorbante de tip CB. CBvid, CB-Alg și CBvid-Alg;
- studiul cineticii de adsorbție a speciilor metalice de tip Cu și Pb utilizând materialele menționate anterior pentru determinarea mecanismelor cinetice predominante, determinarea constantelor aparente de viteză și a timpilor de înjumătățire;
- stabilirea mecanismelor ce stau la baza procesului de adsorbție și a posibilității de regenerare a materialelor.

4.1 Teste de adsorbție comparative privind eficiența reținerii Pb și Cu din soluții sintetice utilizând sistemele adsorbante CB, CBvid, Alg-CB și Alg-CBvid

Procesul de reținere a fost studiat pentru soluții de tip Pb și Cu pentru a evalua efectul competitiv al ionilor. Soluțiile elementelor studiate au avut concentrații inițiale de Pb (1004 ± 10 mg/L) și respectiv Cu (1005 ± 10 mg/L). Din aceste soluții s-au preparat soluții de lucru de concentrații 0,25; 1 și 2 mg/L din fiecare element, volumele de lucru fiind de câte 100 mL.

Conform datelor obținute prin trasarea curbelor de calibrare, se constată un coeficient de corelație al datelor R^2 de 0,9999 pentru ambele metale studiate, ceea ce indică o bună acuratețe a răspunsului detectorului de la spectrometrul de adsorbție atomică cu care se vor efectua următoarele experimente de reținere a metalelor.

În intervalul de 60 minute, pe parcursul desfășurării experimentelor, în cazul Pb, concentrațiile de 0.25 și 1 mg/L pot fi îndepărtate din sistem utilizând CBvid cu o eficiență de cca 90%, după primele 15 minute, la concentrații de 2 mg/L, eficiențele scad până la cca 67%, pentru Cu.

Se poate constata că în domeniul de concentrații studiat (0.25 – 2 mg/L), timp de 60 minute, eficiențele depășesc 65%, iar ca o tendință generală se constată că cele mai bune rezultate se obțin la concentrații mici de 0.25 mg/L pentru Pb, unde 90% se atinge după 15 minute contact cu materialul de tip Alg-CBvid, remarcându-se o ușoară scădere a eficienței în timp, dar care nu scade sub 75%.

Se poate constata că pentru elemental Cu se observă aceeași tendință, eficiența cea mai ridicată fiind la 15 minute pentru 0.25 mg/L și scăzând la 70% pentru 2 mg/L.

De asemenea, în cazul CB și Alg-CB se poate constata o eficiență ridicată, în special pentru 0.25 mg/L Pb, după 30 minute, eficiența crescând la cca 99%. Aceeași tendință poate fi observată și în cazul utilizării Alg-CB, unde eficiențele păstrează valori ridicate de cca 90% în primele 30 minute, pentru 0.25 mg/L Pb și respectiv 0.25 mg/L Cu.

Valorile eficiențelor sunt ușor scăzute în cazul utilizării Alg-CB și datorită posibilelor legături ce se formează între componentele oxidice ale CB cu grupările funcționale carboxilice ale alginatului, reducând astfel centrii activi de la suprafața CB, necesari procesului de adsorbție.

Mecanismul de adsorbție va fi evaluat prin studii cinetice și modelele specific de adsorbție, prezentate în următoarele subcapitole.

4.2 Aspecte cinetice privind mecanismul de reținere a speciilor de tip Cu și Pb pe materiale de tip CBvid și Alg-CBvid

Studiile cinetice au fost realizate pentru a determina timpul de echilibru și modul de legare a ionilor de Pb și Cu de materialele studiate. Astfel, studiile ajută nu doar pentru a determina timpul de

echilibru al procesului de adsorbție și pentru proiectarea sistemelor de tratare/epurare care se bazează pe viteza de reacție.

Prelevarea s-a realizat începând cu 10 minute până la 60 minute, pe baza rezultatelor preliminare, astfel că cca 3-4 mL de probă au fost prelevați la timpuri diferite, volumele fiind filtrate printr-o seringă cu membrană filtrantă de 0.2 μm .

În cazul cineticii de ordinul al II-lea, pentru Pb și Cu testate pentru reținere pe CBvid, coeficienții de corelație R^2 care descriu modelul au valori de 0.9994 pentru Pb și respectiv 0.9996 pentru Cu.

Tabelul 5 prezintă constantele de viteză (K) și cantitatea la echilibru (q_e), obținute din liniarizarea modelului cinetic de ordin II. Se poate observa că valorile erorilor RMSE sunt mici, în special pentru Alg-CBvid, Valorile q_e sunt mai mari în cazul utilizării CBvid pentru Pb și respectiv Cu, iar K pentru Cu reținut pe CBvid și Pb reținut pe Alg-CBvid, ambele cazuri indicând o adsorbție chimică pe suprafața materialelor [23].

Tabelul 5 Parametrii modelului de ordin II

| Element/material | q_e, mg/g | K_2 | R^2 | RMSE, mg/g |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| Pb CBvid | 0.0771 | 5.8954 | 0.9994 | 0.00012 |
| Cu CBvid | 0.0837 | 6.1621 | 0.9996 | 0.00027 |
| Pb AlgCBvid | 0.0409 | 13.1957 | 0.9937 | 0.00024 |
| Cu AlgCBvid | 0.0289 | 33.2460 | 0.9962 | 0.00016 |

Rezultatele indică un fenomen care nu apare doar la suprafața materialului, fiind posibilă atât o adsorbție chimică, cât și o difuzie între particulele de material, dar și un schimb ionic, datorat în cazul Alg-CBvid, ionilor de Ca^{2+} din structura alginatului [23].

Coeficienții de corelație sunt satisfăcători în cazul Pb ($R^2 = 0,8959$ pentru CBvid și $0,6661$ pentru Alg-CBvid), iar pentru Cu, valorile sunt în concordanță cu modelul analizat ($R^2 = 0,9983$) pentru Alg-CBvid, ceea ce indică o bună corelare cu modelul interparticule.

4.3 Aspecte cinetice privind mecanismul de reținere a speciilor de tip Cu și Pb pe materiale de tip CB și Alg-CB

Aplicarea modelului cinetic de ordin I a indicat valori scăzute pentru R^2 din liniarizare, pentru ambele tipuri de materiale, CB cât și Alg-CB pentru Pb și Cu (sub 0.1), astfel că nu poate fi stabilită o corelație între datele obținute conform acestui model cinetic.

Modelul cinetic de ordinul II indică o corelație privind ionii de Cu pentru materialul CB ($R^2 = 0,9979$) și respectiv Alg-CB ($R^2 = 0,9676$), dar și pentru Pb ($R^2 = 0,9601$), ceea ce indică o afinitate

mai mare pentru materialul de tip Alg-CB în comparație cu CB, unde predomină tendința de aglomerare.

Tabelul 6 Constantele specifice modelului cinetic de ordin II

| Element/material | q_e , mg/g | K_2 | R^2 | RMSE, mg/g |
|------------------|--------------|--------|--------|------------|
| Pb CB | 0.064 | 31.44 | 0.7838 | 0.0011 |
| Cu CB | 0.051 | 46.54 | 0.9979 | 0.0012 |
| Pb AlgCB | 0.051 | 125.11 | 0.9621 | 0.0031 |
| Cu AlgCB | 0.082 | 42.28 | 0.9679 | 0.0037 |

4.4 Izoterme de echilibru utilizate pentru evaluarea procesului de reținere a Pb și Cu pe materialele CBvid, CB, Alg-CBvid și Alg-CB

Izotermele de adsorbție sunt utile în evaluarea cantitativă și stabilirea performanței procesului, a capacității de legare și afinității pentru diferit/e concentrații de metale și doze de adsorbant. Izotermele Langmuir și Freundlich sunt cel mai frecvent utilizate datorită simplității și ușurinței lor de interpretare [31, 32].

4.4.1 Modele de izoterme de adsorbție la utilizarea ca materiale adsorbante a CBvid și Alg-CBvid

Izotermele au fost obținute prin variația concentrației inițiale de metal de la 0.25 la 2 mg/L, timpul de echilibru a fost de 60 minute. Se poate observa o bună corelare a datelor experimentale, în special în cazul Pb reținut pe CBvid și respectiv Cu pe CB vid, în domeniul de concentrații analizat. Coeficienții de 0,9997 pentru reținere Pb pe CBvid și respectiv 0,9992 pentru reținere Cu pe CBvid sunt în concordanță cu modelul studiat, așa cum se poate observa și din Tabelul 7.

Tabelul 7 Parametri specifici modelelor izotermelor Langmuir și Freundlich

| Izotermă | Parametri specifici modelelor Langmuir și Freundlich | | R_L | R^2 | RMSE |
|----------------------|--|-----------------------------|--------|--------|--------|
| Langmuir CBvid | KPb (L/g) = 0.3168 | q_{maxPb} (mg/g) = 0.5087 | 0.9928 | 0.9997 | 0.0121 |
| | KCu = 0.1603 | q_{maxCu} = 0.4067 | 0.9870 | 0.9992 | 0.0282 |
| Langmuir Alg-CBvid | KPb = 2.0935 | q_{maxPb} = 0.2393 | 0.9604 | 0.9997 | 0.0156 |
| | KCu = 1.8700 | q_{maxCu} = 0.2694 | 0.9055 | 0.9944 | 0.0245 |
| Freundlich CBvid | K_fPb = 0.2951 | n_{Pb} = 3.9463 | - | 0.9985 | 0.0014 |
| | K_fCu = 0.3416 | n_{Cu} = 2.5239 | - | 0.9971 | 0.0032 |
| Freundlich Alg-CBvid | K_fPb = 0.3249 | n_{Pb} = 2.9958 | - | 0.9949 | 0.0056 |
| | K_fCu = 0.4387 | n_{Cu} = 0.5158 | - | 0.8113 | 0.0045 |

Valori mai mici ale coeficienților de corlație se observă în cazul utilizării Alg-CBvid (0,9987 pentru Pb și respectiv 0,9966 pentru Cu) însă valorile indică o tendința omogenă în ceea ce privește capacitatea materialelor analizate de a reține ioni metalici.

Valorile obținute arată că suprafața solidelor studiate ca materiale adsorbante (CBvid și respectiv Alg-CBvid) are un număr specific de locuri, fiecare fiind capabil să reacționeze și să lege molecule/specii ionice din soluție (adsorbatul).

Din datele obținute se pot observa că cei mai buni coeficienți de corelație sunt pentru Pb (0.9985) și Cu (0.9971) la reținerea pe CBvid.

R^2 pentru izoterma Langmuir este mai mare comparativ cu Freundlich, indicând o mai bună corelare cu acest model. Valorile R_L indică pentru izoterma Langmuir că procesul care are loc este favorabil ($0 < R_L < 1$).

4.4.2 Modele de izoterme de adsorbție la utilizarea ca materiale adsorbante a CBvid și Alg-CBvid

Modelele dezvoltate în cazul utilizării materialului de tip cenușă CB și respectiv cenușă încorporată în alginat (Alg-CB) au fost de tip Langmuir și Freundlich. Domeniul de concentrații studiat a fost între 0.25 - 2 mg/L pentru fiecare metal (Pb și respectiv Cu), iar timpul de echilibru a fost de 60 minute. În continuare, în Tabelul 8 sunt prezentați parametrii specifici celor 2 tipuri de modele de izoterme de adsorbție.

Tabelul 8 Parametrii specifici celor 2 tipuri de modele de izoterme de adsorbție.

| Izotermă | Parametrii specifici modelelor Langmuir și Freundlich | | R_L | R^2 | RMSE |
|-------------------|---|------------------------|--------|--------|--------|
| Langmuir CB | KPb (L/g) = 98.4285 | qmaxPb (mg/g) = 7.2568 | 0.9972 | 1 | 0.0126 |
| | KCu = 83.8235 | qmaxCu = 7.0175 | 0.9966 | 0.9999 | 0.0274 |
| Langmuir Alg-CB | KPb = 51.0892 | qmaxPb = 3.4953 | 0.9889 | 1 | 0.0258 |
| | KCu = 16.0434 | qmaxCu = 2.7100 | 0.9954 | 1 | 0.0275 |
| Freundlich CB | K_f Pb = 0.8616 | nPb = 0.0942 | - | 1 | 0.0294 |
| | K_f Cu = 0.8150 | nCu = 12.0048 | - | 0.9973 | 0.0336 |
| Freundlich Alg-CB | K_f Pb = 0.5243 | nPb = 9.47867 | - | 1 | 0.0356 |
| | K_f Cu = 0.4207 | nCu = 4.6598 | - | 1 | 0.0445 |

Se pot observa coeficienți de corelare de 1 pentru Pb și Cu în cazul utilizării Alg-CB și pentru Pb la utilizarea CB, iar pentru Cu reținut pe CB, valoarea este de 0.999.

Se observă valori ce indică o bună capacitate de adsorbție a CB, care se menține și în cazul încorporării în Alg.

Datele prezentate mai sus se poate constata valori ridicate ale capacităților maxime de adsorbție pentru Pb (98.4285) și Cu (83.8235), ceea ce demonstrează o afinitate puternică a materialului pentru aceste tipuri de specii ionice, valori ce se mențin și în cazul încorporării materialului poros CB în alginat (51.0892 pentru Pb și 16.0434 pentru Cu).

Analizând valorile n, o eficiență mai bună este datorată utilizării materialului de tip Alg-CB pentru cel 2 specii ionice.

Valori RMSE sunt mai crescute în cazul izotermei Freundlich ceea ce conduce la concluzia, că acest tip de model de izotermă nu indică cel mai precis tipul de fenomen ce apare la contactul materialelor cu Pb și Cu.

4.5 Studii privind regenerarea adsorbanților CB, CBvid, Alg-CB, Alg-CBvid

Studiile privind desorbția și regenerarea materialelor studiate s-au realizat utilizând 25 mL HCl 0.1 M ca soluție de spălare. Înaintea fiecărei reutilizări, materialele au fost ulterior spălate cu apă distilată. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 9, evidențiind, comparativ, eficiența de reținere și randamentul de recuperare a materialelor, fără a afecta capacitatea de adsorbție pentru Pb și Cu.

Tabelul 9 Eficiența de reținere și randamentul de recuperare a materialului

| Nr. Cicluri regenerare | Concentrația Pb/Cu (mg/L) înainte de adsorbție | Concentrația Pb/Cu (mg/L) după adsorbție | Adsorbție (%) | Cantitatea desorbită după spălare cu 0.1M HCl | Recuperare (%) |
|------------------------|--|--|---------------|---|----------------|
| | Alg -CBvid | | | | |
| 1 | 0.25 | 0.0217/0.0329 | 91.32%/86.34% | 0.190/0.184 | 83.22%/ 84.75% |
| 2 | 0.25 | 0.0289/0.032 | 88.44%/87.20% | 0.171/0.166 | 77.37%/76.14% |
| 3 | 0.25 | 0.0415/0.0518 | 83.40%/79.28% | 0.158/0.124 | 75.77%/62.56% |
| 4 | 0.25 | 0.0647/0.0842 | 74.12%/66.32% | 0.106/0.082 | 57.20%/49.45% |
| | Alg-CB | | | | |
| 1 | 0.25 | 0.013/0.023 | 94.80%/90.80% | 0.185/0.182 | 78.05%/80.17% |
| 2 | 0.25 | 0.025/0.029 | 90%/88.40% | 0.176/0.176 | 78.22%/79.63% |
| 3 | 0.25 | 0.041/0.051 | 83.60%/79.60% | 0.179/0.152 | 85.64%/76.38% |
| 4 | 0.25 | 0.076/0.098 | 69.6%/60.8% | 0.142/0.108 | 81.60%/71.05% |
| 5 | 0.25 | 0.105/0.114 | 58%/54.4% | 0.112/0.089 | 77.24%/65.4% |
| 6 | 0.25 | 0.136/0.139 | 45.6%/44.4% | 0.096/0.043 | 84.21%/38.73% |

Se poate observa că în cazul Alg-CBvid, pentru Pb și Cu pot fi menținute maxim 4 cicluri de regenerare, după ultimul randamentul de recuperare scade sub 57% pentru Pb și respectiv sub 50% pentru Cu. Eficiența îndepărtării speciilor ionice din soluție începe să scadă, la cca 74% pentru Pb și 66% pentru Cu.

În cazul Alg-CB, după 6 cicluri de utilizare a materialului, acesta pierde din eficiență, iar randamentul de recuperare coboară sub 40% , după 6 cicluri de spălare.

CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE VIITOR

5.1 Concluzii

În cadrul tezei de doctorat cu tema “Valorificarea deșeurilor vegetale în procese de reținere a metalelor grele din ape”, au fost realizate studii și cercetări privind obținerea unor adsorbantii” low-cost” proveniți din deșeuri vegetale de tip coji de banană, ca soluție durabilă pentru tratarea apelor uzate. De asemenea, în contextul economiei circulare prin utilizarea unor deșeuri ca produse cu valoare adăgată s-a realizat reducerea cantității acestor deșeuri generate în mediu și transformarea în eco-material circulare, eficiente și ieftine. Având în vedere performanțele înregistrate, s-a studiat și capacitatea pe care aceste eco-materiale o pot avea prin încorporarea în biopolimeri în vederea reducerii pierderilor care ar putea să apară datorită dimensiunilor reduse care însă asigură o reactivitate crescută.

Pe baza studiului din literatura de specialitate s-a constatat că:

- deșeurile vegetale înlocuiesc cu succes cărbunele activ, după aplicarea unor tratamente chimice și/sau fizice, în scopul obținerii unor morfologii și dimensiuni ce conduc la dezvoltarea unor proprietăți adsorbante;
- fructele de banane reprezintă una dintre cele mai populare și mai nutritive culturi de fructe cultivate în lume, iar cantitatea de deșeuri generate depășește 34%, ceea ce poate determina în timp acumularea în mediu;
- deșeurile de banana, comparativ cu alte deșeuri de biomasă utilizate ca adsorbantii, prezintă afinitate pentru poluanții cationici, anionici și neutri, iar materialul studiat este de regulă obținut prin tratament termic și activare fizică sau chimică;
- deșeurile de coji de banană pot conduce prin ardere în vederea obținerii de biocombustibili la obținerea unei cenuși cu potențial adsorbant;
- pudra de coajă de banană a fost utilizată în experimente de pre-concentrare și s-a determinat un factor de îmbogățire de aproape 20 de ori, iar coloana putea fi reutilizată în 11 cicluri fără a avea pierderi mari în recuperare.

În vederea îndeplinirii obiectivului principal al tezei de doctorat s-a avut în vedere:

- obținerea de eco-materiale utilizând ca materie primă deșeurile de coji de banana;
- caracterizarea acestor eco-material în vederea validării structurii, morfologiei, proprietăților de suprafață, prin aplicarea unor tehnici de microscopie optică (OM) și

electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu energie dispersivă de raze X (EDS), difracție de raze X (XRD), spectrometrie în IR (FTIR) și potențial Zeta;

- integrarea eco-materialelor obținute în procese de reținere a ionilor metalici, cu evidențierea proprietăților adsorbante ale acestor eco-materiale;
- testarea și validarea performanțelor eco-materialelor în soluții multielement, cu stabilirea eficiențelor de îndepărtare și a mecanismelor de reținere.

Activitățile de cercetare experimentală derulate pe tot parcursul stagiului doctoral au evidențiat performanțe pe care deșeurile din coji de banana pot să le îndeplinească ca și adsorbant pentru poluanți prezenți în ape uzate. Rezultatele obținute au indicat:

- eficiență de îndepărtare a metalelor grele de peste 80% pentru Cu și Pb și sub 30% pentru Co, Cd și Zn din soluții monoelement, după cca 15-30 minute, utilizând 0,5 g CBvid;
- eficiență de peste 90% pentru ionii competitivi studiați, la un timp optim de cca 15-30 minute utilizând o cantitate de adsorbant de 0,5 g CB;
- recuperări de material de cca 30% pentru CBvid și respectiv 25% pentru CB în vederea regenerării materialelor;
- capacitate de încorporare superioară în cazul utilizării Alginatului de Ca comparativ cu chitosan, pentru ambele tipuri de materiale CBvid și CB;
- în cazul testării capacității de reținere a ionilor metalici pe material de tip CS-CBvid și CS-CB, comparativ cu CS se constată eficiențe mai ridicate pentru CS (în special pentru Co și Cu, de cca 30%) și respectiv CS-CB (de ex: reținere Fe de cca 80% după 30 minute și 99% după 60 minute și Pb de cca 45%), materialul de tip CS-CBvid având cea mai scăzută eficiență;
- eficiențele în cazul testării Alg-CB (1:1) sunt de peste 95% pentru Fe, Pb, Cr și Cu, după 30 minute;
- în cazul utilizării ca material adsorbant a Alg-CBvid, eficiența maximă este la 15 minute, pentru Pb de cca 90% și Cu de cca 22%;

5.2 Contributii originale

Prin activitățile de cercetare realizate, contribuțiilor originale aduse la domeniul ingineria mediului sunt susținute de etapele desfășurate în cadrul acestui stagiu doctoral, astfel:

- realizarea unui studiu documentar amplu din literatura de specialitate cu privire la posibilitatea valorificării unor deșeuri vegetale ce reprezintă astăzi o cantitatea critică ce poate influența mediul și calitatea vieții, identificând astfel elemente de originalitate cu

- valoare științifică privind tratatarea termică și activarea acestor tipuri de deșeuri în vederea transformării lor în eco-materiale carbonice (cărbune activat) și minerale (cenușă);
- dezvoltarea unei metode integrate de tratare termică în vid și respectiv ardere în cazul unui deșeu din coji de banana în scopul dublei valorificări a acestuia: obținere de cărbune activat (CBvid) și respectiv de cenușă (CB);
 - proiectarea și obținerea unor eco-materiale durabile prin încorporarea CBvid și respectiv CB în mase biopolimerice de tip chitosan (CS) și respectiv alginat (Alg), în vederea reducerii riscului de pierdere de material, după utilizarea acestuia în sisteme apoase contaminate cu ioni metalici;
 - selectarea și testarea unor specii metalice ce reprezintă poluanți majori ai sistemelor apoase în vederea testării performanțelor eco-materialelor obținute;
 - elaborarea unui plan de investigații și caracterizări pentru validarea structurilor obținute prin valorificarea deșeurilor din coji de banana sub formă de eco-materiale, utilizând tehnici de caracterizare morfologică, structurală și dimensională, inclusive stabilirea chimiei suprafeței eco-materialelor obținute;
 - elaborarea și implementarea unui plan de lucru privind programul experimental în vederea stabilirii parametrilor optimi de lucru specifici prin utilizarea studiilor cinetice, a izotermelor de adsorbție și a investigațiilor privind capacitatea de regenerare;
 - validarea performanțelor și stabilirea mecanismelor ce au condus la performanțele eco-materialelor obținute privind reținerea unor specii metalice.

5.3 Perspective de viitor

- identificarea și valorificarea și altor tipuri de deșeuri vegetale cu potential de utilizare în procesele de epurarea a apelor în contextual cerințelor economiei circulare și al protejării resurselor naturale;
- testarea simultană a eco-materialelor obținute pe specii poluante anorganice și organice în vederea integrării acestora în procese de epurare existente
- transferul la nivel pilot a conceptului propus în vederea demonstrării maturității tehnologice.

Bibliografie selectivă

1. Lee, P., et al., *Towards a circular economy: waste management in the EU; study*. 2017.
2. Giraldo, L. and J.C. Moreno-Piraján, *Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution*. E-Journal of Chemistry, 2012. **9**(2): p. 938-948.
3. Wilts, H., *Germany on the Road to a Circular Economy?* 2016: Friedrich-Ebert-Stiftung, Division for Economic and Social Policy.
4. Yahya, M.A., Z. Al-Qodah, and C.Z. Ngah, *Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **46**: p. 218-235.
5. Williams, P.T. and A.R. Reed, *Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste*. Biomass and Bioenergy, 2006. **30**(2): p. 144-152.
6. Reichel, A., et al., *Circular economy in Europe: Developing the knowledge base*. European Environment Agency Report, 2016. **2**: p. 2016.
7. Eurostat, (*env_wastrt*). 2018.
8. Younas, F., et al., *Current and Emerging Adsorbent Technologies for Wastewater Treatment: Trends, Limitations, and Environmental Implications*. Water, 2021. **13**(2): p. 215.
9. Nor, N.M., et al., *Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 658-666.
10. Leimkuehler, E.P., *Production, characterization, and applications of activated carbon*. 2010, University of Missouri--Columbia.
11. ayashi, J.i., et al., *Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃*. Carbon, 2002. **40**(13): p. 2381-2386.
12. Karunanayake, A.G., et al., *Rapid removal of salicylic acid, 4-nitroaniline, benzoic acid and phthalic acid from wastewater using magnetized fast pyrolysis biochar from waste Douglas fir*. Chemical Engineering Journal, 2017. **319**: p. 75-88.
13. Jin, H., et al., *Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As (V) removal: adsorption property and its improvement with KOH activation*. Bioresource technology, 2014. **169**: p. 622-629.
14. Hu, Z. and M. Srinivasan, *Mesoporous high-surface-area activated carbon*. Microporous and mesoporous materials, 2001. **43**(3): p. 267-275.
15. Lozano-Castello, D., et al., *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH*. Carbon, 2001. **39**(5): p. 741-749.
16. Carrott, P. and M.R. Carrott, *Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review*. Bioresource technology, 2007. **98**(12): p. 2301-2312.
17. Teng, H., T.-S. Yeh, and L.-Y. Hsu, *Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation*. Carbon, 1998. **36**(9): p. 1387-1395.
18. Teng, H., Y.-C. Lin, and L.-Y. Hsu, *Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000. **50**(11): p. 1940-1946.
19. Solar, C., et al., *Natural gas storage in microporous carbon obtained from waste of the olive oil production*. Materials Research, 2008. **11**(4): p. 409-414.

20. Sugumaran, P., et al., *Production and characterization of activated carbon from banana empty fruit bunch and Delonix regia fruit pod*. Journal of Sustainable Energy & Environment, 2012. **3**(3): p. 125-132.
21. Memon, J.R., et al., *Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008. **66**(2): p. 260-265.
22. Schiewer, S. and A. Balaria, *Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: equilibrium, kinetics, and mechanism*. Chemical Engineering Journal, 2009. **146**(2): p. 211-219.
23. Béguin, F. and E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*. 2009: Crc Press.
24. Selvarajoo, A., D. Muhammad, and S.K. Arumugasamy, *An experimental and modelling approach to produce biochar from banana peels through pyrolysis as potential renewable energy resources*. Modeling Earth Systems and Environment, 2020. **6**(1): p. 115-128.
25. Zakariya, K.M. *Heat Recovery From Bottom Ash in Waste Fired Boilers: Status of Technologies and Thermal Performance Modeling*. in *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 2013. American Society of Mechanical Engineers.
26. Pyar, H. and K. Peh, *Chemical Compositions of Banana Peels (Musa sapientum) Fruits cultivated in Malaysia using proximate analysis*. Research Journal of Chemistry and Environment, 2018. **22**(2): p. 108-111.
27. Guibal, E., et al., *A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants*. Separation science and technology, 2006. **41**(11): p. 2487-2514.
28. Bhatnagar, A. and M. Sillanpää, *Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—A short review*. Advances in colloid and Interface science, 2009. **152**(1-2): p. 26-38.
29. Renault, F., et al., *Chitosan for coagulation/flocculation processes—An eco-friendly approach*. European Polymer Journal, 2009. **45**(5): p. 1337-1348.
30. Annadurai, G., R.-S. Juang, and D. Lee, *Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels*. Water science and technology, 2003. **47**(1): p. 185-190.
31. Jumle, R., M. Narwade, and M.U. Wasnik, *Studies in Adsorption of Some Toxic Metal Ions on Citrus sinensis Skin and Coffea arabica Husk: Agricultural Byproduct*. Asian Journal of Chemistry, 2002. **14**(3): p. 1257.