Universitatea POLITEHNICA din București Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică Nr. Decizie Senat ____/____



Teză de doctorat

REZUMAT

Procese de sorbție cu adsorbanți obținuți din produse naturale

Autor: drd. ing.. Shaalan Bdaiwi AHMED Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Tănase DOBRE

Calitatea	Titlul, Numele complet	Afilierea
Presedinte	Prof. dr. ing. Dănut-Ionel VĂIREANII	Universitatea POLITEHNICA
Treședinte	1 Ioi. di. ing. Danuț-Ionei VAIREANO	din București
Conducător	Drof dr ing Tănaga DODDE	Universitatea POLITEHNICA
de doctorat	FIOL OL. HIG. TAHASE DOBKE	din București
Momhru	Conf. dr. ing. Juliana DELEANU	Universitatea POLITEHNICA
Wielliofu	Colli. di. llig. Iulialia DELEANO	din București
Mamhru	Drof dr ing Joon MĂMĂLICĂ	Universitatea Tehnică
Membru	FIOL UL IIIg. IOAII MAMALIOA	"Gheorghe Asachi" din Iași
Maralam	Duch du ing Alexandry OZUNU	Universitatea Babeş-Bolyai
Memoru	Prof. dr. ing. Alexandru OZUNU	din Cluj-Napoca

COMISIA DE DOCTORAT

București, 2022

Cuprinsul tezei

ABST	ACT	1
REZU	1AT	2
СНАР	ER 1. Poluarea cu metale grele și soluții generale pentru controlul acesteia	5
1.1.	Introducere	5
1.2.	Metalele grele în tabelul Mendeleev: elemente comune și diferențe	6
1.3.	Surse de compuși ai metalelor grele în poluarea apei, a aerului și a solului	8
1.4.	Efecte nocive ale metalelor grele	10
1.5.	Metode de îndepărtare a poluării cu ionii de metale grele	13
1.5	1. Metode în depoluarea apei în raport cu HM	13
1.5	2. Metode în depoluarea solului de HM	21
1.5	3. Metode în depoluarea aerului de HM	24
1.6.	Asupra aportului de metale grele în plante și animale	26
1.7.	Utilizarea deșeurilor vegetale în tratarea efluenților de metale grele	30
1.8.	Concluzii	32
Bibli	grafie	33
CHAP	ER 2. Procesarea prin adsorbție și biosorbție a apei poluate cu metale grele	38
2.1.	Fundamentele procesului de adsorbție	38
2.1	1. Tipuri de procese de adsorbție	40
2.1	2. Adsorbanți	42
2.1	3. Eliminarea deșeurilor agricole și a metalelor grele din mediu	44
2.2.	Aplicații ale adsorbției în industriile de proces	46
2.2	1. Adsorbția în problemele de mediu ale industriei farmaceutice	46
2.2	2. Utilizarea procesului de adsorbție în industriile petroliere și rafinării	49
2.3.	Adsorbția la echilibru	51
2.3	1. Echilibru de adsorbție (sorbție) mono-component	52
2.3	2. Echilibrul de adsorbție (sorbție) multi-component	57
2.3	3. Echilibrul proceselor de adsorbție mono-component: cazul sorbției Pb^{+2} și Cd^{+2} pe coajă de a	lune 59
2.4.	Date despre utilizarea absorbanților pe bază de vegetale pentru recuperarea HM	65
2.5.	Îmbunătățirea adsorbției prin funcționarea în câmp cu ultrasunete	67
СНАР	ER 3. Modelarea adsorbției metalelor grele în depoluarea apelor uzate	76
3.1.	Modele de contactoare adsorbant-lichid pentru transfer monocomponent	76
3.2.	Modele simplificate ce iau în considerare cazul contactării la echilibru in sistem batch	80
3.3.	Asupra clasificării modelelor fenomenologice în cazul utilizării de adsorbanți	81
3.3	1. Model 2: Modelul de difuzie combinată cu adsorbția la echilibru	84
3.3	2. Model 3: Difuzie poroasă cu model cinetic non-liniar de adsorbție	86
3.3	4. Model 5: Difuziunea de suprafață cu model cinetic non-liniar de adsorbție	88
3.3	5. Model 6: Difuzie de suprafață cu adsorbție la echilibru	90

3.3.6.	Model 7: Proces de adsorbție controlat cinetic	91
3.3.7.	Alte modele derivate din modelul de bază	93
3.4. M	odele statistice în procesele de adsorbție	
3.5. U	ilizarea ultrasunetelor în tehnica de îndepărtarea a plumbului din apele uzate prin biosorbei	nt din coji de
alune – o i	netodologie de proiectare experimentală	94
3.5.1.	Introducere în problema îndepărtării metalelor grele din apele uzate	94
3.5.2.	Proceduri și echipamente în cercetartea experimentală	
3.5.3.	Rezultate și discuții	97
3.6. Co	oncluzii	
CHAPTER	4. Modele la nivel de particule în adsorbția metalelor grele pe adsorbanți v	egetali
4.1. M	odele bazate pe difuzie și sorbție-desorbție în interiorul particulei	110
4.2. St	udiu de caz: îndepărtarea competitivă a plumbului și cadmiului asistată cu ultrasunete: dezv	voltarea
modelelor	statistice și dinamice	111
4.2.1.	Introducere privind îndepărtarea Pb(II) și Cd(II) prin sorbție pe HS	111
4.2.2.	Materiale si metode	112
4.2.3.	Model statistic pentru eficiența sorbției	114
4.2.4.	Experimente la echilibru	116
4.2.5.	Experimente cu dinamica de sorbție	116
4.2.6.	Modelarea dinamicii sorbției experimentale	116
4.2.7.	Rezultate și discuții	118
4.2.8.	Concluzii	
CHAPTER	5. Adsorbția metalelor grele în strat fix de absorbant	131
5.1. C	ırbe de străpungere la adsorbția în strat fix și la volum optim al stratului	
5.2. St	udiu de caz: Adsorbția Pb(II) și Cd(II) în strat fix de particule HS	134
5.2.1.	Introducere în îndepărtarea Pb(II) și Cd(II) de către biosorbanți	135
5.2.2.	Materiale și metode	136
5.2.3.	Rezultate și discuții	139
5.2.3.1.	Modelarea cineticii biosorbției continue	141
5.3. St	udiu de caz: sorbția simultană de Pb(II) și Cd(II) în strat fix HS	143
5.3.1.	Curba de străpungere la sorbția simultană de Pb(II) și Cd(II) în strat fix HS	144
5.3.2.	Modelarea sorbției simultane de Pb(II) și Cd(II) în strat fix HS	144
5.3.3.	Rezultate din integrarea modelului numeric	146
5.4. Co	oncluzii	147
CHAPTER	6. Concluzii generale și perspective viitoare	150
Diseminar	ea rezultatelor cercetării experimentale	153
Appendice	S	154

Notă: Rezumatul tezei este deschis de o introducere în care se prezintă, la modul general, conținutul fiecărui capitol, cu marcarea unor aspecte ce dau originalitate lucrării. Se continuă apoi cu prezentarea unor paragrafe din teză care conțin elemente proprii. Aceste paragrafe sunt preluate în forma lor din teză, cu specificarea localizării lor. Ultima parte a rezumatului conține concluziile tezei și realizările de diseminare a rezultatelor acesteia.

Note: The thesis summary is opened by an introduction in which the content of each chapter is presented, in a general way, with the marking of some aspects that give the work originality. It then continues with the presentation of some paragraphs from the thesis that contain their own elements. These paragraphs are taken in their form from the thesis, with the specification of their location in the thesis. The last part of the summary contains the thesis conclusions and the achievements of disseminating the results of the thesis.

Cuvinte cheie: adsorbție, metale grele, apă uzată, transfer de masă, intensificare, ultrasunete

Introducere

Procesele de sorbție în care sunt utilizați adsorbanții obținuți din produse naturale se regăsesc în multe aplicații industriale. Acum reprezintă un domeniu propriu-zis de dezvoltare, determinat de promovarea intensă a adsorbanților din materiale vegetale, mai mult sau mai puțin prelucrate/modificate. Teza se concentrează pe problema promovării proceselor de sorbție cu adsorbanți din produse naturale, ca metode de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate. În acest sens, se începe cu prezentarea aspectelor ce țin de poluarea apelor cu metale grele, arătând care sunt sursele de poluare și ce efecte, asupra mediului și sănătății, are prezența metalelor grele în mediu (apă, aerul, sol). Teza continuă cu prezentarea soluțiilor disponibile pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate, insistându-se pe metodele chimice și pe cele bazate pe adsorbția acestora pe adsorbanți obținuți din deșeuri vegetale.

Teza, ca aplicabilitate, vizează o caracterizare mai completă a utilizării sorbenților obținuți din reziduurile vegetale, specific din cojile de alune, pentru epurarea apelor uzate care conțin Pb(II) și Cd(II), metale grele extrem de periculoase pentru mediu. Întrucât teza se concentrează puternic pe aspectele de inginerie chimică ale transferului interfazic lichid-sorbent al poluanților (metale grele), o atenție deosebită se acordă staticii și dinamicii acestui proces. Astfel, sunt prezentate modelele de echilibru interfazic și procedurile de experimentare, specifice identificării parametrilor acestora. Pe baza cercetărilor experimentale de sorbție în strat fix a Pb(II) și Cd(II) din apele uzate, pe particule de coji de alune, la sfârșitul capitolului 2, este prezentată identificarea parametrilor modelelor de echilibru Freundlich și Langmuir. Sunt interesante aici datele și expresia analitică caracteristice echilibrului la transferul simultan de Pb(II) și Cd(II), din apa uzată, la particulele decoji de alune.

Având în vedere interesul cercetării transferului de masă interfazic pentru aplicarea metodelor intensive, de mare valoare tehnologică, s-a decis utilizarea în această teză și promovarea cazurilor de sorbție în câmp ultrasonic. Primul caz al acestei abordări este dezvoltat sub titlul Intensificarea eliminării Pb(II) prin biosorbție pe coji de alune sub acțiunea câmpului ultrasonor. O atenție deosebită se acordă modelului cinetic de transfer interfazic la sorbția unei specii precum ionii metalelor grele la nivel de particulă, menționând și discutând astfel cazul a 7 modele posibile. Acestea se diferențiază prin competiția dintre difuzia de suprafață și difuzia în pori și cinetica interacțiunii liniare sau neliniare, care însoțesc fixarea speciilor la locurile active din sorbent. Amplul studiul de caz, prezentat în capitolul 4 aduce, pentru prima dată, ca rezultate, valori ale constantelor cinetice ale sorbției și desorbției speciilor și ale coeficienților de difuziune, la sorbția de Pb(II) și Cd(II) pe particule de coji de alune, în câmp gravitațional și cu ultrasunete.

Știind că în aplicații practice, sorbția în strat fix de sorbent este cea mai utilizată, în capitolul 5 se analizează această problemă, subliniind importanța identificării și caracterizării curbelor de străpungere a sorbției. Pentru adsorbția necompetitivă a Pb(II) și Cd(II) din apele uzate pe coji de alune, curbele de străpungere pot fi caracterizate cu câteva modele semiempirice, din literatură.

Pentru adsorbția competitivă, totuși, trebuie folosite modele fenomenologice complicate, așa cum s-a arătat și exemplificat, printr-un caz concret, la sfârșitul capitolului 5. În problema caracterizării pe mai multe niveluri a sorbției Pb(II) și Cd(II), din apele uzate pe sorbent de particule de coji de alune, sunt utilizate modele statistice și modele fenomenologice în expresie numerică. Dezvoltarea tezei este susținută de un număr mare de referințe bibliografice, care sunt prezentate în fiecare capitol.

1.2. Metalele grele în tabelul Mendeleev: aspecte comune și diferențe (6-8, Cap.1)

Dacă am încerca să enunțăm o definiție a metalelor grele, atunci aceasta ar putea fi: *metalele grele sunt cele care au o densitate mare sau o masă atomică mare*. Dar definițiile metalelor grele pot varia în metalurgie, fizică sau chimie. Iată de ce. În metalurgie, cercetătorii definesc metalele grele pe baza densității. În fizică, ei pot folosi numerele atomice pentru definirea metalelor grele. În chimie, chimiștii și inginerii chimiști sunt preocupați de proprietățile chimice ale metalelor grele pentru a le defini. Deci, există încă loc de cercetare pentru definirea și clasificarea specifică a metalelor grele. Acum întrebarea este: cum putem ajunge să știm care metale sunt "metale grele"? Ei bine, mulți cercetători folosesc un criteriu comun, respectiv dacă metalele au o densitate mai mare de 5000 kg/m³, atunci ele sunt cel mai probabil clasificate drept metale grele. Pe baza acestor consideratii, metalele grele sunt marcate în Tabelul Periodic ca în Figura 1.1.

IA 1.0079 IIA 1.0079 IIIA 1.0079 IIIIA 1.0079 IIIA 1.0079		ali Metals aline Earth Meta Instion Metals her Metals her datas ble Gases er Transition Me VIB VIII	s El u El s El s	aseous s iquid State olid State ynthetica	State e illy Prepa	red	ШВ		IVA C 12.011	VA 7 14.007 15 90.974	VIA 15,999 16 32,06	VIIA ⁹ 18.998 ¹⁷ CI 95.453	4.0028 4.0028 Ne 20.179 Ar
18 20 21 K. Ca Sc 10 096 40 06 44 956 97 38 97 Pb Sr Y 15 466 87 55 77 Cs Ba-Lu	22 23 11 47,90 47,90 40 41 27 Nb 91,22 92,90 72 73 Hf Ta	24 25 51,996 54,93 43 Mc Tc 95,94 (98) 74 75 W Re	26 55.847 44 101.07 76 000	27 58,933 45 Rh 102,91 Ir	28 58.71 46 20 106.4 73 Pt	20 63.546 47 40 107.87 79 40	30 CO 65.38	20.962 31 69.72 49 114.82 81	32 e 72.59 72.59 115.69	AS 74 922 50 121.75	32 06 34 Se 78 96 52 Te 127 60 84 Po	35 8r 79,904 53 126,90 85 At	Kr 83.80 Xe 131.30 Rn
87 88 103 Fr Ra: Lr (223) 226 03 (260)	Clip 2 #1 1327 33 174 97 186 180 180 122 190.2 192.22 190.91 196.97 200.59 204.37 207.2 208.98 (209) (2210) Fr Rat Lr												
Lanthanide Series	*La Ce 138.91 140,12 *Ac Th	59 60 Pr No 140.91 144.2 91 92 Pa U	61 Prn 4 (145) 93 FIP	62 Sm 150,4 94 PU	63 Eu 151,96 95 Am	64 Gd 157,25 98	65 Tb 158,93 97 EK	66 Dy 162,50 98 Cř	67 Ho 164.93 99 E135	68 Er 167,26 100 Fffj	69 Tm 168.93 101 IVICI	70 Yb 173.04 102 102	

Figura 1.1 Metalele grele din Tabelul Mendeleev și cele mai periculoase dintre ele

Ținând cont de definiția de mai sus pentru metalele grele, descoperim în Tabelul Mendeleev că toate speciile numite <u>metale tranziționale</u> (marcate portocaliu în Fig. 1.1) și toate speciile din clasa celelalte, <u>metale</u> (marcate cu galben în Fig.1.1) pot fi definite ca metale grele. După densitatea lor și a compușilor lor, după toxicitatea proprie, după toxicitatea compușilor lor inclusiv a celor insolubili în apă, în funcție de efectele asupra sănătății organismelor vii, constatăm:

i) Metale grele din prima clasă, pentru care toate criteriile de clasificare menționate anterior au valori maximale (densitate peste 9500 kg/m³, metale cu toxicitate intrinsecă, toate speciile chimice ale acelor metale solubile și insolubile în apă prezintă toxicitate, efect toxic foarte puternic asupra sistemelor vii). Avem aici Hg, Pb, Bi, elemente evidențiate în Fig 1.1 cu culoare roșie.

ii) Metale grele din cea de-a doua clasă, pentru care toate criteriile de clasificare menționate au valori medii (densitate în intervalul 6500 -10500 kg/m³, toxicitate proprie scăzută a metalului, constatăm că speciile chimice ale acelor metale, solubile și insolubile în apă, prezintă un nivel moderat sau toxicitate scăzută asupra sistemelor vii). Avem aici Cu, Ag, Cd, Sn, Tl, iar în Fig.1.1 sunt evidențiate cu portocaliu.

iii) Metale grele din cea de-a treia clasă, pentru care toate criteriile de clasificare menționate au valori medii sau scăzute (densitate în medie in intervalul 6500 -9400 kg/m³, toxicitate proprie a metalelor foarte scăzută sau absentă, constatăm că speciile chimice ale acestor metale, solubile sau insolubile în apă, au toxicitate scăzută, efect toxic moderat asupra sistemelor vii). Avem aici Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, Rd, Pd, Ir, In, Pt, Au și Po. În Fig.1.1 am marcat aceste metale grele cu galben.

Această clasificare, evidențiată și în Tabelul 1.1, trebuie considerată ca neexhaustivă. În acest sens, respectând criteriul privind efectul asupra sistemelor vii, arătăm că doar un număr relativ mic de metale grele precum Cadmiu, Cupru, Fier, Cobalt, Zinc, Mercur, Vanadiu, Plumb, Nichel, Crom, Mangan, Molibden, Argint și Staniul, precum și metaloizii Arsen și Seleniu sunt asociate cu probleme de mediu, plante, animale sau sănătate umană. Plumbul și cadmiul, care au fost selectate ca metale grele utilizate în această teză, se numără printre cele 20 de metale clasificate drept periculoase sunt eliberate în mediu în proporții care reprezintă o amenințare pentru sănătatea umană [9].

Aprecierile din Tabelul 1.1 iau în considerare faptul că sistemelor vii, pentru a funcționa corect, au nevoie de anumite metale grele precum fier, cupru, zinc, magneziu, mangan și altele. Prin urmare, cantități mici din aceste elemente se găsesc în natură și sunt esențiale pentru sănătatea noastră, dar expunerea la niveluri excesive ale oricăruia dintre aceste elemente poate avea efecte dăunătoare acute sau pe termen lung [10-12].

Nr.	Ζ	Metal	ρ kg/m³	Toxicitate	Toxicitate	Efecte asupra
				metal	compuși	sistemelor vii
1	80	Mercur (Hg)	13550	10	10	10
2	82	Plumb (Pb)	11350	9	10	9
3	83	Bismut (Bi)	9750	8	9	8
4	29	Cupru (Cu)	8960	5	7	7
5	47	Argint (Ag)	10500	4	8	8
6	48	Cadmiu (Cd)	8650	7	8	8
7	50	Staniu (Sn)	7310	6	7	6
8	81	Taliu (Tl)	9320	6	7	8
9	24	Crom (Cr)	7190	5	7	7
10	25	Mangan(Mn)	7430	5	7	6
11	26	Iron (Fe)	7860	4	6	6
12	27	Cobalt (Co)	8900	4	5	6
13	28	Nichel (Ni)	8900	2	5	6
14	30	Zinc (Zn)	7130	2	5	5
15	42	Molibden (Mo)	10220	2	5	5
16	45	Rodiu (Rh)	12410	1	5	5
17	46	Paladiu (Pd)	12020	1	4	5
18	49	Indiu (In)	7310	1	4	5
19	77	Iridiu (Ir)	22400	1	4	5
20	78	Platină (Pt)	21450	1	3	4
21	79	Aur (Ag)	19320	1	2	2
22	84	Poloniu (Po)	13670	3	-	6
*	Punctaj	ul pe o scară de la 1 la	10 conform o	piniei noastre o	corecte	

Tabelul 1.1 Clasificarea metalelor grele în funcție de efectul asupra mediului

Timp de multe decenii, poluarea apei cu metale grele a fost o sursă majoră de îngrijorare datorită nivelului ridicat de pericol toxicologic pe care îl prezintă pentru sănătatea umană, mediu și agricultură. Metalele grele toxice tind să se acumuleze în organismele vii datorită nebiodegradabilității și persistenței lor, provocând o gamă largă de boli și tulburări [13,14,15]. Deci, din cauza toxicității, persistenței și naturii bioacumulative a acestor materiale, studiul îndepărtării metalelor grele din mediul înconjurător este o parte importantă în cercetarea de mediu.

2.3.4 Echilibrul proceselor de adsorbție cu două componente: Cazul adsorbției simultane de Pb⁺² și Cd⁺² utilizând coji de alune (63-65, Cap.2)

În acest subcapitol sunt prezentate datele obținute la sorbția simultană de Pb(II) și Cd(II) pe coji de alune, ca biosorbent, în strat fix de particule cu diametrul 0,7-1 mm. Procedura de lucru pentru sorbția în strat fix a fost prezentată în lucrarea [117].

Datele experimentale, prezentate aici, au fost obținute pentru un debit de 1,4 ml/min și o înălțime a stratului fix de 0,07 m. Stratul este format din particule de coji de alună cu diametru cuprins între 0,76 -1 mm. Concentrația totală de Pb(II) și Cd(II) în faza lichidă, la intrarea în coloană a fost de 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l și, respectiv, 100 mg/l. Pentru valorile de concentrație, jumătate a fost Pb (II) și jumătate a fost Cd (II).

Figura 2.9 arată într-un mod sintetic cele opt curbe de străpungere obținute. Procedura în patru etape, utilizată mai sus pentru sorbția unui singur component, a fost particularizra pentru procesarea curbelor de străpungere din figura 2.8, ce arată dependența q_e de c_e .

În figura 2.9 se arată concentrația c_0 a ambelor specii și, în același timp, reamintim procedura în 4 pași de corelare q_e cu c_e : i) se citesc datele Excel ale curbei de străpungere, ii) se folosesc datele Excel pentru a stabili valoarea integralei din relația (2.31), iii) se stabilesc q_{total} și valorile q_e conform relațiilor (2.32) și (2.33); iv) se determină corespondența q_e cu c_e . Tabelul 2.5 concentrează rezultatul dependenței q_e vs. c_e .



Figura 2.9 Curbe de străpungere obținute pentru adsorbția simultană de Pb(II) and Cd(II) pe particule fine de coji de alune la pH=6 , t= 25° C , h (L) = 0.07 m și Q=1.4 ml/s

Tabelul 2.5 Datele de echilibru obținute la adsorbția simultană de Pb(II) and Cd(II) pe particule fine (0.7 – 1 mm) de coji de alune

Nr.	Condiții	c _{T0} mg/l	$c_0 = c_e mg/l$	Q _{ePb} mg/g	q _{eCd mg/g}
1	$t = 25 {}^{0}C$	25	12.5	10.61	8.34
2	Fixed bed h=0.07 m	50	25	17.79	13.76
3	$Q_l = 1.4 \text{ ml/min}$	75	37.5	22.43	18.88
4	d _p -0.7 -1 mm	100	50	25.13	19.10

Particularizarea modelului Freundlich (2.24), pentru cazul adsorbției simultane de Pb (II) și Cd (II) pe particule de coji de alune, este descris de ecuațiile (2.41) și (2.42). Aplicabilitatea lor

la cazuri concrete este legată de faptul că nu se știe ce valoare are c_{eCd} pentru o anume valoare a c_{ePb} . Am luat în considerare o corecție a acestor relații, așa cum o arată relațiile (2.43) și (2.44), unde α și β pot fi determinate prin minimizarea simultană a abaterilor pătratice medii între valorile calculate și experimentale pentru dependențele q_{ePb} vs. c_{ePb} și q_{eCd} vs. c_{eCd} :

$$q_{ePb}(c_{ePb}) = \frac{K_{Pb}c_{ePb}^{n_{Pb}}}{1 + \left(K_{Pb} + K_{Cd}c_{eCd}^{n_{Cd} - n_{Pb}}\right)}$$
(2.41)

$$q_{eCd}(c_{eCd}) = \frac{K_{Cd}c_{eCd}^{n_{Cd}}}{1 + \left(K_{Cd} + K_{Pb}c_{ePb}^{n_{Pb} - n_{Cd}}\right)}$$
(2.42)

$$q_{ePb}(c_{ePb}) = \frac{\alpha K_{Pb} c_{ePb}^{n_{Pb}}}{1 + \beta K_{Cd} c_{ePb}^{n_{Cd} - n_{Pb}}}$$
(2.43)

$$q_{eCd}(c_{eCd}) = \frac{\alpha K_{Cd} c_{eCd}^{n_{Cd}}}{1 + \beta K_{Pb} c_{eCd}^{n_{Pb}-n_{Cd}}}$$
(2.44)

S-a considerat o procedură similară pentru γ și δ în loc de α și β pentru a exprima acest echilibru. Relațiile (2.45) și (2.46) exprimă această situație:

$$q_{ePb}(c_{ePb}) = \frac{\gamma q_{mPb} b_{Pb} c_{ePb}}{1 + \delta(b_{Pb} + b_{Cd}) c_{ePb}}$$
(2.45)

$$q_{eCd}(c_{ePb}) = \frac{(\gamma - \delta)q_{mCd}b_{Cd}c_{eCd}}{1 + \delta(b_{Pb} + b_{Cd})c_{ePb}}$$
(2.46)

Considerând K_{Pb} , n_{Pb} , K_{Cd} , n_{Cd} din ecuațiile (2.33) și (2.34), valorile și q_{mPb} , b_{Pb} , q_{mCd} , b_{Cd} din ecuațiile (2.35) și (2.36) precum și datele experimentale din tabelul 2.5, minimizarea simultană a abaterilor pătratice medii între valorile calculate și experimentale pentru dependențele q_{ePb} vs. c_{ePb} și q_{eCd} vs. c_{eCd} au fost implementate, pentru a identifica cele mai bune valori ale α , β , γ și δ . Tabelul 2.6 conține valorile identificate pentru α , β , γ și δ și oferă o comparație între valorile calculate și experimentale ale dependențelor q_{ePb} vs. c_{ePb} și q_{eCd} vs. c_{eCd}

.

$$q_{ePb} = 0.806 c_{ePb}^{0.806} \tag{2.33}$$

$$q_{eCd} = 1.662 c_{eCd}^{0.554} \tag{2.34}$$

$$q_{ePb} = \frac{0.575 \, c_{ePb}}{1 + 0.008897 c_{ePb}}, \quad R^2 = 0.992 \tag{2.35}$$

$$q_{eCd} = \frac{0.712c_{eCd}}{1+0.028c_{eCd}} , \qquad R^2 = 0.979$$
(2.36)

Tabelul 2.6. Comparație între valorile calculate și experimentale ale dependențelor

	q_{ePb} vs. c_{ePb} și q_{eCd} vs. c_{eCd}												
Nr.	Parametru	c _{T0}	$c_0 = c_e$	q_{ePb}	$\mathbf{q}_{\mathrm{eCd}}$	q_{ePb}	\mathbf{q}_{eCd}	q_{ePb}	\mathbf{q}_{eCd}				
		mg/l	mg/l	mg/g exp	mg/g exp	mg/g (2.43)	mg/g (2.44)	mg/g (2.45)	mg/g (2.46)				
1	$\alpha = 1.5$	25	12.5	10.61	8.34	8.65	9.03	9.23	8.57				
2	$\beta = 0.08$	50	25	17.79	13.76	15.28	12.99	15.74	14.62				
3	γ= 1.5	75	37.5	22.43	18.88	21.03	16.02	20.59	19.12				
4	$\delta = 0.45$	100	50	25.13	19.10	26.95	18.65	2483	21.59				

Datele din Tabelul 2.6 arată că procedura propusă, care modifică modelele Freundlich și Langmuir pentru adsorbția simultană a doi componenți, aici speciile Pb(II) și Cd(II) pe particule din coji de alune, a dat rezultate bune. Trebuie remarcat însă că în multe cazuri această problemă a echilibrului de sorbție multicomponent este tratată individual pentru fiecare specie, folosind un coeficient de distribuție.

3.5. Intensificarea adsorbției plumbului din ape uzate în câmp ultrasonor folosind coji de alune ca biosorbent- metodologie de design experimental (94-106, Cap. 2)

În cadrul capitolului 2 am arătat că efectuând adsorbția în câmp ultrasonor se realizează o îmbunătățire considerabilă a transferului de solut interfazic. În paragraful anterior am arătat că modelarea statistică a adsorbției prin programarea experimentelor este o soluție pentru a avea maximum de informații cu un efort experimental minim. Acest paragraf reunește aceste două aspecte în cazul concret al îndepărtării Pb (II) din apa poluată, folosind, ca adsorbant, particule de coajă de alun. Capitolul se bazează în întregime pe lucrarea publicată de Bdaiwi Ahmed et all. în 2018 [47]. Deci, folosim aici cea mai mare parte a acestei lucrări publicate.

3.5.1. Introducere în problema îndepărtării metalelor grele din apele uzate

Metalele grele, care apar în apele uzate municipale, sunt considerate "elemente speciale" si, desi nu sunt întotdeauna ținta directă a epurării, ele au un impact semnificativ atât asupra epurării biologice a apelor uzate, cât și asupra corpurilor de apă receptoare [48]. Deoarece, spre deosebire de materia biodegradabilă, metalele grele se acumulează efectiv în tesuturile vii provocând boli grave chiar și la doze foarte mici, Organizația Mondială a Sănătății (OMS) a redus de-a lungul anilor limitele permise de metale în apa potabilă [49]. Dintre toate, plumbul este considerat unul dintre cele mai periculoase metale grele și, în timp ce concentrația sa medie tipică în apele uzate este de aproximativ 60 mg/L, valoarea de referință în apa potabilă este de 10 µg/L. Cu toate acestea, trebuie remarcat faptul că această valoare este menținută și considerată ca provizorie, deoarece plumbul apare din diverse surse (inclusiv conducte), unele greu de controlat, dar și pentru că performanța tratamentelor și performantele metodelor analitice aplicate fac foarte dificilă atingerea unor valori mai mici ale concentrației. Au fost investigate multe tehnici pentru îndepărtarea Pb(II), pornind de la precipitarea convențională [50], până la noi separări membranare [51], dar costurile operaționale ridicate și, mai important, ineficiența la concentrație scăzută, au limitat aplicabilitatea acestora. În schimb, procesele de adsorbție, investigate pe scară largă, s-au dovedit a fi atât eficiente, cât și în unele cazuri ieftine, deoarece

deșeurile agricole și alte deșeuri au fost utilizate ca adsorbanți regenerabili, eficienți, cu costuri reduse [52 – 55].

Cojile de alune, considerate deșeu lignocelulozic din industria alimentară, disponibile în cantități destul de mari în țări precum Turcia și Italia, sunt folosite în prezent drept combustibil pentru ca au putere calorică ridicată. În multe cercetări a fost investigat ca material pentru prepararea cărbunelui activ datorită conținutului ridicat de carbon și scăzut de cenușă [56]. Dar din cauza costurilor ridicate asociate preparării și utilizării cărbunelui activat, cojile de alune, asemenea altor materiale cu costuri reduse, în ciuda potențialului de sorbție mai scăzut, au fost testate ca atare drept biosorbenți pentru metale grele și coloranți [57 – 59]. Obiectivul general al acestui studiu a fost de a demonstra eficacitatea adsorbției asistate de ultrasunete (US-AA) a Pb (II) pe coji de alune. Scopul a fost de a beneficia de efectele mecanice și chimice ale ultrasunetelor pentru a îmbunătăți viteza de transfer de masă. Astfel, efectul US asupra echilibrului și cineticii biosorbției plumbului pe coaja de alune a fost investigat utilizând metodologia suprafeței de răspuns (RSM) bazata pe experiment centrat compus pentru a determina condițiile optime pentru proces.

3.5.2. Proceduri experimentale și echipamente utilizate

Materiale: Cojile de alune achiziționate de pe piața din regiunea Irak au fost folosite în acest studiu. Înainte de utilizare au fost spălate de mai multe ori cu apă distilată și uscate. După aceea, cojile au fost măcinate cu o moară cu cuțite, apoi sitate. Fracția cuprinsă între -0,5 și +0,63 mm a fost utilizată pentru toate experimentele. Soluția stoc, cu o concentrație de 1000 mg/L Pb(II), a fost preparată utilizând Pb(NO₃)₂ de puritate analitică, furnizat de Merck. Soluțiile de lucru, de concentrații specificate, au fost preparate din soluția stoc prin diluare cu apă distilată. Când a fost necesar, pH-ul soluțiilor a fost ajustat utilizând soluții de NaOH 0,1 N și HCI 0,1 N și măsurat cu un pH-metru digital.

Caracterizarea adsorbantului: Morfologia microscopică și compoziția chimică a particulelor măcinate au fost explorate folosind un microscop electronic cu scanare FEI Quanta Inspect F (SEM), operat la 25 kV, echipat cu spectroscopie cu raze X cu dispersie de energie (EDS). Spectrele FT-IR ale particulelor au fost înregistrate într-un spectrometru IR Nicolet 6700 - Thermo Scientific, Accesoriu ATR (cristal ZnSe).

Proiectare experimentelor și optimizarea adsorbției asistate de ultrasunete (US-AA)

Echipamente: S-a utilizat un Procesor cu ultrasunete VCX500 VibraCell Sonics USA, de putere netă 500 Watt și frecvență de 20 kHz, echipat cu o sondă de înaltă intensitate de tip solid

cu diametrul de 19 mm (amplitudine max. 75 µm) potrivită pentru aplicații de volum mediu. Temperatura a fost controlată și menținută constantă cu ajutorul unei băi termostatate.

Probele au fost prelevate din vasul de lucru la intervale de timp predeterminate, iar adsorbantul a fost îndepărtat imediat prin filtrare. Concentrația reziduală de Pb(II) a fost determinată în filtrat utilizând un Agilent ICP Triple Quad (ICP-QQQ). Probele au fost diluate folosind acid azotic 65% Suprapur furnizat de Merck Millipore. Instrumentul a fost operat în modul single-quad.

Experimente de adsorbție: Toate experimentele US-AA au fost efectuate în condițiile optime determinate într-un studiu experimental preliminar: pH=5 și o doză de adsorbant 0.5 g particule de coji măcinate per 50 mL soluție. Fiecare experiment a fost efectuat în condiții batch, folosind 250 mL soluție. Amplitudinea pentru fiecare experiment a fost stabilită la 30%. Concentrația soluției, timpul de adsorbție și temperatura au fost modificate conform matricei Box-Behnken (BBD). Programul STATISTICA (Stat Soft Inc., Tulsa, SUA) a fost utilizat pentru analiza planului experimental și prelucrarea datelor.

Experimente de echilibru: Pentru aceste experimente, concentrația soluțiilor de lucru a variat de la 20 mg/L la 200 mg/L. Restul condițiilor experimentale s-au menținut la fel ca și în cazul experimentelor US-AA (pH=5, doza de adsorbant 0.5 mg la 50 mL soluție, amplitudine 30%). Cantitatea de Pb(II) adsorbită pe unitatea de masă de biosorbent la echilibru a fost calculată folosind următoarea ecuație:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \tag{3.87}$$

Izotermele de adsorbție ca expresie a distribuției moleculelor între fazele solide și lichide au fost dezvoltate și descrise folosind modelele Langmuir și Freundlich (cele mai utilizate din literatură), așa cum este descris în Capitolul 2 și rezumat aici în Tabelul 3.8.

 Tabelul 3.8 Izotermele de adsorbție utilizate în prelucrarea datelor experimentale [60,61]

Izotermă	Formă linearizată		Caracteristici și aplicabilitate
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m}$	(3.88)	adsorbție pe suprafață omogenă adsorbție monostrat
Freundlich	$logq_e = logK_F + \frac{1}{n} \cdot logC_e$	(3.89)	distribuția exponențială a centrilor activi, adsorbție pe suprafață eterogenă

3.5.3 Rezultate și discuții

Caracterizarea adsorbantului. Cojile de alune sunt un material lignocelulozic cu 30% celuloză, 30% lignină și 11% hemiceluloză, în funcție de proveniență. Pentru o mai bună înțelegere a efectului US asupra morfologiei microstructurii au fost efectuate investigații SEM. În Fig 3.4 sunt prezentate imagini SEM și EDS ale particulelor de coji de alune înainte și după adsorbție. Toate imaginile SEM ilustrează structura granulară caracteristică a cojilor de alune,

așa cum au observat alții [62,63]. Cu toate acestea, există o diferență vizibilă între materialul inițial și cel încărcat cu Pb în urma tratamentului cu US. Datorită măcinării, coaja de alune inițială prezintă o structură neregulată, în timp ce, din cauza US, suprafața particulelor tratate este curățată, prezentându-se fără goluri sau rugozități. Graficele EDS, utilizate doar ca test calitativ, indică prezența Pb(II) în toate probele, cu excepția celei inițiale. De asemenea, se poate observa cum concentrația inițială a soluției este, de asemenea, un factor important în procesul de adsorbție. Astfel, pentru concentrația scăzută de soluție de Pb(II), distribuția metalului poate fi caracterizată ca puncte discrete, dar atunci când concentrația a crescut, depunerea de metal a urmat un anumit model în corelație directă cu structura chimică a adsorbantului, cu conglomerații mai mari ca rezultat al efectului combinat al cele trei mecanisme diferite de legare deja raportate: adsorbția simplă, schimbul ionic și complexarea [64].

Spectrele FTIR ale particulelor de coji de alună înainte de adsorbție și după adsorbție la 20 °C pentru o concentrație inițială a soluției de 200 mg/L Pb(II) sunt prezentate în Fig. 3.5. Se observă doar diferențe minore între spectrul inițial și spectrul după adsorbție. Un vârf major situat la 3443 cm⁻¹ pe spectrul inițial ar putea fi atribuit vibrației de întindere –OH, iar vârful la 2886 cm⁻¹ se datorează vibrațiilor de întindere –CH₂. În spectrul particulelor de coji de alune după adsorbție, aceste vârfuri sunt deplasate la 3396 cm⁻¹ și la 2926 cm⁻¹ și sunt mai vizibile indicând o posibilă participare a acestor grupe funcționale la legarea Pb(II) [65]. Benzile la 1612 cm⁻¹ (deplasate la 1610 cm⁻¹ în spectrul particulelor după adsorbție) și la 1515 cm⁻¹ (deplasate la 1510 cm⁻¹ în spectrul particulelor după adsorbție) ar putea fi atribuite întinderii legăturii C=C din inelul aromatic de lignină. Vârful la 1036 cm⁻¹ în spectrul particulelor de după adsorbție, care ar putea fi atribuit întinderii C-O a alcoolilor primari și acizilor carboxilici [64] devine foarte ascuțit în comparație cu spectrul particulelor înainte de adsorbție. Spectrele FTIR ale adsorbantului utilizat în aceste experimente confirmă că acesta are o compoziție complexă și prezintă multe grupuri funcționale care ar putea participa la legarea Pb(II) în timpul adsorbției.

Optimizarea adsorbției Pb(II) pe coji de alune – investigații preliminare: Obiectivul principal al acestui studiu a fost creșterea performanței de adsorbție, ca posibilă metodă industrială de îndepărtare a Pb(II) din apele uzate. Investigațiile anterioare privind adsorbția Pb(II) folosind coji de alune și alți biosorbenți ecologici, cu costuri reduse, indică un timp lung, sau foarte lung, pentru a obține o eficiență bună de biosorbție, de la una sau două ore până la 24 de ore sau chiar mai mult [65]. De asemenea, s-a constatat că utilizarea ultrasunetelor, datorită producerii de cavitații acustice, are un efect pozitiv, accelerând procesele de transfer de masă prin diverse mecanisme [66]. Prin urmare, biosorbția asistată de US a fost luată în considerare în acest studiu, pentru a obține o îndepărtare rapidă și eficientă a Pb(II). Au fost efectuate două seturi distincte de experimente preliminare: 1- Experimente clasice de adsorbție în șarje, în vas

cu agitator mecanic pentru a determina un spectru inițial de parametri de funcționare; 2- Un experiment pregătitor, pentru a evalua timpul necesar stabilirii echilibrului în adsorbția asistată de ultrasunete.



Figura 3.4 SEM-EDS ale (A) cojilor de alune inițiale și după adsorbție asistată de US la 20 °C, (B) $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, (C) $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, (D) $C_0 = 200 \text{ mg/L}$, inclusiv o hartă a distribuției Pb (II)



Figura 3.5 Spectre FTIR ale particulelor de coji de alune: a) înainte de adsorbție și b) după adsorbția speciei Pb(II)

Performanța biosorbției a fost exprimată ca eficiență de adsorbție/îndepărtare a poluanților (R), calculată după relația (3.90):

$$R(\%) = (C_0 - C_r)/C_0 \cdot 100$$
(3.90)

Trebuie menționat încă de la început că, întrucât posibila aplicare este în domeniul epurării apelor uzate, concentratia solutiei de Pb(II) în experimentele preliminare s-a mentinut la o valoare destul de scăzută: 50 mg/L. În ceea ce privește timpul de contact, așa cum au raportat alte cercetări anterioare [64] - s-a considerat că 180 de minute sunt suficiente pentru a obține echilibrul. Compușii polifenolici cu grupări hidroxil (cum ar fi lignina) sunt considerați situsurile active responsabile pentru îndepărtarea Pb(II) din soluțiile apoase [64], astfel, datorită acestei compoziții specifice, principalii parametri investigați au fost pH-ul, doza de adsorbant și timpul de contact. Dimensiunea particulelor a fost menținută în intervalul 0.5 - 1.13 mm pentru o separare ulterioară usoară, cu un consum redus de energie a particulelor solide (în perspectiva aplicării la scară industrială). Rezultatele setului 1 de experimente, neprezentate aici, indică o eficiență bună de îndepărtare pentru pH în jurul valorii de 4 - 5, și o eficiență slabă la valori mai mici sau mai mari ale pH-ului, în acord cu date raportate anterior în literatură [67]. După cum era de așteptat, încărcarea superficială a sorbetului este dependentă de pH și influențează adsorbția. De asemenea, doza optimă de adsorbant a fost stabilită la valoarea de 0,5 mg pentru fiecare 50 ml de soluție. Doza crescută nu a îmbunătățit semnificativ adsorbția. Într-o abordare mai conservatoare, timpul necesar pentru evaluarea eficientei îndepărtării a fost investigat în două experimente: un experiment simplu (şarje, cu agitare, fără US) și unul asistat de ultrasunete, fiecare cu durata de 220 min, în aceleași condiții (Setul 2): pH 5, concentrația inițială a soluției 50 mg/L, temperatură 25 °C. Rezultatele au indicat că adsorbția asistată de US a fost foarte rapidă în comparație cu cea simplă. În plus, un timp de contact mai lung duce la o scădere ușoară a eficienței de îndepărtare din cauza rupturii particulelor sub efectul US, așa cum se observă vizual.

Adsorbția Pb(II) pe coji de alune – Optimizare utilizând Metodologia Suprafeței de Răspuns (RSM): Având în vedere rezultatele și concluziile experimentelor preliminare, Setul 1 și Setul 2, condițiile pentru experimentele US-AA au fost stabilite așa cum este indicat în Secțiunea Experimentală. Această investigație își propune să determine condițiile optime pentru adsorbție asistată de US a Pb(II) pe coji de alune, printr-un experiment factorial cu 3 factori și 3 niveluri (Box Behnken). Această metodologie permite formularea unei ecuații pătratice pentru a descrie procesul:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j$$
(3.91)

Eficiența modelului, generată după analiza de regresie a răspunsului, a fost testată prin ANOVA și testul *F* Fisher. Interacțiunile dintre variabile au fost, de asemenea, reprezentate folosind diagrame tridimensionale de suprafață de răspuns. Factorii procesului sunt: timpul de contact (X₁), concentrația inițială a soluției (X₂) și temperatura soluției (X₃). Cele trei niveluri ale factorilor sunt -1 (scăzut), 0 (punctul central) și +1 (mare). Variabila dependentă este considerată eficiența de îndepărtare. În Tabelul 3.9 sunt prezentate nivelurile și codul variabilelor selectate pentru experimentul factorial.

Tabelul 3.5 Factori și invelui l'experimentale										
Factori		Niveluri								
	-1	0	+1							
X_1 (timp, min)	4	7	10							
X ₂ (conc. inițială Pb(II), mg/L)	20	50	80							
X ₃ (temperatura, °C)	20	30	40							

Tabelul 3.9 Factori și niveluri experimentale

Nr.	X1	X ₂	X ₃	Y ₁ experimental	Y ₁ teoretică
exp.				(%)	(%)
1	-1	-1	0	91.62	91.62
2	1	-1	0	92.18	92.08
3	-1	1	0	96.68	96.78
4	1	1	0	97.07	97.07
5	-1	0	-1	96.28	96.00
6	1	0	-1	96.32	96.13
7	-1	0	1	93.91	94.09
8	1	0	1	94.43	94.71
9	0	-1	-1	92.52	92.81
10	0	1	-1	97.30	97.48
11	0	-1	1	90.92	90.74
12	0	1	1	96.51	96.22
13	0	0	0	95.79	95.55
14	0	0	0	95.63	95.55
15	0	0	0	95.23	95.55

eficiența adsorbției obținută experimental și teoretic (Y_1)

Tabelul 3.10 Matricea experimentală Box-Behnken a variabilelor independente și

Variabilele independente codificate și matricea experimentală sunt prezentate în Tabelul 3.10 împreună cu valorile experimentale și teoretice/calculate obținute pentru eficiența de îndepărtare a Pb(II) (Y₁). Tabelul 3.11 rezumă rezultatele pentru analiza varianței (ANOVA) urmată de testul statistic al lui Fisher (testul *F*) pentru datele experimentale obținute conform experimentului factorial. După cum se poate observa în Tabelul 3.11, testul *ANOVA* al modelului de regresie arată că modelul pătratic este semnificativ, având o valoare mare a coeficientului de determinare R^2 (0,98956) indicând că 98,95% din variația totală se explică prin acest model de regresie pătratică. Gradul ridicat de adecvare al modelului pătratic este susținut și de testul *F* Fisher (Fmodel este 38,40) cu o valoare de probabilitate foarte scăzută (Pmodel >F = 0,00043). Următoarea ecuație, exprimată în termeni de variabile codificate, pentru eficiența de îndepărtare (Y_1) a fost obținută prin analiza de regresie:

$$Y_1 = 95.55303 + 0.18841X_1 - 0.11938X_1^2 + 2.53861X_2 - 1.04085X_2^2 - 0.83092X_3 - 0.19585X_3^2 - 0.0444X_1X_2 + 0.12083X_1X_3 + 0.20093X_2X_3$$
(3.92)

Termen	Suma pătratelor	DF	Media	F	р
			pătratică		
Model	0.158619	9	0.017624	38.40290	0.000436 ^a
X ₁	0.28397	1	0.28397	2.1834	0.199555
X ₂	0.05262	1	0.05262	0.4046	0.552701
X ₃	51.55651	1	51.55651	396.3962	0.000006 ^a
X_1^2	4.00010	1	4.00010	30.7551	0.002618 ^a
X_2^2	5.52348	1	5.52348	42.4677	0.001272 ^a
X_{3}^{2}	0.14163	1	0.14163	1.0890	0.344506
X ₁ X ₂	0.00789	1	0.00789	0.0606	0.815289
X ₁ X ₃	0.05840	1	0.05840	0.4490	0.532505
X ₂ X ₃	0.16148	1	0.16148	1.2416	0.315841
Error	0.65032	5	0.28397	2.1834	0.199555
Total SS	62.29555	14			
$R^2 = 0.98956$	Adj R ² =0.97077				

Tabelul 3.11 ANOVA test pentru funcția de răspuns Y₁ (eficiența de îndepărtare)

^aP<0.05 se consideră semnificativ

Valorile lui p mai mici de 0,05 din Tabelul 3.11 indică faptul că termenii semnificativi în ecuația modelului sunt termenul liniar X₃ și termenii pătratici: X₁ și X₂. Toate celelalte variabile inițiale și factori de interacțiune nu s-au dovedit a fi semnificative statistic la limitele de încredere de 95%. Modelul pătratic adaptat simplificat (termenii nesemnificativi din punct de vedere statistic, bazați pe valorile p mai mari de 0.05, au fost omiși) este descris prin ecuația (3.93).

$$Y_1 = 95.55303 - 0.83092X_3 - 0.11938X_1^2 - 1.04085X_2^2$$
(3.93)

Aceste ipoteze sunt susținute și de diagrama Pareto pentru efectul parametrilor de proces și ale interacțiunilor acestora asupra eficienței de îndepărtare a Pb(II), prezentată în Fig. 3.12.



Figura 3.12 Diagrama Pareto a principalelor efecte obținute din experimentul factorial



Figura 3.13 Graficele suprafeței de răspuns obținute din pentru eficiența îndepărtării plumbului (Y₁) în funcție de (A) timpul de contact (X₁) și concentrația inițială de Pb(II) (II) (X₂), (B) timpul de contact (X₁) și temperatura (X₃), (C) concentrația inițială de Pb(II) (X₂) și temperatura (X₃) Graficele suprafeței de răspuns sunt, de asemenea, potrivite pentru a prezice eficiența de îndepărtare a Pb(II). În Fig. 3.13 este prezentată suprafața de răspuns în funcție de două variabile în timp ce a treia variabilă a fost menținută constantă la 0 valori codificate. Din Fig. 3.13A se poate observa că un factor foarte important pentru îndepărtarea Pb(II) este concentrația inițială a soluției și astfel eficiența maximă de îndepărtare fiind obținută pentru $X_2=1$ ca variabilă codificată, adică o concentrație de Pb (II) de 80 mg/L. La valori mai mici de concentrație eficiența de îndepărtare scade. Din Fig. 3.13B observăm că graficul indică faptul că ambele variabile (temperatura și timpul de lucru) nu sunt variabile semnificative pentru eficiența de îndepărtare a Pb (II). Fig. 3.13C confirmă concluziile de mai sus, din variabilele independente alese, doar concentrația inițială de Pb(II) fiind cea mai importantă în determinarea eficienței de îndepărtare.



Figura 3.14. Profiluri pentru eficiența de îndepărtare estimată și nivelul de dezirabilitate pentru diferiți factori de influență adsorbția optimă a Pb(II) în câmp US pe coji de alune

Profilurile de dezirabilitate au fost obținute folosind software-ul STATISTICA și alocarea profilurilor prezise la o scară cuprinsă între 0.0 (nedorit) și 1.0 (dezirabil). Pentru experimentele noastre, dezirabilitatea de 0 a fost atribuită pentru valoarea minimă a lui Y₁ (90,92) și dezirabilitatea de 1 a fost atribuită pentru valoarea maximă a eficienței de îndepărtare (Y₁ = 97,30). Pe baza rezultatelor prezentate în Fig. 3.14, valorile codificate pentru fiecare variabilă estimată a avea un scor de dezirabilitate de 1 sunt: X₁=1, X₂=1 și X₃=-0,5, ceea ce înseamnă că variabilele modelului optimizat sunt: timpul 10 minute, concentrația inițială de Pb (II) 80 mg/L și temperatura de lucru 25 °C. Pentru validarea acestor rezultate au fost efectuate noi experimente (în duplicat) pentru valorile optimizate ale variabilelor. Rezultatele experimentale sunt în acord cu datele obținute din analiza optimizării dezirabilității. Adsorbția asistată de US a Pb(II) pe coji de alune – studiul de echilibru: Într-o abordare conservatoare, 20 de minute au fost considerate necesare pentru a atinge echilibrul pentru toate experimentele de adsorbție asistată de US. Modelele convenționale, Langmuir și Freundlich au fost utilizate pentru a analiza datele experimentale pentru concentrație inițială a soluției de Pb(II) cuprinsă între 20 și 200 mg/L. Ceilalți parametrii au fost menținuți la valorile optime indicate anterior. După cum se poate observa în Figura 3.15, modelul Langmuir descrie mai bine procesul US-AA, cu un coeficient de corelație acceptabil (R^2 în jur de 95 %). Conform acestui model, capacitatea maximă de adsorbție (q_m) obținută este de 147 mg/g, pentru experimentele la 20 °C, arătând o bună capacitate de adsorbție a cojilor de alune pentru Pb(II) în câmp ultrasonor, comparabilă cu alți adsorbanți anterior investigați. Valoarea parametrului <n> în izotermele Freundlich, mai mare de 1.0, indică afinitatea cojilor de alune pentru Pb(II), nu la fel de mare ca pentru alți adsorbanți [61], dar în intervalul valorilor obținute pentru coji de alune în adsorbție clasică raportate de alți cercetători [64]. Totuși, coeficientul de corelație este mai mic, arătând neadecvarea acestui model pentru interpretarea datelor experimentale.



Figura 3.15 Izotermele Langmuir (graficele A) și Freundlich (graficele B) obținute pentru adsorbția asistată de US a Pb(II); 1 – 20 °C, 2 – 30 °C, 3 – 40 °C

4.2.5. Experimentele de sorbție dinamică (116, Cap. 4)

Măsurători ale dinamicii sorbției pe coji de alune, pentru fiecare dintre cele două specii (ioni de Pb și de Cd) și pentru cele două specii împreună au fost efectuate. Acestea au fost concepute ca măsurători pentru a identifica echilibrul de sorbție, dar pentru o singură concentrație de specii în lichid și prin măsurarea stării dinamice a concentrației de specii în fază lichidă. În primul rând, aceste măsurători au fost făcute atunci când contactarea fazelor are loc în absența ultrasunetelor. Temperatura de lucru a fost cea care caracterizează izotermele de sorbție, în timp ce viteza de agitare și concentrația solidului în sistem a fost fixată la 180 rpm, respectiv 10 g/L. Au fost efectuate de asemenea măsurători de dinamică în prezența câmpului ultrasonor.

4.2.6. Modelarea adsorbției dinamice (116-119, Cap.4)

Modelarea dinamicii sorbției batch pentru unul sau mai multi soluti (specii ce se adsorb) este o problemă dificilă datorită numărului de parametri ai ecuațiilor și restricțiilor care descriu procesul [18,19]. Luând în considerare experimentele noastre și mai multe altele din literatură [18-23], considerăm că la nivelul particulelor de coji de alună, în interiorul acestora, difuzia speciilor (Pb(II) sau/și Cd(II)) și reacția lor cu site-urile active ale cojilor controlează viteza de sorbție. Pentru stabilirea modelului matematic corespondent au fost considerate următoarele ipoteze: i) amestecarea perfectă a lichidului caracterizează curgerea fazei lichide; ii) particulele de sorbent (coji de alune) au o structură poroasă, o formă sferică cu aceeași rază echivalentă (R) și sunt înconjurate de un lichid perfect amestecat; iii) în funcție de tipul de experiment, moleculele active cu Pb(II) sau/și Cd(II) difuzează în porii particulelor solide, unde acestea sunt adsorbite pe centrii activi ai suprafeței; iv) rata globală de adsorbție a speciilor moleculare depinde de competiția dintre procesele de adsorbție și desorbție; v) cinetica procesului de sorbție este liniară în raport cu gradul de acoperire a suprafeței porilor și concentrația speciilor în fază solidă; vi) cinetica procesului de desorbție este liniară în raport cu concentrația speciilor în fază solidă; vii) experimentele de sorbție urmează condițiile procesului izoterm.

Dacă ne uităm la modelele fenomenologice din capitolul 3, atunci descoperim că ipotezele noastre se potrivesc modelului 3.3.2, cu schimbarea modelului de adsorbție cinetică neliniară cu modelul de adsorbție cinetică liniară. Deci, la nivel de particule avem difuzie poroasă cu modelul de adsorbție cinetică liniară. Conform considerațiilor de mai sus, rezultă următorul sistem de ecuații și restricții. Ele exprimă modelul matematic de proces pentru dinamica sorbției simultane de Pb(II) și Cd(II) pe HS:

- ecuația de conservare a speciilor de concentrație c_i în lichidul din particulele poroase de adsorbant:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_{ef,i} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - v_{Ri}(c_i, c_{si})$$
(4.5)

- ecuația cineticii speciilor aparținând fazei solide (particule de coji de alune):

$$\frac{\rho_P}{\varepsilon_P} \frac{\partial c_{si}}{\partial \tau} = v_{Ri}(c_i, c_{si}) \tag{4.6}$$

- ecuația vitezei globale de adsorbție pentru specia considerată:

$$v_{Ri}(c_i, c_{si}) = k_{ai}(1 - \frac{\sum_{i=1}^{N} \alpha_i c_{si}}{Q})c_i - k_{di} \frac{\rho_P}{\varepsilon_P} c_{si}$$
(4.7)

- ecuația vitezei de transfer de masă a speciei pentru faza solidă:

$$-V_l \frac{dc_{li}}{d\tau} = m_s \frac{dc_{si\,\mathrm{mn}}}{\mathrm{d}\tau} \tag{4.8}$$

- ecuația concentrației medii momentane pentru specia *i* în fază solidă:

$$c_{si,mn}(\tau) = \frac{1}{R} \int_{0}^{R} c_{si}(r,\tau) dr$$
(4.9)

- condițiile inițiale pentru câmpul de concentrații a speciilor în lichid și solid:

$$\begin{aligned} \tau &= 0 & 0 \leq \mathbf{r} < \mathbf{R} & c_{i} = 0, \quad c_{si} = 0 \\ \tau &= 0 & r > R & c_{li} = c_{li0}, \end{aligned}$$
 (4.10)

- condițiile limită pentru difuzia speciilor (ec. (4.5)) în particulele solide de coji de alune:

$$\tau > 0 \qquad \mathbf{r} = 0 \qquad \frac{\mathrm{d}\mathbf{c}_{i}}{\mathrm{d}\mathbf{r}} = 0, \quad \frac{\mathrm{d}\mathbf{c}_{si}}{\mathrm{d}\mathbf{r}} = 0$$

$$\tau > 0 \qquad \mathbf{r} = R \qquad V_{l} \frac{\mathrm{d}\mathbf{c}_{li}}{\mathrm{d}\tau} = -D_{efi} S\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{c}_{i}}{\mathrm{d}\tau}\right) \qquad (4.11)$$

Sistemul de ecuații și restricții (4.5) - (4.11) a fost transpuse numeric printr-o metodă adecvată a diferențelor finite într-o problemă de identificare a parametrilor, unde valorile concentrației medii momentane a speciilor în fază lichidă $\{c_{li,}(\tau)\}$, în funcție de valorile parametrilor cunoscuți, respectiv R, ε_P , ρ_P , α_i , Q, c_{i0} , c_{li0} și parametrii necunoscuți $D_{ef,i}$, k_{ai} , k_{di} , sunt raportate la concentrația medie măsurată a speciilor în fază lichidă. Prin minimizarea funcției obiectiv descrisă de ecuație (4.12), în care $c_{li,exp}(\tau)$ este concentrația experimentală a speciei *i* în fază lichidă la timpul τ_j , au fost identificate valorile $D_{ef,i}$, k_{ai} and k_{di} .

$$f(D_{ef,i}, k_{ai}, k_{di}) = \sum_{j} [c_{li,mn}(\tau_{j}) - c_{li,exp}(\tau_{j})]^{2}$$
(4.12)

Este important să arătăm că din datele de echilibru putem obține o estimare pentru raportul constantelor de reacție ale proceselor de sorbție și desorbție. De asemenea, de aici se obține estimativ Q, capacitatea totală de sorbție a adsorbantului. Dacă se consideră în ec. (4.7) condițiile

de echilibru, pentru sorbția monocomponent, rezultă ecuația (4.4) cu $a = \left(\frac{k_d}{k_a}\right) \left(\frac{\rho_p}{\epsilon}\right)$. Pentru sorbția simultană pe coți de alună când se consideră condițiile de echilibru pentru relația (4.7) rezultatul este sistemul de ecuații (4.13) și (4.14), care poate arăta valori pentru Q, $\alpha_1, \alpha_2, k_{d1}/k_{a1}$ și respectiv k_{d2}/k_{a2} .

$$\frac{k_{d1}}{k_{a1}}\frac{\rho_p}{\varepsilon} = \left(1 - \frac{\alpha_1 c_{s1e} + \alpha_2 c_{s2e}}{Q}\right) \left(\frac{c_{l1e}}{c_{s1e}}\right) \tag{4.13}$$

$$\frac{k_{d2}}{k_{a1}}\frac{\rho_p}{\varepsilon} = \left(1 - \frac{\alpha_1 c_{s1e} + \alpha_2 c_{s2e}}{Q}\right) \left(\frac{c_{l2e}}{c_{s2e}}\right) \tag{4.14}$$

4.2.7 Rezultate și discuții (125-128, Cap.4)

Al treilea rezultat al acestei cercetări se referă la dinamica sorbției pe coji de alune (biosorbent) a Pb(II) și Cd (II) în sistem monocomponent sau competitiv, când pH-ul este stabilit la 5,5, raportul lichid solid corespunde cu 10 g/L și diametrul particulelor de coji de alune este fixat la 0.875 mm. Datele experimentale privind dinamica sorbției au constat în măsurarea concentrației de specii transferabile în fază lichidă, în timpul unui experiment. Datele de mai jos indică aceste măsurători, pentru toate cele 6 cazuri investigate. În cazul sorbției unei singure specii/monocomponent, algoritmul de identificare a celor doi parametri ai modelului (D_e și k_a unde k_d provine de la K_e și k_a) a constat în: i) transpunerea numerică a modelului dinamic ((4.5) -(4.11)) în expresia sa ca funcție care arată concentrația dinamică a speciilor în lichid numeric $c_{lc}(D_e, k_a)$, ii) construirea funcției obiectiv (4.12) pentru identificarea parametrilor pe baza valorilor experimentale, c_{lex} , iii) minimizarea funcției obiectiv după parametrii modelului, iv) tabelarea valorile parametrilor identificați; v) reprezentările grafice ale corespondenței dintre dinamica experimentală și modelul rezultat și ale senzitivității modelului față de coeficientul efectiv de difuzie.



Figura 4.8 Dinamica concentrației Pb(II) și Cd(II) în lichid (stânga) și senzitivitatea abaterii medii pătratice a concentrațiilor față de coeficientul de difuzie (contactare non US, adsorbție monocomponent) (dreapta): linie – date teoretice obținute cu valorile din Tabelul 4.7, puncte –date experimentale (roşu Pb(II), magenta Cd(II)); dreapta –roşu Pb(II), albastru Cd(II))

O procedură similară a fost utilizată în cazul sorbției competitive. În acest caz, în loc de funcție numerică cu doi parametri, $c_{lc}(D_e, k_a)$, avem funcția echivalentă cu patru parametri, $c_{lc}(D_{e1}, k_{a1}, D_{e2}, k_{a2})$. Nu este recomandat să se identifice mai mult de doi parametri folosind un singur set de date [16]. Astfel, pentru sorbția competitivă s-a considerat că valorile $D_{e1}, k_{a1}, D_{e2}, k_{a2}$ sunt apropiate de cele care caracterizează sorbția cu un singur component. Se poate vedea de altfel, că aceste valori dau o bună corelare cu datele experimentale. Tabelul 4.7 prezintă valorile identificate ale parametrilor modelului dinamic, pentru toate cele patru cazuri investigate experimental.

Figura 4.8, prin dependența c_l vs τ , experimentală și conform modelului, și prin senzitivitatea abaterii medii pătratice a concentrațiilor în funcție de D_e , arată o bună calitate a identificării parametrilor, și anume D_e și k_a la adsorbția monocomponent fără US, pentru Pb(II0 și Cd(II) pe coji de alune. În Figura 4.9 sunt reprezentate aceleași dependențe ca în cazul figurii 4.8, dar pentru contactare în câmp US. Dependențe experimentale și prezise de model ale dependenței c_l de τ sunt prezentate în figura 4.10. În partea din stânga a figurii este dinamica c_l pentru sorbția competitivă a Pb(II) și Cd(II) pe coji de alune fără câmp US pentru timp sub 100 min. Figura din dreapta arată aceeași dinamică în prezența câmpului US

Tabelul 4.7 Parametrii identificați ai modelului dinamic (pH= 5.5, $m_{HS} = 10 \text{ g/l}, t = 25 \text{ }^{0}\text{C}$)

Caz	Fără US	Fără US	Cu US	US	Fără US	Cu US	
	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II	Cd(II)	Pb(II) Cd(II)	Pb(II) Cd(II)	
K _e	5.95 10 ⁻⁴	6.58 10 ⁻⁴	8.94 10 ⁻⁵	7.62 10 ⁻⁴	6.02 10 ⁻³ 8.11 10 ⁻³	5.51 10 ⁻³ 7.61 10 ⁻³	
k _a s ⁻¹	2.91 10 ⁻⁴	4.35 10 ⁻⁴	4.05 10 ⁻³	6.43 10 ⁻³	9.05 10 ⁻⁵ 4.13 10 ⁻⁵	$3.01 \ 10^{-4} \ 2.25 \ 10^{-4}$	
D _e m ² /s	2.9 10 ⁻⁸	3.5 10 ⁻⁸	6.4 10 ⁻⁷	6.1 10 ⁻⁷	$1.5 \ 10^{-8}$ $1.6 \ 10^{-8}$	6.3 10 ⁻⁷ 6.1 10 ⁻⁷	



Figura 4.9 Dinamica concentrației Pb(II) și Cd(II) în lichid (stânga) și senzitivitatea abaterii medii pătratice a concentrațiilor față de coeficientul de difuzie (contactare în câmp US, adsorbție monocomponent) (dreapta): linie – date teoretice obținute cu valorile din Tabelul 4.7, puncte –date experimentale (roșu Pb(II), magenta Cd(II)); dreapta –roșu Pb(II), albastru Cd(II))



Figura 4.10 Dinamica concentrației Pb(II) și Cd(II) în lichid pentru adsorbția monocomponent (stânga) și asistată de US (dreapta): linie – date teoretice obținute cu valorile din Tabelul 4.7, puncte – date experimentale (roșu Pb(II), albastru Cd(II))

Cele prezentate mai sus permit evidențierea mai multor aspecte, de interes general și particular pentru cazul studiat. Arătăm astfel: i) dinamica sorbției în câmpul ultrasonor este de aproape 30 de ori mai rapidă decât cea în absenta acestuia (fig. 4.8 comparativ cu fig. 4.9, partea stângă a figurilor, respectiv fig. 4.10 partea stângă și dreapta); ii) fig. 4.8, 4.9 și 4.10 arată că aspectul curbelor dinamicii sorbtiei, în toate cele 4 cazuri investigate, este acelasi; deci se poate considera că în orice caz procesul evoluează similar și deci poate fi caracterizat cu același model; iii) coeficienții de difuzie pentru Pb(II) și Cd(II), la sorbția monocomponent, sunt, în medie, de 20 de ori mai mari în câmp ultrasonic (6.4 10⁻⁷ respectiv 6.1 10⁻⁷) decât în absența acestuia (2.9 10⁻⁸ respectiv 3.5 10⁻⁸); iv) având în vedere proximitatea structurală dintre speciile Pb(II) și Cd(II), coeficienții lor de difuzie în cojile de alună, indiferent de procedura de sorbție, sunt foarte apropiați, așa cum se arată în ultimul rând din Tabelul 4.7; v) interacțiunea dintre Pb(II) și Cd(II) în sorbția competitivă fără US prezintă diferențe concrete, cuantificabile, de aproape 2.5 ori, între coeficientii de difuzie în coji de alune în adsorbtie monocomponent si cei corespunzători difuziei competitive (valori din ultima linie în tabelul 4.7 coloanele 2 și 4 comparativ cu valorile din aceeasi linie coloana 6); vi) la contactarea în câmp US efectul interactiunii speciilor asupra sorbtiei competitive nu pare a fi semnificativ (valorile din ultima linie coloanele 4 si 5 nu diferă de cele din aceeași linie coloana 7); vii) valorile coeficientului de difuzie pentru Pb(II) și Cd(II) în structura vegetală corespund altor valori publicate [39-41] și sunt în intervalul difuziei speciilor ionice în adsorbanții cu structură dură medie [42]; viii) alături de diferențierea dată de coeficientul de difuzie, diferența mare dintre viteza procesului de sorbție în prezența US și cea în absenta US este sustinută si de diferentierea semnificativă între constantele de viteză a sorbtiei k_a ; găsim astfel pentru sorbție monocomponent k_{aUSPb}/k_{aNUSPb} = 13.92 (tabel 4.7: valoare linie 3 coloana 4, comparată cu valoare linie 3 coloana 2), $k_{aUSCd}/k_{aNUSCd} = 14.78$ (tabel 4.7: valoare linie 3 coloana 5 comparată cu valoare linie 3 coloana 3) respectiv $k_{aUSPb}/k_{aNUSPb} = 3.35$ și k_{aUSCd}/k_{aNUSCd} = 5.44 (raportul calculat cu valorile din tabelul 4.7 linie 3 coloană 7 și 6) în sorbție competitivă; ix) comparând valorile constantelor vitezei de adsorbție (tabelul 4.7 rând 3) precum și raporturile acestor constante date mai sus se apreciază că în sorbția competitivă concurența speciilor pentru majoritatea situsurilor active face ca frecvența de ocupare a acestora să fie mai mică decât în lipsa competitivității (tabel 4.7: 9.05 10⁻⁵<2.910⁻⁴; 4.13 10⁻⁵<4.34 10⁻⁴, 3.01 10⁻ ⁴<4.05 10⁻³, 2.25 10⁻⁴<6.43 10⁻³). Cele prezentate confirmă că modelul de dinamică de sorbție a speciilor Pb(II) și Cd(II) pe coji de alune este adecvat. Astfel, a fost posibil să se identifice coeficienții de difuzie ai speciilor Pb(II) și Cd(II) precum și coeficienții vitezelor de sorbție și desorbție ale acestor specii în interacțiunea lor cu structura adsorbantului vegetal, în absența sau prezența câmpului US.

5.3.2 Modelarea sorbției competitive de Pb(II) și Cd(II) în strat fix de coji de alune (143-145 Cap. 5)

Din ceea ce am arătat în capitolul 3 se poate deduce că atunci când speciile Pb(II) și Cd(II) sunt simultan adsorbite în strat fix, patru ecuații parțial diferențiale dau evoluția procesului la nivel de particulă [31,32]. Luând în considerare valorile coeficienților de difuzie ai speciilor Pb(II) și Cd(II) în particulele coji de alune (tabelul 3.5, Capitolul 3), ecuațiile diferențiale parțiale pentru câmpul de concentrație în particule ar trebui să fie 2D. Deoarece fluxul introduce și coordonata spațială, rezultă că modelul complet al procesului trebuie să fie 3D. Dar dacă se acceptă că având particule mici putem neglija difuzia în interiorul acestora, atunci ecuațiile modelului de sorbție pot fi scrise 2D, prezentând modificări în funcție de z și τ. În acest caz putem lua în considerare următoarele ipoteze despre evoluția procesului: a) viteza netă la nivel de particulă este dată de competiție între sorbția și desorbția speciilor, în funcție de gradul de ocupare a locurilor active de sorbent. b) modelele liniare combinate sunt acceptabile pentru vitezele proceselor de sorbție și desorbție. c) curgerea piston cu dispersie axială caracterizează curgerea lichidului în stratul fix. În aceste condiții, modelul matematic al procesului este descris prin intermediul următorului ansamblu de relații:

- ecuațiile de conservare pentru speciile ionice aflate în lichidul în curgere:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + v \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_l \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - v_{si}(c_j, s_j), i = Pb(II), Cd(II); j = Pb(II) and Cd(II)$$
(5.21)

- ecuațiile de descriu vitezele nete de sorbție a speciilor:

$$v_{si}(c_j, s_j) = k_{ai}(1 - \frac{\sum_{j} a_{ij} s_j}{Q_i})c_i - k_{di} s_i, i = Pb(II), Cd(II); j = Pb(II) and Cd(II)$$
(5.22)

- ecuații de conservare care dau acumularea de Pb(II) și Cd(II) în particulă:

$$\frac{\partial s_i}{\partial \tau} = v_{si}(c_j, s_j), i = Pb(II), Cd(II); j = Pb(II) and Cd(II)$$
(5.23)

- condiții de univocitate pentru ecuațiile parțial diferențiale de mai sus:

$$\tau = 0, \ 0 < z < H, \ c_j = 0, \ s_j = 0, \ j = Pb(II) \ and \ Cd(II)$$
 (5.24)

$$\tau > 0, \ z = 0, \ c_{j} = c_{j0}, \ j = Pb(II) \ and \ Cd(II)$$
 (5.25)

$$\tau > 0, \ 0 < z < h, \ c_j \le c_{j0}, \ s_j \le s_j^*, \ j = Pb(II) \ and \ Cd(II)^-$$
(5.26)

$$\tau > 0, z = H, \ \frac{dc_j}{dz} = -\frac{v}{D_l} (c_j - c_{jex}), j = Pb(II) \ and \ Cd(II)$$
 (5.27)

Analiza modelului format din ansamblul relațiilor (5.21) – (5.27), arată că este posibil să fie integrat numeric deoarece: i) Viteza curgerii în stratul fix, *v* poate fi calculată cunoscând debitul (1,4 ml/s) secțiunea de curgere prin strat (3,14 cm²). ii) Coeficientul de dispersie axială D_l este exprimat din $Pe_d = 2$. iii) Constantele cinetice de sorbție și desorbție pentru speciile care participă la sorbție sunt preluate din tabelul 5.5, care este o selecție din tabelul 5.5, Capitolul 4.

Tabelul 5.5 Constantele de echilibru și constantele procesului de sorbție la sorbția monocomponent și competitivă a Pb(II) și Cd(II) pe particule de coji de alune (t= 25 °C, c₀ = 50 mg/L)

Case	Fără US Pb(II)	Fără US Cd(II)	Fără US Pb(II) Cd(II)
K _e	5.95 10 ⁻⁴	6.58 10 ⁻⁴	6.02 10 ⁻³ 8.11 10 ⁻³
$k_a s^{-1}$	2.91 10 ⁻⁴	4.35 10 ⁻⁴	9.05 0 ⁻⁵ 4.13 10 ⁻⁵

5.3.3 Rezultate obținute prin integrarea modelului numeric (145 – 146, Cap. 5)

Un program de integrare numerică cu 20 de pași de integrare de-a lungul z, de la 0 la h, și 1000 de secvențe de timp de 18 s/secvență a permis generarea celor 4 matrici care dau dinamica spațio-temporală a Pb(II) și Cd(II) în stratul fix de solid și în lichidul care curge prin strat. A fost astfel posibilă extragerea curbei de străpungere și trecerea la ea în comparație cu cea dată în figura 5.8.



Figura 5.9 Adsorbția simultană de Pb(II) și Cd(II) obținută din modelul (5.21) – (5.27) (dinamica 3D (stânga), dinamica 2D pentru intervale specifice de timp (centru), curbe de străpungere (dreapta), t = 25 °C, v = 0.011 cm/s, Dl = 0.0055 cm²/s, k_{aPb(II)}, k_{dPb(II)}, k_{aCd(II)}, k_{dCd(II)}-conform tabel 5.5)

Rezultatele simulării cazului concret de îndepărtare competitivă într-un strat fix de particule de coji de alune a Pb(II) și Cd(II) sunt concentrate în figura 5.9. În primul rând, cele prezentate ne arată capacitatea de pătrundere în proces cu ajutorul modelului, adică putem vedea ce se întâmplă în strat în orice poziție și în orice moment (reprezentare 3D) sau putem alege să vedem starea speciilor transferabile, Pb(II) și Cd(II), concentrațiile de-a lungul stratului în momente de timp selectate (reprezentare 2D) și, evident, putem avea curba de străpungere. În al doilea rând, putem alege orice situație de simulare dorim, așa cum se arată în figura 5.10, unde efectul reducerii la jumătate a vitezei curgerii lichidului în strat a fost simulat. În al treilea rând, comparând simularea cu datele experimentale, putem valida sau nu modelul sau mai degrabă valorile parametrilor utilizați în simularea modelului.



Figura 5.10 Efectul vitezei lichidului la adsorbția simultană de Pb(II) şi Cd(II) obținută din modelul (5.21) – (5.27), (dinamica 3D (stânga), dinamica 2D pentru intervale specifice de timp (centru), curbe de străpungere (dreapta), t = 25 °C, v = 0.011 cm/s, Dl = 0.0055 cm²/s, k_{aPb(II)}, k_{dPb(II)}, k_{aCd(II)}, k_{dCd(II)}-conform tabel 5.5)

Din păcate, comparând cele din figura 5.9 cu cele din figura 5.8, constatăm că: a) o oarecare aproximare între poziția de pornire a curbelor experimentale și teoretice în sensul că cele experimentale încep în jurul timpului de 80 min și se termină la aproximativ 170 minute, iar cele teoretice se termină la 170 minute; b) o scădere bruscă în timp, curbele experimentale fiind mult mai largi. Putem astfel aprecia că nu putem neglija difuzia speciilor în porii particulelor. Și în mod normal, așa cum am arătat în capitolul 4, difuzia care este însoțită de sorbție și desorbție. Cu alte cuvinte, procesul este în pori și mai puțin pe suprafața particulelor.

6. Concluzii generale și perspective (150-152, Cap. 6)

Teza se concentrează pe problema promovării proceselor de sorbție cu adsorbanți din produse naturale ca aplicație pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate. În acest sens, teza conține date, informații structurate, puncte de vedere proprii privind poluarea apei, solului și aerului cu metale grele și, respectiv, controlul acesteia în primul rând prin sorbție cu adsorbanți din materiale vegetale (biosorbanți). Obiectivul central al tezei este de a realiza o completă caracterizare a sorbției Pb(II) și Cd(II), din apele uzate, utilizând drept adsorbant particulele din cojile de alune neprelucrate. Îmbunătățirea sorbției, a celor două specii pe cojii de alune drept adsorbant, prin utilizarea câmpului ultrasonor se înscrie în obiectivul menționat anterior. În cele ce urmează, prezentăm, cu referire la fiecare capitol de teză, cele ce sunt apreciate ca propria contribuție la problemele generale și particulare ale problemei dezvoltate.

În ce privește primul capitol al tezei, *Poluarea cu metale grele și metodele generale de control*, se arată aplicabilitatea metodelor de sorbtie în această problemă. Pe de altă parte, alegerea paragrafelor ce compun capitolul și mai ales a elementelor de conținut subliniază că acest capitol are elemente de originalitate. În acest sens se menționează: i) s-a insistat asupra pozitionării metalelor grele în tabelul Mendeleev pentru a le clasifica, cu informatii din literatură și elemente proprii (tabelul 1.1), în trei clase de pericol pentru om și mediu; ii) s-a realizat o clasificare a surselor de evacuare a poluantilor pe bază de metale grele în mediu si această clasificare a fost exemplificată; iii) problema procesării apei poluate cu metale grele s-a dezvoltat suficient, cu accent puternic pe tehnologia de precipitare a hidroxizilor sau sulfurilor de metale grele. iv) s-a remarcat că în depoluarea solurilor contaminate cu metale grele, folosirea culturilor cu capacitate mare de fixare a acestor elemente este modernă și de interes, mai ales că poate fi sustinută de interventia genetică asupra plantelor care formează astfel de culturi; v) s-a demonstrat că poluarea aerului cu metale grele este o consecință a poluării acestuia cu particule solide și că o mare responsabilitate legată de această poluare o are transportul rutier pe bază de combustibili fosili; vi) în controlul poluării cu metale grele, biosorbtia si bioacumularea sunt recomandate ca tehnologii alternative noi, eficiente, ecologice și mai puțin costisitoare față de metodele conventionale.

Al doilea capitol, *Procesarea prin adsorbție și biosorbție a apelor poluate cu metale grele*, între alte elemente de mare interes, conține date și informații procesate despre echilibrul de adsorbție la contactul cu un sorbent a apei uzate cu conținut de metale grele. Tot aici se desfășoară o investigație experimentală și de modelare privind caracterizarea echilibrului de sorbție pentru Pb(II) și Cd(II) în coloană cu strat fix, la contactarea apelor uzate cu acești poluanți și adsorbantul din particulele de coji de alune. Ca aspecte care demonstrează elementele proprii de organizare și originalitate a informațiilor, se menționează următoarele: i) Pentru sorbția monocomponent s-a realizat o prezentare sistematică a modelelor de echilibru interfazic cu specificarea soluțiilor experimentale pentru identificarea parametrilor acestora și cu particularizare concretă la adsorbția metalelor grele din apele uzate, pe/în biosorbanți. ii) S-a demonstrat dificultatea punerii în lucru a modelelor de echilibru pentru adsorbția multicomponent și au fost comentate cazurile de adsorbție simultană a metalelor grele pe biosorbenți. iii) Au fost realizate toate condițiile pentru investigarea experimentală și prelucrarea experimentală a datelor, în vederea identificării parametrilor modelelor de echilibru Langmuir și Freundlich la adsorbția individuală, în strat fix, a Pb(II) și Cd(II) pe particule de coji de alune. iv) Datele experimentale de adsorbție de echilibru simultană pentru Pb(II) și Cd(II) au fost exploatate prin dezvoltarea unei noi proceduri în care sunt utilizate rezultatele de echilibru din adsorbția individuală.

Capitolul 3 Modelarea adsorbției metalelor grele în epurarea apelor uzate începe prin a se concentra pe prezentarea unor modele fenomenologice specifice adsorbției poluanților, inclusiv specii bazate pe metale grele, pe adsorbanți specifici. Dar complexitatea modelelor fenomenologice a orientat cercetările din acest domeniu spre utilizarea modelelor statistice, cel mai adesea bazate pe programarea experientelor. Astfel, paragraful 3.5, complet original, este dedicat utilizării unui model statistic pentru caracterizarea adsorbției ultrasonice a Pb(II) pe particulele de coajă de alun. Din această investigatie concluziile sunt prezentate după cum urmează: i) s-a dovedit, încă o dată, că putem utiliza cojile de alune drept adsorbant cu cost redus pentru Pb(II) fără modificări majore; ii) modelul statistic al suprafeței de răspuns (RSM), bazat pe trei factori, trei niveluri (Box-Benchen), a fost implementat cu succes pentru a permite optimizarea parametrilor de funcționare, iar rezultatele obținute arată o bună aplicabilitate potentială a acestei tehnici combinate la scară industrială; iii) în diferite abordări, s-a constatat că adsorbția combinată cu puterea ultrasunetelor a determinat o scădere semnificativă a timpului necesar de contact pentru a obține o eficiență de îndepărtare foarte bună; iv) rezultatele obținute ar putea sta la baza investigatiilor ulterioare în scopul obținerii unor niveluri foarte scăzute de Pb(II) în apele uzate tratate, pentru a atinge valorile impuse de normative și în acest sens factorii de investigat ar trebui sa fie cei direct legati de US (putere, amplitudine etc.).

În Capitolul 4 *Modele la nivel de particulă în adsorbția metalelor grele pe adsorbanți vegetali*, pentru studiul de caz numit <u>Îndepărtarea competitivă asistată de ultrasunete a plumbului</u> <u>și cadmiului: dezvoltarea modelelor statistice și dinamice</u> două moduri de modelare au fost aplicate. Scopul acestei alegeri constă în explicarea și evidențierea unui volum mare de date experimentale privind opt cazuri investigate: a) sorbție monocomponent batch de Pb(II) și Cd(II) pe pulbere de coji de alune, cu și fără US (4 cazuri). b) Sorbție competitivă batch de Pb(II) și Cd(II) pe pulbere de coji de alune cu și fără US (4 cazuri). Modelarea stocastică a fost utilizată pentru a arăta dependența eficienței de sorbție a speciilor de diametrul particulelor de coji de alune, pH-ul soluției, raportul solid/lichid și concentrația inițială a speciilor în fază lichidă. În ceea ce privește aspectele relevante ale staticii de adsorbție a Pb(II) și Cd(II) pe pulbere de coji de alune, arată că: i) echilibrul lichid-solid pentru un singur component, Pb(II) și Cd(II), a fost descris de modelul Langmuir; ii) o nouă procedură a fost aplicată pentru obținerea izotermelor de echilibru de sorbție competitivă a Pb(II) și Cd(II) în câmpul ultrasonor și în absența acestuia; iii) rezultatele de echilibru obținute se regăsesc în cele prezentate în Capitolul 2. Pentru dinamica procesului de sorbție se consideră modelul complex de difuzie nestaționară cu sorbție competitivă și desorbție în particule solide. În această problemă se arată că: i) dezvoltarea formei numerice a modelului ca funcție având coeficientul efectiv de difuzie și constanta vitezei de desorbție ca argumente, permite identificarea acestor parametri. ii) rezolvarea modelului numeric se bazează pe curbele experimentale care dau dinamica concentrației în lichid a speciilor transferabile, Pb(II), Cd(II) respectiv Pb(II) și Cd(II), fie în sistem clasic de adsorbție fie asistat de ultrasunete. iii) se apreciază că s-a publicat pentru prima dată valori pentru coeficienții efectivi de difuzie și coeficienții vitezei de sorbție la contactarea adsorbantului vegetal (particule de coji de alune) cu apa uzată cu conținut de Pb(II) și Cd(II), în câmp ultrasonic.

În deschiderea capitolului 5 Adsorbția metalelor grele în stratul fix de adsorbant arată că este importantă, pentru un caz dat de sorbție în strat fix, determinarea volumului optim al stratului fix. Modelul luat în considerare pentru calculul volumului stratului fix de adsorbant necesită o expresie, din curbele experimentale sau de modelare, a dependenței timpului curent de operare a adsorbției față de volumul stratului de adsorbant. În acest sens, pentru problema noastră de îndepărtare a Pb(II) și Cd(II) în strat fix de particule de coji de alune, s-au efectuat următoarele: i) s-a obtinut experimental curbele de străpungere pentru adsorbtia Pb(II) și Cd(II) din apa uzată, într-un strat fix de pulbere de coji de alune; ii) s-a dovedit că ambele curbe de străpungere, ale stratului fix HS în cazul Pb(II) și Cd(II), pot fi caracterizate cu semi-modele empirice precum modelul Thomas și modelul BDSF al lui Hutchins; iii) pe baza datelor experimentale, parametrii acestor modele sunt identificați astfel încât să poată fi utilizați pentru a exprima dependenta mentionată mai sus; iv) când speciile Pb(II) și Cd(II) sunt retinute simultan într-un strat fix, patru ecuații diferențiale parțiale dau evoluția procesului la nivel de particule; a fost luat în considerare un model 2D simplificat pentru acest caz; v) chiar dacă nu a fost posibil ca modelul 2D să fie validat prin datele experimentale pentru adsorbția simultană de Pb(II) și Cd(II), aceasta arată că puterea de a estima evoluția procesului cu ajutorul simulării este importantă și recomandată a fi utilizată.

Într-un fel sau altul, orice lucrare științifică deschide, pe aceeași bază, noi direcții de cercetare. Concret, considerăm că putem recomanda:

A. promovarea metodelor de lucru de înaltă eficiență în sensul îmbunătățirii transferului de masă prin soluții inovatoare pentru contactarea fazelor, respectiv prin modificarea inteligentă a adsorbanților (am obținut, la operarea în câmp ultrasonor, timpi de atingere a echilibrului mai mici de 10 minute față de cei timpii necesari în operarea clasică de peste 200 de minute);

- B. Dezvoltarea de soluții integrate în care procesul de îndepărtare a poluanților/metale grele din apele uzate ar trebui să ia în considerare preprocesarea adsorbantului şi separarea lui post-proces.
- C. Sprijinirea cercetării privind managementul adsorbanților în sensul definirii clare a metodelor de utilizare și eliberare a acestora într-un proces industrial aplicativ.
- D. Trecerea pe cât posibil de la biosorbția metalelor grele din apele uzate la bioremedierea apelor uzate care conțin acești poluanți

Diseminarea rezultatelor:

Ahmed, S.B., Stoica-Guzun, A., Kamar, F.H., Dobre, T., Gudovan, D., Busuioc, C., Jipa, I. M., Ultrasound enhanced removal of lead from wastewater by hazelnut shell: an experimental design methodology, International Journal of Environmental Science and Technology, 16 (3) 1249-1260 (2019). ISSN: 1735-1472.
DOI: 10.1007/s12762.018.1782.

DOI: 10.1007/s13762-018-1782-z. WOS: 000460696700003 (Q3, IF-3.519).

- Ahmed, S.B., Dobre, T., Kamar, F.H., Mocanu, A., Deleanu, I.M., Full factorial design and dynamic modelling of silent and ultrasound-assisted lead and cadmium removal by porous biosorbent, Scientific Reports, 12 (1) 8158 (2022). ISSN: 2045-2322.
 DOI: 10.1038/s41598-022-12454-4. WOS: 000815482800038. (O2, IF-4.996).
- Ahmed, S.B., Dobre, T., Kamar, F.H., Deleanu, I.M., Biosorption of lead and cadmium onto hazelnuts shells in a fixed-bed column, U.P.B. Scientific Bulletin, Series B, 84 (3) 41-52 (2022). ISSN: 1454-2331.
- *Ahmed, S.B.*, Dobre, T., Kamar, F.H., Deleanu, I.M., Continuous adsorption of heavy metals case of Pb (II) and Cd (II) removal by biosorbents in fixed-bed column, 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 22) Sinaia, Romania, 7-9 September 2022.

Referințe selective:

Capitolul 1

10. S. Rengaraj, S. Moon, Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins, *Water Res.*, 36, 2002, 1783-1793.

11. J. S. Kim, M. A. Keane, The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation, *J. Chem. Technol. Biot.*, 77), 2002, 633-640.

12. M. A. Al-Ghouti, M. A. M. Khraisheh, M. Tutuji, Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite, *Chem. Eng.* J., 104, 2004, 83-91.

13. R. A. Goyer, Toxic effects of metals. In: Casarett and Doull's Toxicology: *The Basic Science of Poisons*, 6th Ed., McGraw-Hill, 2001, 817-823.

14. US EPA, Office of Water 4606M, EPA 816-F-03-016 National Primary Drinking Water Standards, June, 2003.

15. World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality: 4th Ed., ISBN 978 92 4 154815 1, 2011.

16. Davis A., Volesky B., Vierra R., Sargassum Seaweed as Biosorbent for Heavy Metals, *Water Res.*, 34, 17, 4270-4278, 2000

Capitolul 2

117. Ahmed S. B., Dobre T., Kamar F. H., Deleanu Iuliana, Biosorption of Lead and Cadmium onto Hazelnuts Shells in a Fxed Bed Column, *U.P.B Sci. Bull. Series C*, 84 (3) 2022.

118. Pindiga N. Y., Walid A. H., Abdullahi A. O., Mohammad A.B., Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study of the Adsorption of Pb (II) and Cd (II) Ions from Aqueous Solution by the Leaves Biomass of Guava and Cashew Plants, *Online Journal of Chemistry*, *2*, 1, 23–38, 2022.

Capitolul 3

47. Bdaiwi Ahmed S., Stoica-Guzun A., Kamar F. H., Dobre T., Gudovan D., Busuioc C., Jipa I. M., Ultrasound enhanced removal of lead from wastewater by hazelnut shell: an experimental design methodology, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 5, 123-134, 2018, DOI:10.1007/s13762-018-1782-z.

48. Henze M., Comeau Y., Wastewater Characterization. In: Henze M., van Loosdrecht M.C.M., Ekama G.A., Brdjanovic D (eds) Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design, *IWA Publishing*, London, UK, 33-52(2008).

49. Madala S, Reddy M.V.N., Vudagandla S., Abburi K., Modified leaf biomass for Pb(II) removal from aqueous solution: Application of response surface methodology, EcolEng 83:. 218-226, 2015, DOI: 10.1016/j.ecoleng.2015.06.025.

50. Matlock M.M., Howerton B.S., Atwood D.A.,) Irreversible precipitation of mercury and lead. *J. Hazard Mater.*, 84, 1, 73-82, 2001, DOI.org/10.1016/S0304-3894(01)00190-X.

51. Hubadillah S. K., Othman M.H.D., Harun Z., Ismail A.F., Rahman M.A., Jaafar J., A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal, *Ceram Int.*, 43, 5, 4716-4720, 2017), DOI.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.122.

52. Kumari A.R., Sobha K., Removal of lead by adsorption with the renewable biopolymer composite of feather (Dromaius novaehollandiae) and chitosan (Agaricusbisporus). *Enviro. Technol. Innovations*, 6, 11-26, 2016, DOI.org/10.1016/j.eti.2016.04.004.

53. Harja M., Buema G., Sutiman D.M., Cretescu I., Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using low-cost sorbents obtained from ash, *Chem Pap.*, 67, 5, 497-508, 2013, DOI: 10.2478/s11696-012-0303-7.

54. Saka C, Sahin O, Kucuk MM (2012) Applications on agricultural and forest waste adsorbentsfor the removal of lead (II) from contaminated waters. *Int..J Environ.Sci.Technol.*, 9, 379-394, 2012, DOI 10.1007/s13762-012-0041-y.

55. Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M., Characteristics of sorption of uncomplexed and complexed Pb(II) from aqueous solutions onto peat, Chem Pap., 66, 4, 239-247, 2012, DOI: 10.2478/s11696-012-0149-z.

55. Bayrak Y., Yesiloglu Y., Gecgel U., Adsorption behavior of Cr (VI) on activated hazelnut shell ash and activated bentonite, *Micropor.Mesopor.Mat.*, 91, 107-110, 2006, DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.11.010.

56. Pehlivan E., Altun T., Cetin S., Bhanger M.I.,) Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, *J. Hazard. Mater.*,167, 1203-1208, 2009,DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.126.

57. Ferrero F.,) Dye removal by low-cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. J. Hazard. Mater., 142,144-152, 200,DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.072.

58. Dogan M., Abak H., Alkan M., Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *J. Hazard. Mater.*, 164,172-181,2009, DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.07.155.

59. Stoica-Guzun A, Stroescu M, Jinga S.I., Mihalache N., Botez A., Matei C., Berger D., Damian C.M., Ionita V., Box-Behnken experimental design for chromium(VI) ions removal bybacterial cellulose-magnetite composites, *Int. J. Biol. Macromolec.*, 91, 1062-1072, 2016.

60. Sun S., Yang J., Li Y., Wang K., Li X., Optimizing adsorption of Pb(II) by modified litchi pericarp using the response surface methodology, Ecotoxicol. . Saf., 108, 29-35, 2014.

61. Bakisgan C., Dumanli A.G., Yurum Y., Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell, *Fuel* 88, 1842-1851,2009.

62. Haykiri-Acma H., Yaman S., Kucukbayrak S., Combustion characteristics of sodium-free pyrolytic char from hazelnut shell, *Fuel Process Technol.*, 96, 169–174, 2012.

63. Pehlivan E., Altun T., Cetin S., Bhanger M.I., Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, *J. Hazard Mater.*, 167, 1203-1208. 2009.

64. Yadanaparthi S.K.R., Graybill D., von Wandruszka R., Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *J Hazard Mater* 171, 1-15. 2009.

65. Dil E,A., Ghaedi M., Asfaram A., Hajati S., Mehrabi F., Goudarzi A., Preparation of nanomaterials for the ultrasound-enhanced removal of Pb^{2+} ions and malachite green dye: Chemometric optimization and modeling. *Ultrason Sonochem*, 34, 677-691, 2017.

66. Pehlivan E., Arslan G., Removal of metal ions using lignite in aqueous solution low cost biosorbents. *Fuel Process. Technol.* 88, 99–106, 2007.

67. Zare-Dorabei R., Ferdowsi S.M., Barzin A., Tadjarodi A., Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2,20-dipyridylamine: Central composite design optimization, *Ultrason Sonochem* 32, 265-276. 2016.

Capitolul 4

18. T.Dobre, J.M Sanchez, Chemical engineering modelling simulation and similitude, Chapter 3 Mathematical models based on transport phenomena, Chapter 5 Statistical Modeling, *Wiley VCH*, 2007

19. R. Aris, Interpretation of sorption and diffusion data in poros solids, *Ind. Engng. Chem. Fundam.* 22, 150-151, 1983

20. D.D. Do, R.G. Rice, On the relative importance of pore and surface diffusion in non-equilibrum adsorption rate processes, *Chem. Eng. Sci.*, 42, 10, 2269-2284, 1987

21. J. F Kelly, O. M Fuller, An evaluation of a method for investigating sorption and diffusion in porous solids, *Ind.Engng.Chem.Fundam.*, 19, 11-17, 1980

22. Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. L. Cloirec, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2067-2074, 2002

23. O. Dima, T.Dobre, Mathematical modeling and simulation of adsorption process in a fixed bed of molecularly imprinted polymeric pearls, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 78, 2, 143-154, 2016

24. A. Verma, M. Agarwal, S. Sharma, N. Singh, Competitive removal of cadmium and lead ions from synthetic wastewater using Kappaphycus striatum, *Environ. Nanotechnology*, Monit. Manag. 15 (2021) 100449. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100449.

Capitolul 5

29. T.C. Egbosiuba, M.C. Egwunyenga, J.O. Tijani, S. Mustapha, A.S. Abdulkareem, A.S. Kovo, V. Krikstolaityte, A. Veksha, M. Wagner, G. Lisak, Activated multi-walled carbon nanotubes decorated with zero valent nickel nanoparticles for arsenic, cadmium and lead adsorption from wastewater in a batch and continuous flow modes, *J. Hazard. Mater.* 423 (2022) 126993. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126993.

30. V.C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, Y.S. Ho, Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized Pinus sylvestris sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* 123 (2005) 135–144. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.032.

31. DePaoli S. M., Perona J.J., Model for Sr-Cs-Ca-Mg-Na Ion-Exchange Uptake Kinetics on Chabazite, AIChE J.,42, 3434-3441, 1996.

32. Dobre T, Calotă L., Pârvulescu, O. C., Iavorschi G., Use of Experimental Breakthrough Curves for Ion Exchange Process Optimization, *U.P.B. Sci. Bull.*, 68, 4, 13-26, 2000.