# STUDIUL EXPERIMENTAL ȘI DFT AL ADSORBȚIEI IONILOR METALICI PE SUPRAFAȚA CARBUNELUI ACTIVAT PRIN GRUPĂRI CARBOXILICE

## EXPERIMENTAL AND DFT STUDY OF METAL ION ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON SURFACE VIA CARBOXYLIC GROUPS

**CZU: 661.183.2:547.46** **https://doi.org/10.59295/spd2024n.89**

**Raisa NASTAS,**
ORCID: 0000-0002-5526-4172
e-mail: nastasraisa@yahoo.com
e-mail: raisa.nastas@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
**Iolanta BĂLAN,**
ORCID: 0000-0002-8704-1344
e-mail: ibalan02@yahoo.com
e-mail: iolanta.balan@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

***Summary.*** *In this work, the influence of solution pH, the nature of activated carbons surface chemistry and contribution of carboxylic functional groups on the adsorption of metal ions from solution have been analyzed via experimental and computational methods. The main purpose of this work was to use the computational methods to study the adsorption of hydrated metal ions on the surface of activated carbons containing carboxylic groups. The DFT/B3LYP/3-21G calculations confirm the experimental results that the acidic functional groups from the activated carbons surface play an important role in the adsorption of metals ions from solutions and revealed that the adsorption of hydrated metal ions takes place through the carboxylic groups.*

***Keywords:*** *activated carbon, adsorption, DFT study, mechanism, metal ions.*

## INTRODUCERE

Metalele grele și radioactive (plumb, cadmiu, arsen, cesiu, stronțiu, cobalt, mercur, crom etc.) sunt poluanți persistenți cu toxicitate ridicată, sunt nonbiodegradabile și se acumulează ușor în organisme din alimente și/sau apă potabilă [1–3]. Printre efectele toxice acute și cronice ale metalelor grele care afectează diferite organe ale corpului se numără disfuncțiile gastrointestinale și renale, tulburările sistemului nervos, leziunile cutanate, afectarea vasculară, disfuncția sistemului imunitar, malformațiile congenitale și cancerul [1-3].

Adsorbția pe cărbunii activați este una dintre procedurile des utilizate pentru îndepărtarea metalelor toxice din lichide [4-8]. Eficacitatea adsorbției ionilor de metale grele este afectată de mai multe variabile de operare, cum ar fi timpul de contact, cantitatea de

adsorbant, temperatura, concentrația inițială a ionilor de metal și pH-ul mediului [5–8]. De asemenea, chimia suprafeței cărbunelui activat și parametrii structurii poroase sunt esențiali pentru îndepărtarea metalelor toxice prin adsorbție [9].

Sunt publicate multe date experimentale în care este prezentată dependenţa adsorbţiei diferitor substanţe de structura suprafeței carbunelui activat (modificate cu grupe funcţionale). Cu toate acestea, sunt foarte puţine date privitor la structura acestor suprafeţe şi la mecanismul de adsorbţie a diferitor molecule şi ioni pe cărbunele activat.

Astfel scopul principal al acestei lucrări este de a modela suprafaţa cărbunelui activat prin diferite metode cuanto-chimice (semiempirice, DFT şi *ab initio*); de a elabora modelul procesului de adsorbţie a ionilor metalelor grele pe suprafaţa dată prin intermediul grupelor funcţionale carboxilice (determinarea modului de interacţiune cu suprafaţa, influenţa grupelor funcţionale carboxilice şi heteroatomilor asupra acestei interacţiuni) și compararea datelor experimentale cu cele obţinute prin calcule cuanto-chimice.

## MATERIALE ȘI METODE

### *Metode experimentale*

În acest studiu, pentru eliminarea ionilor metalici (cupru(II), cobalt(II) și stronțiu(II)) din soluții apoase au fost folosiți cărbunii activați obținuți din coji de nuci (CA-N), lemn de măr (CA-M) și sâmburi de piersici (CAP-23). De asemenea, și mostrele oxidate, obținute utilizând ca agenți de oxidare acid azotic (CA-Mox, CAPO-23) și un amestec de acid azotic/uree (CA-Mox-u, CA-Nox-u) [10,11].

Chimia suprafeței cărbunilor activați a fost evaluată prin complementarea spectroscopiei în infraroșu (FTIR), titrărilor pH-metrice și metodei de titrare Boehm [10, 12, 13].

Procesul de adsorbție a ionilor de metale s-a realizat în funcție de temperatură, pH și concentrația inițială a ionilor metalici [9, 10]. Rezultatele experimentale privind adsorbția ionilor de cupru (II), cobalt(II) și stronțiu(II) au analizate prin aplicarea următoarelor modele teoretice: modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul de ordinal pseudo-doi și modelul de difuzie intraparticulă, precum și modelele izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin–Pyzhev și Dubinin–Radushkevich [14-19].

Ionii de cupru (II), cobalt(II) și stronțiu(II) au fost determinați prin spectrometria de absorbție atomică AAS-1N (Carl Zeiss, Industrielle Messtechnik GmbH, Oberkochen, Germania) și Shimadzu AA7000 (Shimadzu Co., Kyoto, Japonia), respectiv, în funcție de concentrația metalelor în soluție.

### *Metode computaționale*

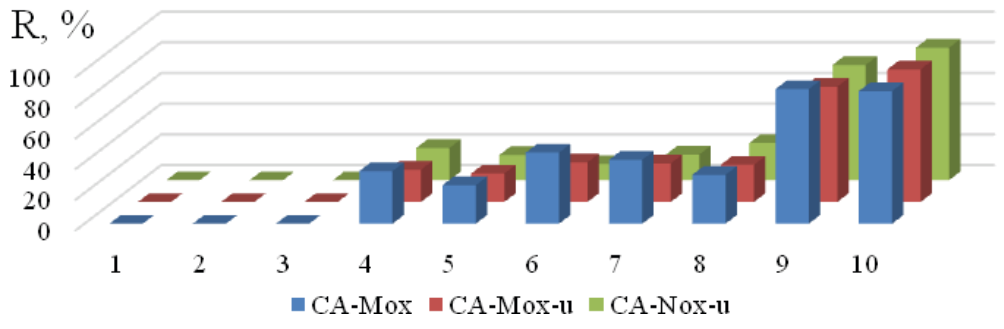
Calculele structurii geometrice și electronice ale tuturor sistemelor moleculare studiate au fost efectuate prin metoda DFT B3LYP folosind setul de bază 6-31G(d) [21] pentru orbitalii atomici. Toate calculele au fost efectuate luând în considerare solventul (apă) pe baza opțiunii IEFPCM a pachetului de program Gaussian09 [22].

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Natura chimiei suprafeței cărbunilor activați a fost evaluată prin spectroscopia în infraroșu (FTIR), titrări pH-metrice și metoda de titrare Boehm. Pe suprafața mostrelor modificate prin oxidare au fost identificate următoarele grupări funcționale: grupări puternic acide (CAPO-23, 1,05 meq/g; CA-Mox, 0,95 meq/g; CA-Mox-u, 0,44 meq/g; CA-Nox-u, 0,32 meq/g), grupări slab acide și fenolice [9-11].

Procesul de adsorbție al ionilor de cupru(II), stronțiu(II) și cobalt(II) pe cărbuni activați a fost studiat prin aplicarea modelelor teoretice: modelul cinetic de ordinul pseudo-unu, modelul de ordinal pseudo-doi și modelul de difuzie intraparticulă, precum și modelele izotermelor teoretice Langmuir, Freundlich, Temkin–Pyzhev și Dubinin–Radushkevich [9-11]. Datele experimentale sunt cel mai bine descrise de modelul cinetic pseudo-doi, sugerând că adsorbția ionilor metalici (cupru(II), cobalt(II) și stronțiu(II)) pe cărbunii activați oxidați se bazează pe chemosorbție. Constantele determinate pentru modelele Freundlich și Langmuir și valorile energiei estimate de ecuația Dubinin–Radushkevich demonstrează că procesul de adsorbție al ionilor de cupru(II), stronțiu(II) și cobalt(II) pe cărbunii activați oxidați este favorabil și dominat de chemosorbția pe suprafețe energetic omogene [9-11].

Grupările funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activați joacă un rol important în adsorbția ionilor metalici din soluții [5-11, 20]. Atunci când cărbunele activat intră în contact cu o soluție apoasă, grupările funcționale acide de pe suprafață sunt ionizate, ionii $H^+$ sunt eliberați în soluție, iar suprafața cărbunelui activat devine încărcată negativ, apărând centre de adsorbție încărcate negativ [11, 20]. Valoarea pH-ului este un parametru important pentru adsorbția ionilor metalici din soluțiile apoase deoarece afectează solubilitatea ionilor metalici, concentrația ionilor asociați cu grupările funcționale ale adsorbantului și gradul de ionizare al grupărilor funcționale în timpul reacției. În cazul în care pH-ul soluției este mai mare decât $pH_{pzs}$ al adsorbantului, sarcinile negative de pe suprafață asigură interacțiuni electrostatice favorabile pentru adsorbția speciilor cationice [11]. Influența valorii pH-ului în adsorbția (eliminarea) ionilor metalici din soluție pe cărbuni activați este exemplificată în Figura 1 [9].




***a***

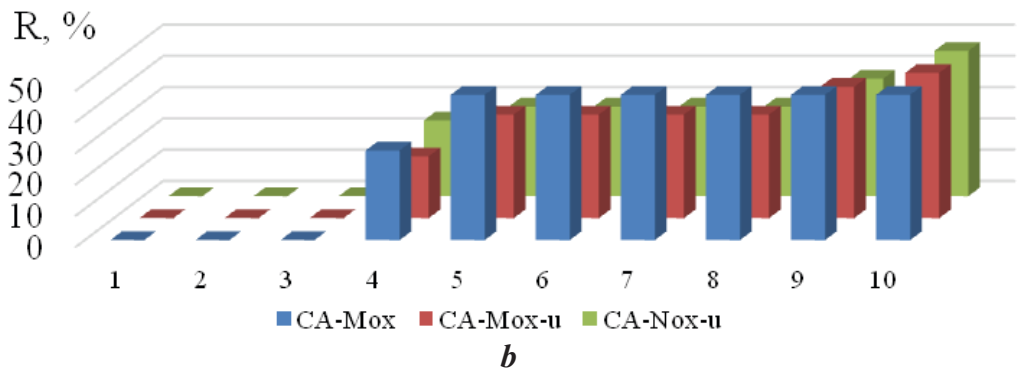


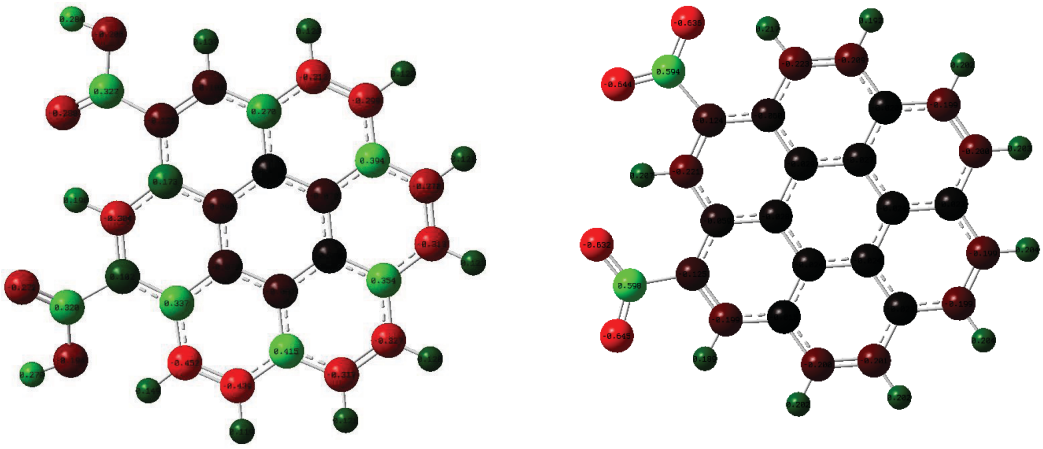

**Fig. 1.** Influența pH-ului asupra adsorbției (eliminării) ionilor de cobalt(II) și stronțiu(II) din soluție în prezența cărbunilor activi oxidați.
Rata (R, %) de eliminare a ionilor de cobalt(II) *(a)* și a ionilor de stronțiu(II) *(b)* din soluție.

În general, grupele funcționale de pe suprafața cărbunilor activi posedă afinitate și capacitate de adsorbție pentru ionii de metale grele deoarece acestea pot dona o pereche de electroni, astfel legând metalul prin chelare sau complexare. Mecanismul de adsorbție poate fi explicat prin complexarea pe suprafață, difuzia în microporii adsorbantului, chemosorbția, schimbul ionic și interacțiunile electrostatice, care pot decurge în mod singular sau în complex [11].

Rezultatele experimentale obținute indică că, grupele funcționale acide formate pe suprafața cărbunilor activați oxidați (cu acid azotic) au condus la creșterea capacității de schimb ionic între ionii de metal(II) și grupele funcționale hidroxil (-OH), carboxil (-COOH), carbonil (-C=O) [9]. Alți cercetători de asemenea au încercat să explice o dependență între PZS, pH–ul soluțiilor și caracterul grupelor de pe suprafață. Cercetările au arătat că modificarea pH-ului soluției duce la schimbarea sarcinii suprafeței cărbunilor activi, care este diferită la diferite valori a pH–ului soluțiilor. De asemenea, menționează că grupele carboxilice și lactonice ionizează în soluții apoase, ionii de $H^+$ trec în soluție iar suprafața cărbunilor rămâne încărcată cu grupe negative $–COO^-$.

Metoda DFT a devenit o procedură larg răspândită, cu mai multe avantaje și prezintă o opțiune încurajatoare pentru studiile teoretice de nivel înalt. Cu toate acestea, selecția funcționalului, care poate descrie corect sistemul molecular studiat, este esențial pentru a obține rezultate bune. Astfel, calculele structurii geometrice și electronice ale tuturor sistemelor moleculare studiate, inclusiv suprafața cărbunelui activ, au fost efectuate în programul Gaussian09 [21], prin metoda DFT B3LYP folosind setul de bază 6-31G(d) [22] pentru orbitalii atomici.

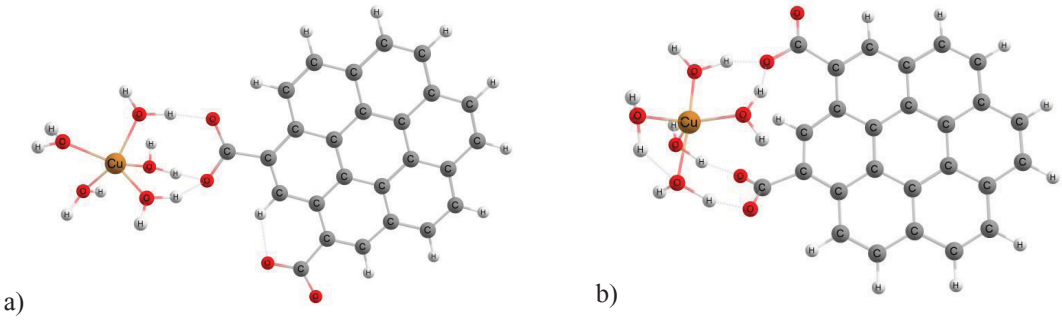
La prima etapă, a fost optimizată suprafața cărbunelui activat ce conține grupe funcționale carboxilice, descrise de datele experimentale [10, 11]. În dependență de pH soluției, aceste grupe pot fi nedeprotonate (Figura 2a) și deprotonate (Figura 2b).



*a)* *b)*

**Fig. 2.** Distribuția sarcinilor pe suprafața optimizată a cărbunelui activat ce conține grupe carboxilice nedeprotonate (a) și deprotonate (b).

Calculele DFT confirmă rezultatele experimentale [9] și au relevat că adsorbția ionilor de cupru hidratați pe suprafața cărbunelui activat are loc prin intermediul grupărilor carboxilice (Figura 3). Când grupele carboxilice sunt deprotonate sau disociate în funcție de pH, ionii $[Cu(H_2O)_5]^{2+}$ sunt adsorbiți pe suprafața cărbunelui activat [23] formând legături de hidrogen de tip O···H···O cu una (Figura 3a) sau două grupări carboxilice (Figura 3b).

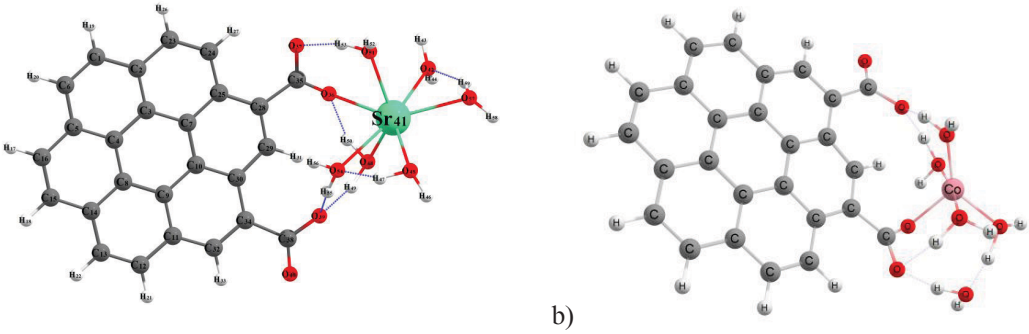


a) b)

**Fig. 3.** Modelarea adsorbției ionilor de $[Cu(H_2O)_5]^{2+}$ pe suprafața cărbunelui activat prin grupări carboxilice.

În cazul în care grupările carboxilice sunt protonate, atunci ionul $[Sr(H_2O)_6]^{2+}$ este adsorbit pe suprafața cărbunelui activat prin formarea de legături de hidrogen de tip O···H···O, fără a modifica poliedrul de coordonare octaedric al stronțiului [24]. Când grupările carboxilice sunt deprotonate sau disociate în funcție de valoarea pH-ului, atomul de oxigen O36 se coordonează la $[Sr(H_2O)_6]^{2+}$ ($R_{Sr\text{-}O}$=2,587 Å). În acest caz, se for-

mează legătura Sr–O(COO), iar ionul de stronțiu devine heptacoordonat (Figura 4a). În același timp, ionul de stronțiu este legat și stabilizat de legăturile de hidrogen intermoleculare de tip O···H···O, cum ar fi O48-H50-O36, O37-H53-O51 și de legătura H···O··· H bifurcată așa ca H55-O39-H49.




a) b)

**Fig. 4.** Modelarea adsorbției ionilor de $[Sr(H_2O)_6]^{2+}$ (a) și $[Co(H_2O)_5]^{2+}$ (b) pe suprafața cărbunelui activat.

Ca și în cazul ionilor de stronțiu, complexul $[Co(H_2O)_5]^{2+}$ este adsorbit prin formarea legăturilor de hidrogen și a legăturii Co-O ($R_{Co-O}$ =2,031 Å) (Figura 4b).

## CONCLUZII

Calculele DFT/B3LYP/3-21G confirmă rezultatele experimentale că grupările funcționale acide de pe suprafața cărbunilor activați joacă un rol important în adsorbția ionilor metalici din soluții și relevă că adsorbția ionilor metalici hidratați are loc prin intermediul grupărilor carboxilice cu formarea de legături de hidrogen de tip O···H···O sau legături Me(II)-O.

## REFERENȚE

1. FERGUSSON, J.E.; The Heavy Elements: Chemistry. In *Environmental Impact and Health Effects.* Oxford: Pergamon Press; 1990; pp. 211-212.
2. JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 2003, *Volume 68,* pp. 167-182. În: https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032
3. JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B.B.; BEEREGOWDA, K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology* 2014, *Volume 7, no. 2,* pp. 60-72. DOI: 10.2478/intox-2014-0009
4. SANTHOSH, C.; VELMURUGAN, V.; JACOB, G.; JEONG, S.K.; GRACE, A.N.; BHATNAGAR, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, 2016, *Volume 306,* pp. 1116–1137.

5. MISHRA, S.P. Adsorption-desorption of heavy metal ions. *Current Science* 2014, Volume 107, pp. 601–612.
6. BISHT, R.; AGARWAL, M.; SINGH, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination* 2016, Volume 7, pp. 387–419.
7. DUCA, GH.; CIOBANU, M.; LUPASCU, T.; POVAR, I. Adsorption of strontium ions from aqueous solutions on nut shells activated carbons. *Chemistry Journal of Moldova* 2018, *Volume 13, no. 2,* pp. 69-73. dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.494.
8. GEETHA, K.S.; BELAGALI, S.L. Removal of Heavy Metals and Dyes Using Low Cost Adsorbents from Aqueous Medium-, A Review. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology And Food Technology (IOSR-JESTFT)* 2013, *Volume 4, no. 3,* pp. 56-68. e-ISSN: 2319-2402, p- ISSN: 2319-2399.
9. CEBAN, I.; LUPASCU, T.; MIKHALOVSKY, S.; NASTAS, R. Adsorption of Cobalt and Strontium Ions on Plant-Derived Activated Carbons: The Suggested Mechanisms. C 2023, 9, 71. În: https://doi.org/10.3390/c9030071
10. NASTAS, R. *Proprietăți specifice de suprafață a adsorbanților carbonici*: teza de doctor în științe chimice. Chișinău, 2006. 126 p.
11. GINSARI, I. Evaluation of the influence of carbonaceous adsorbent surface chemistry on the adsorption process of pollutants. Summary of the doctoral thesis in chemical sciences, 2021, 35 p. În: http://www.cnaa.md/files/theses/2021/57367/irina_ginsari_abstract_en.pdf
12. NASTAS, R., RUSU, V., LUPAȘCU, T. Stabilirea proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2016, vol. 96, nr. 6, pp. 170-177. ISSN 1814-3237.
13. NASTAS, R., RUSU, V., GIURGINCA, M., MEGHEA, A., LUPASCU, T. Modificarea structurii chimice a suprafeței cărbunilor activi vegetali. În: *Revista de Chimie.* 2008, vol. 59, nr. 2, p. 159-164. https://doi.org/10.37358/RC.08.2.1725.
14. TIEN, C.; RAMARAO, B.V. On the significance and utility of the Lagergren model and the pseudo second-order model of batch adsorption. *Separation Science and Technology* 2017, Volume 52, no. 6, pp. 975-986.
15. HO, Y.S. Removal of metal ions from sodium arsenate solution using tree fern. *Process Safety and Environmental Protection* 2003, *Volume 81, no. 5,* p. 352-356.
16. MORENO-CASTILLA, C.; FERRO-GARCIA, M.A.; JOLY, J.P.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; CARRASCO-MARIN, F.; RIVERA-UTRILLA, J. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. *Langmuir* 1995, *Volume 11, no. 11,* p. 4386-4392.
17. SHEINDORF, CH.; REBHUN, M.; SHEINTUCH, M. A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Surface Science* **1981,** *Volume 79, no. 1,* pp. 136–142.

18. HUTSON, N.D.; YANG, R.T. Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation. *Adsorption 3* 1997, pp. 189-195.
19. JOHNSON, R.D.; ARNOLD, F.H. The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. *Biochimica et Biophysica Acta* 1995, *Volume 1247, no. 2,* pp. 293–297.
20. MIKHALOVSKY, S.; VOYTKO, O.; DEMCHENKO, V.; DEMCHENKO, P. Enterosorption in the treatment of heavy metal poisoning. Chemistry Journal of Moldova 2021, Volume 16, no. 2, pp. 9-27.
21. FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A., et al. *Gaussian09*. Revision B.01. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009. În: https://gaussian.com/glossary/g09/
22. KOHN, W.; BECKE, A.D.; PARR, R.G. Density functional theory of electronic structure. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(31), pp. 12974−12980.
23. BALAN, I.; NASTAS, R. Computational modeling of the adsorption of copper ions on the activated carbon surface. Ukrainian Conference with International Participation "CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE". 29-30 May 2024, Kyiv Ukraine. Book of Abstracts, 2024, p. 36. ISBN 978-617-95367-1-7
24. BALAN, I.; CIORNEA, V.; NASTAS, R.; GINSARI, I. DFT modeling of adsorption of [Sr(H2O)6] 2+ ions on activated carbons. In: Abstract Book of The 7th International Conference: «Ecological and Environmental Chemistry-2022», March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, EEC-2022, Vol.1, p. 67. În: http://dx.doi.org/10.19261/eec.2022.v1

*NOTĂ.* Lucrarea a fost realizată în cadrul subprogramului *„ECOAQUA"* (cod 010603) al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova, proiectului CLEANWATER (grant no. 101131382 din programul HE MSCA-RISE-2022-SE-01) și Acțiunea COST NanoSpace, CA21126.