

MATERIALE AVANSATE OBȚINUTE PRIN METODE NECONVEȚIONALE CU APLICAȚII ÎN INDUSTRIE ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Roxana - Georgeta Istratie

Conducător științific: Prof. Dr. Ing. Cornelia Păcurariu
Referenți științifici: Prof. Dr. Ing. Nicolae Vaszilcsin
Prof. Dr. Ing. Adelina Ianculescu
Prof. Dr. Ing. Titus Vlase
Prof. Dr. Ing. Ioan Lazău

Ziua susținerii tezei: 12.05.2017

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 2. Chimie | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 3. Energetică | 12. Ingineria sistemelor |
| 4. Ingineria Chimică | 13. Inginerie energetică |
| 5. Inginerie Civilă | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 6. Inginerie Electrică | 15. Ingineria materialelor |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 16. Inginerie și Management |
| 8. Inginerie Industrială | 17. Arhitectură |
| 9. Inginerie Mecanică | 18. Inginerie civilă și instalații |

Universitatea Politehnica din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2017

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe baza activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, al Universității Politehnica Timișoara.

În cadrul tezei s-a urmărit sinteza unor materiale avansate obținute prin metode neconvenționale, cu proprietăți dirijate și aplicații în industrie și protecția mediului înconjurător. Astfel, au fost sintetizate și testate materiale adsorbante, care prezintă capacitate de adsorbție ridicată și proprietăți de regenerare, care pot fi utilizate cu ușurință pentru tratarea apelor uzate la nivel industrial. De asemenea a fost obținut un pigment cu proprietăți luminescente ce poate fi utilizat pentru obținerea de vopsele cu proprietăți luminescente, cu aplicații în marcaje de siguranță sau marcaje rutiere. Metodele neconvenționale folosite permit obținerea compușilor doriți rapid și cu un consum redus de energie, contribuind considerabil atât la reducerea costurilor necesare obținerii acestora, cât și la dezvoltarea sustenabilă a mediului înconjurător, prin reducerea consumului de energie și al noxelor generate în timpul procesului de sinteză, comparativ cu metodele clasice.

La finalul acestei etape, doresc să adresez mulțumiri tuturor celor care m-au îndrumat și sprijinit la elaborarea și finalizarea tezei de doctorat.

Îi datorez recunoștința și adresez mulțumiri conducătorului de doctorat Prof. Dr. Ing. Cornelia Păcurariu pentru îndrumarea constantă și valoroasă, pentru răbdarea, încrederea și sprijinul acordat în derularea cercetărilor și a redactării tezei de doctorat.

De asemenea adresez mulțumiri cadrelor didactice din cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului care m-au încurajat și susținut în perioada studenției și în cadrul elaborării studiilor de doctorat.

Doresc să le mulțumesc colegilor din cadrul companiei Azur pentru răbdare și susținere morală. În mod deosebit aș dori să îi mulțumesc Alinei Perdivară pentru înțelegerea, încrederea și sprijinul total și necondiționat.

Nu în ultimul rând mulțumesc părinților pentru educația oferită, pentru înțelegere și sprijin moral, precum și soțului care a fost alături de mine încurajându-mă și susținându-mă permanent.

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/159/1.5/S/137070 (2014), cofinanțat din Fondul Social European „Investește în oameni”, în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013 și din grantul Autorității Naționale Române pentru Cercetare Științifică și Inovare, CNCS – UEFISCDI, în cadrul Programului Resurse Umane - „Tineri Echipe de cercetare” (2014), număr proiect PN-II-RU-TE-2014-4-1587

Timișoara, Mai 2017

Ing. Roxana – Georgeta Istratie

Dedic această teză de doctorat părinților mei.

Istratie, Roxana - Georgeta

Materiale avansate obținute prin metode neconvenționale cu aplicații în industrie și protecția mediului

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 86, Editura Politehnica, 2017, 160 pagini, 85 figuri, 28 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-35-0148-7

Cuvinte cheie: metoda combustiei, metoda solvotermală, adsorbție, pigmenți luminescenți, nanocompozite magnetice, polimeri funcționalizați

Rezumat,

Pe parcursul tezei a fost sintetizat un pigment luminescent, pe bază de aluminat de stronțiu dopat cu Eu și Dy, utilizat în vederea obținerii de vopsele cu proprietăți luminescente pentru marcaje în spații publice de învățământ sau agrement, mijloace de transport sau spații industriale. Acest pigment a fost preparat prin metoda combustiei, ce nu a mai fost menționată în literatură în acest scop, metodă simplă, prietenoasă cu mediul, ce permite scăderea substanțială a prețului de cost ca urmare a obținerii directe a compusului în urma sintezei, fără a fi necesare tratamente termice ulterioare.

De asemenea s-au sintetizat noi materiale adsorbante, ieftine, regenerabile și reutilizabile, cu capacitate de utilizare la scară largă, pentru eliminarea unor poluanți din ape reziduale. În acest scop s-au obținut prin metoda solvotermală și respectiv prin combustie, nanocompozite cu proprietăți magnetice pe bază de oxizi de fier și cărbune activ ce au fost testate ca adsorbanti pentru eliminarea unor coloranți și respectiv a fenolului și a unor derivați ai acestuia, din soluții apoase. De asemenea s-a sintetizat un adsorbant polimer funcționalizat, testat în vederea eliminării a diferiți poluanți din apele reziduale.

Cuprins

Introducere	8
Partea teoretică	
1. Pigmenți luminescenți	10
1.1. Luminescența	10
1.2. Mecanismul fenomenului de fotoluminiscentă	11
1.3. Proprietățile luminoforilor	14
1.4. Tipuri de materiale luminescente în funcție de rețeaua gazdă	14
1.4.1. Aluminați	15
1.4.2. Silicați	16
1.4.3. Alți compuși	17
1.5. Aplicații ale luminoforilor	17
1.5.1. Vopsele fosforescente	17
1.6. Metode de sinteză folosite pentru obținerea pigmentilor luminescenți	18
1.6.1. Metoda combustiei	18
1.6.2. Metoda sol – gel	19
1.6.3. Reacții în stare solidă	19
1.6.4. Metoda hidrotermală	20
2. Materiale utilizate ca adsorbanti pentru eliminarea unor poluanți din apele reziduale	21
2.1. Adsorbția	22
2.2. Factori ce influențiază adsorbția	22
2.2.1. Efectul pH-ului	22
2.2.2. Efectul concentrației inițiale	23
2.2.3. Efectul cantității de adsorbant	23
2.2.4. Aria suprafeței specifice a adsorbantului	23
2.2.5. Dimensiunea particulelor de adsorbant	23
2.2.6. Dimensiunea porilor de pe suprafața adsorbantului	24
2.3. Studii cinetice	24
2.4. Izoterme de adsorbție	25
2.5. Clasificarea adsorbantilor	26
2.5.1. Bioadsorbanti	27
2.5.2. Adsorbanti polimerici	28
2.5.3. Adsorbanti anorganici	28
2.5.3.1. Nanomateriale pe bază de cărbune	28
2.5.3.2. Nanomateriale pe bază de oxizi metalici	29
Partea experimentală	
3. Sinteza unor pigmenți luminescenți prin metoda combustiei și testarea acestora în vopsele	30
3.1. Influența combustibilului folosit entru sinteza $SrAl_2O_4$ prin metoda combustiei	30
3.1.1. Sinteza $SrAl_2O_4$ prin metoda combustiei	30
3.1.2. Caracterizarea probelor	31
3.1.3. Rezultate și discuții	31
3.2. Sinteza $SrAl_2O_4$ dopat cu Eu și Dy	41
3.2.1. Sinteza $SrAl_2O_4$ dopat cu Eu și Dy prin metoda combustiei	41
3.2.2. Caracterizarea probelor	42
3.2.3. Rezultate și discuții	43
3.3. Obținerea de vopsele luminescente	45
3.4. Concluzii	47

4. Sinteza, caracterizarea și testarea unor nanocompozite oxid de fier/cărbune ca adsorbanți pentru eliminarea unor poluanți din soluții apoase	49
4.1. Sinteza unor nanocompozite oxid de fier/cărbune prin metoda solvotermală utilizând ca agent de precipitare KOH. Studiul adsorbției singulare și simultane a fenolului și a colorantului metil orange din soluții apoase.....	50
4.1.1. Sinteza Fe_xO_y și a nanocompozitelor Fe_xO_y /cărbune prin metoda solvotermală folosind KOH ca agent de precipitare	50
4.1.2. Experimente de adsorbție	51
4.1.3. Rezultate și discuții	51
4.1.3.1. Caracterizarea probelor obținute	51
4.1.3.2. Studiul adsorbției.....	60
4.1.3.2.1. Efectul pH-ului soluției inițiale de poluant.....	60
4.1.3.2.2. Influența masei de adsorbant	62
4.1.3.2.3. Influența concentrației inițiale.....	63
4.1.3.2.4. Influența timpului de contact	64
4.1.3.2.5. Studii cinetice.....	65
4.1.3.2.6. Izoterme de adsorbție	66
4.1.3.2.7. Reutilizarea adsorbantului	72
4.2. Sinteza unor nanocompozite oxid de fier/cărbune prin metoda solvotermală utilizând ca agent de precipitare dietilamina. Testarea acestora ca adsorbanți pentru eliminarea albastrului de metil din soluții apoase	72
4.2.1. Sinteza Fe_xO_y și a nanocompozitelor Fe_xO_y /cărbune prin metoda solvotermală folosind dietilamina ca agent de precipitare	73
4.2.2. Experimente de adsorbție	74
4.2.3. Rezultate și discuții	74
4.2.3.1. Caracterizarea probelor obținute	74
4.2.3.2. Studiul adsorbției.....	82
4.2.3.2.1. Stabilitatea adsorbantului	82
4.2.3.2.2. Efectul pH-ului	83
4.2.3.2.3. Influența masei de adsorbant	84
4.2.3.2.4. Influența concentrației inițiale.....	85
4.2.3.2.5. Influența timpului de contact	86
4.2.3.2.6. Studii cinetice.....	87
4.2.3.2.7. Izoterme de adsorbție	88
4.3. Nanocompozite Fe_3O_4/C obținute prin metoda combustiei, utilizate ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a unor derivați ai fenolului	92
4.3.1. Sinteza nanocompozitelor Fe_3O_4/C prin metoda combustiei	92
4.3.2. Caracterizarea nanocompozitelor	92
4.3.3. Experimente de adsorbție	92
4.3.4. Rezultate și discuții	93
4.3.4.1. Caracterizarea nanocompozitelor obținute.....	93
4.3.4.2. Studiul adsorbției.....	93
4.3.4.2.1. Efectul naturii poluantului	93
4.3.4.2.2. Efectul raportului magnetită/cărbune activ	94
4.3.4.2.3. Influența concentrației inițiale.....	95
4.3.4.2.4. Influența timpului de contact	95
4.3.4.2.5. Cinetica de adsorbție	96
4.3.4.2.6. Izoterme de adsorbție	97
4.4. Concluzii	100

5. Sinteza, caracterizarea și testarea unor copolimeri ca adsorbanti pentru eliminarea unor poluanți din soluții apoase	103
5.1. Sinteza copolimerului stiren-divinilbenzen funcționalizat.....	103
5.2. Caracterizarea polimerilor.....	104
5.3. Experimente de adsorbție.....	104
5.4. Rezultate și discuții.....	104
5.4.1. Caracterizarea polimerilor.....	104
5.4.2. Adsorbția p-NP din soluții apoase.....	107
5.4.2.1. Influența concentrației inițiale și mecanismul de adsorbție	108
5.4.2.2. Influența timpului de contact.....	110
5.4.2.3. Influența masei de adsorbant	110
5.4.2.4. Studii cinetice	111
5.4.2.5. Izoterme de adsorbție	113
5.4.3. Adsorbția colorantului metil-orange din soluții apoase	115
5.4.3.1. Efectul concentrației inițiale	115
5.4.3.2. Influența timpului de contact.....	116
5.4.3.3. Studii cinetice	117
5.4.4. Adsorbția 3-aminofenolului din soluții apoase.....	120
5.4.4.1. Influența concentrației inițiale	120
5.4.4.2. Influența timpului de contact.....	121
5.4.4.3. Studii cinetice	122
5.4.4.3. Izoterme de adsorbție	124
5.5. Regenerarea și reutilizarea adsorbantului	125
5.6. Concluzii	127
6. Concluzii generale	129
6.1. Contribuții originale	132
Bibliografie	134
LISTA CU LUCRĂRILE ȘTIINȚIFICE	152
LISTA CU ABREVIERI ȘI SIMBOLURI	154
LISTA CU TABELE	155
LISTA CU FIGURI	156

INTRODUCERE

Dezvoltarea rapidă a unor domenii industriale și importanța deosebită acordată protecției mediului au determinat un interes crescând pentru obținerea unor materiale cu proprietăți speciale. Domeniul micro și nanomaterialelor este unul dintre cele mai dinamice la ora actuală datorită potențialului aproape nelimitat al aplicațiilor acestor materiale.

Utilizarea la scară industrială a acestor materiale este condiționată de cerințe tehnice privind identificarea unor metode de sinteză care să asigure proprietățile dorite în funcție de domeniul de utilizare, de cerințe economice legate de costurile de producție și de asemenea de capacitatea acestor materiale de reciclare și reutilizare.

Obținerea de materiale cu proprietăți dirijate în funcție de utilizările acestora se realizează practic exclusiv cu ajutorul metodelor neconvenționale de sinteză dintre care cele mai intens studiate sunt: metoda combustiei, solvothermală, hidrotermală, sol – gel, metoda Pechini, calcinarea unor precursori organici, etc., fiecare dintre acestea prezentând unele avantaje și dezavantaje.

Scopul tezei constă în sinteza prin metode neconvenționale a unor materiale cu proprietăți dirijate pentru utilizări în industria vopselelor și în protecția mediului.

Obiectivele urmărite au avut în vedere:

- sinteza unor pigmenți luminescenți utilizați pentru obținerea de vopsele cu proprietăți luminescente destinate marcajelor industriale și de securitate și respectiv
- sinteza unor materiale adsorbante avansate, în scopul reducerii costurilor necesare tratării apelor reziduale prin creșterea capacității de adsorbție.

Astfel, a fost sintetizat un pigment luminescent, pe bază de aluminat de stronțiu dopat cu Eu și Dy, utilizat în vederea obținerii de vopsele cu proprietăți luminescente pentru marcaje în spații publice de învățământ sau agrement, mijloace de transport sau spații industriale. Acest pigment a fost preparat prin metoda combustiei, ce nu a mai fost menționată în literatură în acest scop, metodă simplă, prietenoasă cu mediul, ce permite scăderea substanțială a prețului de cost ca urmare a obținerii directe a compusului în urma sintezei, fără a fi necesare tratamente termice ulterioare.

De asemenea s-au sintetizat noi materiale adsorbante, ieftine, regenerabile și reutilizabile, cu capacitate de utilizare la scară largă, pentru eliminarea unor poluanți din ape reziduale. În acest scop s-au obținut prin metoda solvothermală și respectiv prin combustie,

nanocompozite cu proprietăți magnetice pe bază de oxizi de fier și cărbune activ ce au fost testate ca adsorbanti pentru eliminarea unor coloranți și respectiv a fenolului și a unor derivați ai acestuia, din soluții apoase. De asemenea s-a sintetizat un adsorbant polimer funcționalizat, testat în vederea eliminării a diferiți poluanți din apele reziduale.

Activitățile desfășurate pentru realizarea obiectivelor propuse au fost următoarele:

- Sinteza SrAl_2O_4 prin metoda combustiei, folosind comparativ un singur combustibil (urea sau glicina) și respectiv amestecul de combustibili (urea și glicina).

- Sinteza SrAl_2O_4 dopat cu Eu și Dy prin metoda combustiei și testarea acestuia în vederea obținerii unei vopsele pentru marcaje industriale și marcaje de siguranță.
- Sinteza unor nanocompozite magnetice oxid de fier/cărbune prin metoda solvotermală, folosind diferiți agenți de precipitare (KOH sau dietilamină).
- Testarea nanocompozitelor obținute prin metoda solvotermală ca adsorbanți pentru eliminarea unor coloranți precum și a fenolului, respectiv a unor derivați ai fenolului din soluții apoase. Studiul adsorbției unui singur poluant respectiv studiul adsorbției simultane a doi poluanți din soluții apoase. Studiul factorilor ce influențează procesele de adsorbție, mecanismul, cinetica, izotermele de adsorbție și capacitatea de regenerare și reutilizare a adsorbantului.
- Testarea unor nanocompozite oxid de fier/cărbune activ sintetizate prin metoda combustiei ca adsorbant pentru eliminarea fenolului și a unor derivați ai fenolului din soluții apoase. Studiul factorilor ce influențează procesele de adsorbție.
- Testarea unui polimer funcționalizat cu grupări carboxilice ca adsorbant pentru eliminarea unor coloranți, respectiv a unor derivați ai fenolului din soluții apoase. Studiul factorilor ce influențează procesele de adsorbție, mecanismul, cinetica, izotermele de adsorbție.
- Compararea capacității de adsorbție a polimerului funcționalizat cu cea a polimerului nefuncționalizat.
- Stabilirea condițiilor și a capacității de regenerare și reutilizare a polimerului adsorbant.

Toate materialele sintetizate au fost caracterizate cu ajutorul celor mai performante tehnici de analiză, și anume: difracție cu raze X (XRD), folosind un difractometru Rigaku ULTIMA IV, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), folosind un spectrometru Shimadzu Prestige – 21, comportamentul la încălzire al pulberilor sintetizate a fost studiat prin analize termice, curbele TG-DSC au fost înregistrate folosind un aparat Netzsch 449C, aria suprafeței specifice a pulberilor, diametrul și volumul porilor, izotermele de adsorbție-desorbție, utilizând un instrument Micromeritics ASAP 2020, morfologia particulelor a fost studiată prin microscopie electronică de baleaj (SEM) folosind un instrument FEI Quanta FEG 250, și prin microscopie electronică de transmisie (TEM) folosind un microscop FEI TECNAI TWIN XT TEM, spectroscopie Mössbauer folosind un aparat Wissel. Spectrele de excitație și emisie au fost înregistrate folosind un spectrometru – FLS980, Edinburgh Instruments, iar concentrația poluanților investigați (coloranți, compuși fenolici) a fost monitorizată utilizând un spectrofotometru Shimadzu UV-VIS.

1. Pigmenți luminescenți

Creșterea siguranței în diferite domenii cum sunt depozitarea produselor periculoase, spații publice (grădinițe, școli, spitale, aeroporturi, centre comerciale, săli de sport), hale industriale și circulația rutieră reprezintă un obiectiv major. Cerințele minime pentru semnalizarea de securitate și/sau sănătate la locul de muncă sunt reglementate prin HG 971/ 2006 (actualizată la 1 iunie 2015), care transpune Directiva 92/58/CEE publicată în Jurnalul Oficial al Comunităților Europene (JOCE) nr. L 245/1992. Ca urmare a acestor cerințe, creșterea interesului pentru vopselele luminescente este pe deplin justificat.

Potențialul enorm al vopselelor luminescente este dovedit de utilizarea acestora pentru marcaje luminoase pe întuneric ale așa numitor "autostrăzi ale viitorului". Marcajele luminoase utilizează vopsele luminescente care se încarcă cu energie solară în timpul zilei și apoi luminează până la 10 ore când este întuneric. Acestea conferă drumurilor astfel marcate mai multă vizibilitate și siguranță în circulație comparativ cu cele marcate cu vopsele standard și în plus nu implică consum de electricitate. O astfel de autostradă pilot a fost deschisă în anul 2014 în Olanda.

Potențialul deosebit de mare al aplicațiilor vopselelor luminescente explică interesul crescând pentru obținerea pigmenților luminescenți prin utilizarea unor metode de sinteză care să fie prietenoase cu mediul, simple, puțin costisitoare și care să maximizeze proprietățile luminescente ale acestora [1].

1.1. Luminescența

Termenul de luminescență a fost introdus în anul 1888 de către Eilhard Wiedemann și reprezintă un fenomen radiativ în care, în urma absorbției de energie, materia generează o radiație luminoasă netermică, caracteristică [2].

Astfel, în funcție de tipul sursei de energie necesară aducerii sistemului în stare excitată se disting mai multe tipuri de luminescență [2]:

- Chemiluminescență – emisia apare ca rezultat al unei reacții chimice.
- Electrochemiluminescență – emisia apare ca rezultat al unei reacții electrochimice.
- Cristaloluminescență – emisia este produsă în timpul procesului de cristalizare.
- Electroluminescență – în acest caz emisia apare ca rezultat al trecerii curentului electric prin substanță.
- Mecanoluminescență – emisia apare ca rezultat al unei acțiuni mecanice asupra materialului.
- Triboluminescență – emisia este generată când legăturile într-un material sunt rupte, când materialul este zgâriat, lovit sau frecat.
- Fractoluminescență – emisia este generată când legăturile dintr-un cristal sunt rupte prin fracturare.
- Piezoluminescență – emisia este produsă de acțiunea presiunii pe unele materiale.
- Radioluminescența – emisia apare ca rezultat al bombardării cu radiație ionizată.

- Sonoluminescența – emisia apare ca rezultat al imploziei gazelor într-un lichid la excitarea cu sunete.
 - Termoluminescența – re-emisia luminii absorbite când o substanță este încălzită.
 - Bioluminescență – în acest caz emisia este efectuată de către un organism viu.
 - Fotoluminescență – emisia apare ca rezultat al absorbției de fotoni.
- Fotoluminescența la rândul său se clasifică în fluorescență și fosforescență.

1.2. Mecanismul fenomenului de fotoluminescență

În mod clasic, luminescența este definită ca relaxarea speciilor din starea excitată urmată de emisia spontană de radiații luminoase [1].

În cazul fotoluminescenței, substanța absoarbe energie de la o radiație electromagnetică și trece într-o stare energetică superioară numită stare excitată. Acest surplus de energie poate fi eliberat de substanță printr-un mecanism neradiativ sau prin emisie de radiații luminoase.

În funcție de mecanismul prin care are loc emisia radiației luminoase de către substanță, se deosebește fenomenul de fluorescență și fenomenul de fosforescență. Prin urmare, termenul „fotoluminescență” include atât fluorescența cât și fosforescența [1-4].

Emisia **fluorescentă** are loc practic spontan cu absorbția de radiație, într-un timp foarte scurt de aproximativ 10^{-8} secunde după excitare. Mecanismul emisieii fluorescente se poate explica cu ajutorul următoarei diagrame (Fig. 1.1).

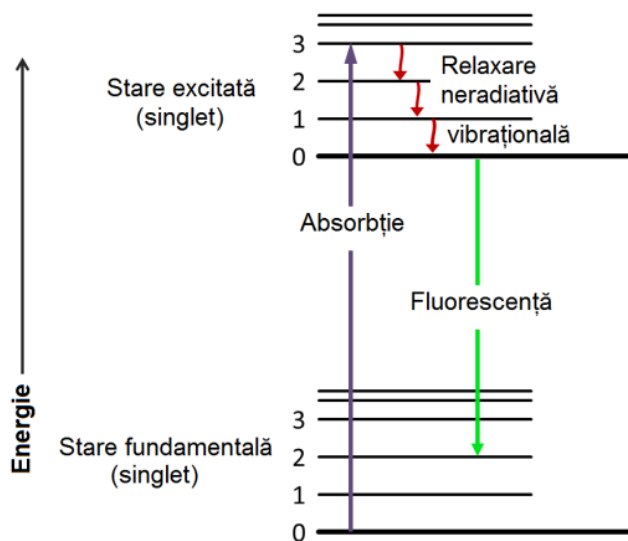


Figura 1.1. Diagrama energetică în cazul emisieii fluorescente.

Prin absorbția unui foton de energie ridicată (adesea din UV sau lumina albastră din VIS), molecula trece din starea electronică fundamentală (de singlet) pe unul din nivelele de vibrație ale stării electronice excitate (tot de singlet). Apoi, molecula cedează o parte din energia de excitație prin relaxare neradiativă vibrațională ajungând pe nivelul fundamental de vibrație ($v=0$) al stării excitate.

Restul energiei de excitație este cedat de moleculă prin emisia unei radiații luminoase. Deoarece energia fotonului emis este mai mică decât energia absorbită se obține un spectru de emisie "în oglindă" cu cel de absorbție dar deplasat spre lungimi de undă mai mari. Aceasta constatare a fost făcută de către Stokes iar diferența dintre poziția maximului benzii în spectrul de absorbție și emisie corespunzătoare aceleiași tranziții electronice este denumită "deplasare Stokes". Spre exemplificare, în figura 1.2 se prezintă spectrul de absorbție și de emisie pentru Rhodamina 6G. În acest caz, deplasarea Stokes este de aproximativ 25 nm.

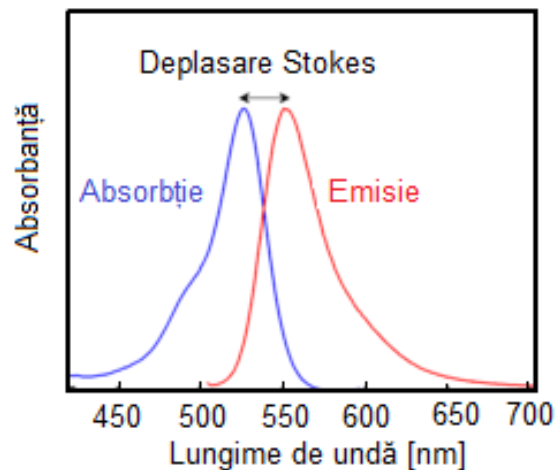


Figura 1.2. Spectrul de absorbție și de fluorescență al Rhodaminei 6G.

În cazul fosforescenței, emisia de radiație luminoasă de către substanță persistă și după îndepărtarea radiației de excitație un timp ce variază între 10^{-3} secunde până la zile. Fosforescența constă în emisia spontană a unei radiații luminoase între o stare excitată de triplet și o stare de bază de singlet sau între două nivele energetice cu stări de spin diferite [1,4].

Mecanismul emisie fosforescente este prezentat în figura 1.3.

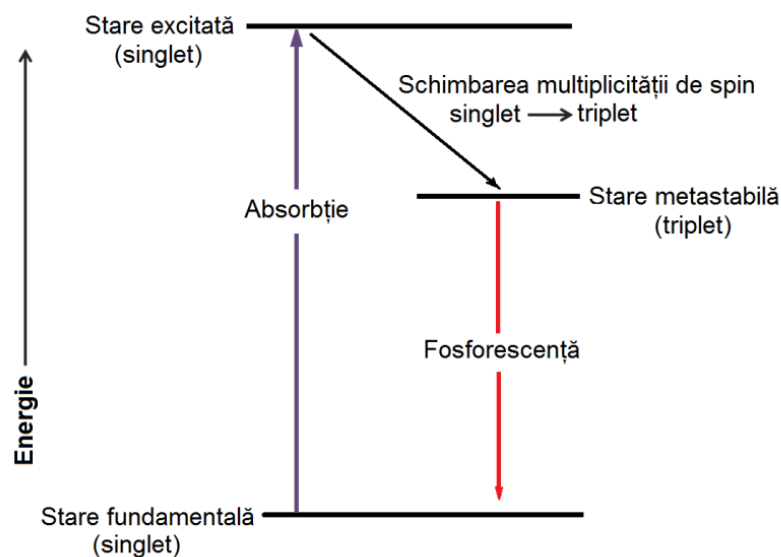


Figura 1.3. Diagrama energetică în cazul emisie fosforescente.

Prin absorbția unei radiații electromagnetice, molecula trece din starea fundamentală de singlet în starea excitată tot de singlet. Apoi molecula pierde o parte din energia absorbită printr-un proces de *schimbare a multiplicității de spin*, în care trece de la starea de singlet la starea de triplet, coborând pe un nivel energetic metastabil. Schimbarea multiplicității de spin este un proces foarte lent, de câteva ordine de mărime mai lent decât fluorescența. Tranziția moleculei de pe starea metastabilă de triplet pe starea fundamentală de singlet are loc prin emisia radiației fosforescente. Această tranziție are loc cu dificultate, molecula putând rămâne în stare de triplet un timp mai mare decât în stare excitată de singlet ceea ce explică durata mai mare a emisie fosforescente comparativ cu cea fluorescentă [1-5].

În funcție de durata (persistența) de emisie a radiației, fosforescența se clasifică în [6]:

- Fosforescență persistentă foarte scurtă, de câteva milisekunde.
- Fosforescență persistentă scurtă, de câteva secunde, observabilă cu ochiul liber.
- Fosforescență persistentă, de câteva minute.
- Fosforescență persistentă lungă, de câteva ore sau chiar zile în anumite cazuri.

Pentru aplicații practice, timpul de persistență al radiației prezintă o importanță deosebită. Fosforescența persistentă și mai ales fosforescența persistentă lungă au determinat un mare interes în rândurile cercetătorilor din lumea întreagă, datorită aplicațiilor promițătoare oferind oportunități de utilizare nu doar în optoelectronică, ci și în domenii diverse ca științe biomedicale sau dispozitive de conservare a energiei [1,3]. Cu toate acestea, pe lângă timpul de persistență al radiației, numeroși alți factori trebuie luați în considerare cum sunt: culoarea emisă, eficiență ridicată în conversia radiației, stabilitatea fizică și chimică a materialului luminescent, reproductibilitatea preparării materialului, disponibilitatea materiilor prime, protecția mediului precum și aspecte privind costurile.

1.3. Proprietățile luminoforilor

Importanța tehnică a fenomenului de luminescență este reprezentată de faptul că permite transformarea unei radiații invizibile, de energie ridicată, în radiație din domeniul vizibil, radiația emisă rămânând vizibilă o perioadă apreciabilă de timp.

Un luminofor este alcătuit din cel puțin două componente:

- Substanța de bază numită și substanță gazdă,
- Ionii activatori, sau adaosul impurificator (dopant).

Substanța de bază reprezintă rețeaua cristalină gazdă (matricea). Cercetările au arătat că substanțele gazdă pot fi practic toate combinațiile anorganice solide, cristaline, transparente sau albe [3]. O gamă largă de materiale gazdă sunt utilizate ca și componente luminescente, dar numărul de matrici cunoscute, care să asigure luminescență persistentă, este relativ scăzut. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin utilizarea ca rețele gazdă a aluminaților MAI_2O_4 ($M=Ca, Sr, Ba$), $SrAl_2O_4$ fiind cel mai reprezentativ, și a pirosilicaților $M_2MgSi_2O_7$ ($M=Ca, Sr, Ba$), reprezentați de $Sr_2MgSi_2O_7$ [6].

Ionii activatori sunt adăugați ca și dopanți în materialul de bază și sunt reprezentați de obicei de ioni ai metalelor grele (Mn, Cu, Bi, As, Ag) sau a unor lantanide (Eu, Tb, Sm etc.). Aceștia posedă nivele energetice care pot fi populate prin excitare directă sau indirectă prin transfer de energie, fiind responsabili pentru emisia luminescentă. Configurația electronică a activatorilor depinde de starea lor de oxidare care este deosebit de importantă pentru emisia de lumină. Oxidarea activatorilor este una dintre cauzele cele mai comune ale degradării luminoforilor.

În alte cazuri, luminoforul poate să conțină, în proporție mică, și un al doilea adaos, denumit sensibilizator.

La alegerea tipului de luminofor, destinat unei anumite aplicații, trebuie să se țină cont de principiile lui caracteristici de emisie: culoarea luminescenței, durata de luminescență și eficiența luminoasă [3,5].

Este cunoscut faptul că fenomenul de luminescență este dependent de prezența în compoziția materialelor a unor mici cantități de impurități. Unele dintre aceste impurități au o acțiune pozitivă (activatori), iar altele au un efect negativ (stingători) asupra emisieii luminoase. S-a constatat că în anumite situații ionii de fier, cobalt, nichel sau crom, au un efect negativ jucând rolul de stingători, iar în alte cazuri acești ioni pot fi activatori. S-a stabilit faptul că limita maximă admisă de ioni stingători într-un luminofor este de 1% din cantitatea de activator adăugată, impunându-se astfel necesitatea purificării foarte eficiente a materiilor prime folosite pentru sinteza luminoforilor [5].

1.4. Tipuri de materiale luminescente în funcție de rețeaua gazdă

Mult timp, sulfura de zinc (ZnS) dopată cu cupru și mai apoi co-dopată cu cobalt a fost cel mai cunoscut și folosit luminofor persistent pentru cadrane de ceas, jucării sau picturi [7]. Pe lângă sulfura de zinc, sulfura de calciu (CaS) dopată cu Eu^{2+} , Bi^{3+} sau Ce^{3+} a fost foarte utilizată în ultimele decenii [8].

Cei mai utilizați ioni activatori sunt: La, Eu, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [9].

Timpul de emisie și intensitatea pot fi îmbunătățite prin co-dopare cu alți ioni ai metalelor rare, R^{3+} ($R=Dy, Nd, La$) [10].

1.4.1. Aluminați

Luminescența în regiunea vizibilă a aluminaților metalelor alcalino-pământoase, MA_2O_4 ($M=Ca, Sr, Ba$), a atras foarte mult atenția în ultimii ani datorită stabilității lor chimice și a proprietăților fotoluminescente excelente [11].

Cei mai importanți aluminați menționați în literatură pentru proprietățile lor luminescente sunt prezentați în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Luminofori pe bază de aluminați

Material gazdă	Dopanți	Maxim emisie (nm)	Culoarea emisă	Metoda de preparare	Referințe
$SrAl_2O_4$	Eu^{2+}	520	Verde	combustie	[12] [13]
$SrAl_2O_4$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	520	Verde	Combustie, sol – gel	[14 – 20]
$SrAl_2O_4$	Eu^{2+}, Tm^{3+}	535	Roșu	Reacție în stare solidă	[16]
$SrAl_2O_4$	$Eu^{2+}, Dy^{3+}, Si^{4+}$	356	Roșu	Reacție în stare solidă	[16]
$CaAl_2O_4$	Eu^{2+}, Nd^{3+}	440	Albastru	Reacție în stare solidă	[21]
$BaAl_2O_4$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	500	Verde	Combustie	[21 – 23]
$Sr_4Al_{14}O_{25}$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	490	Albastru	Reacție în stare solidă	[24, 25]
$SrAl_4O_7$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	480	Albastru	Reacție în stare solidă	[26]
$SrAl_{12}O_{19}$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	400	Albastru	Reacție în stare solidă	[26]
$CaAl_{14}O_{33}$	Eu^{2+}, Nd^{3+}	440	Indigo	Reacție în stare solidă	[27]
$Sr_3Al_2O_6$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	510/610	Verde	Reacție în stare solidă	[28 – 29]
$Sr_3Al_2O_6$	Eu^{2+}	612	Roșu	Microunde	[29, 30]
$SrMgAl_{10}O_{17}$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	460	Albastru	Reacție în stare solidă	[31]
$BaMgAl_{10}O_{17}$	Eu^{2+}, Co^{3+}	450	Albastru	Reacție în stare solidă	[32]
$CaAl_2O_4$	Mn^{2+}, Ce^{3+}	525	Verde	-	[33]
$CaAl_2O_4$	Eu^{2+}, Mn^{2+}	450	Albastru	-	[34]

1.4.2. Silicați

O altă clasă de materiale ce prezintă luminescență persistentă este cea a piro silicaților alcalino pământoși, $M_2MgSi_2O_7$ ($M=Ca, Sr, Ba$).

Cel mai cunoscut silicat luminescent persistent este piro silicațul dublu de stronțiu și magneziu ($Sr_2MgSi_2O_7$) dopat cu ioni de Eu^{2+} și Dy^{3+} [35]. În tabelul 1.2 sunt prezentați numeroși alți silicați investigați ca luminofori persistenți.

Tabelul 1.2. Luminofori pe bază de silicați

Material gazdă	Dopanți	Maxim emisie (nm)	Culoarea emisă	Metoda de preparare	Referințe
$Sr_2MgSi_2O_7$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	470	Albastru	Metoda ceramică	[35]
$Ca_2MgSi_2O_7$	$Eu^{2+} (Tb^{3+})$	515/535	Verde	Reacție în stare solida	[36]
$Ba_2MgSi_2O_7$	Eu^{2+}, Tm^{3+}	505	Verde	Reacție în stare solida	[37]
$SrMgSi_2O_8$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	460	Albastru	Reacție în stare solida	[38]
$Ca_3MgSi_2O_8$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	470	Albastru	Reacție în stare solida	[38]
$Ba_3MgSi_2O_8$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	440	Albastru	Reacție în stare solida	[38]
$CaMgSi_2O_6$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	445	Albastru	Reacție în stare solida	[36]
$Sr_3Al_{10}SiO_{20}$	Eu^{2+}, Ho^{3+}	465	Albastru	Reacție în stare solida	[39]
$CaAl_2Si_2O_8$	Eu^{2+}, Dy^{3+} sau Pr^{3+}	435	Albastru	Reacție în stare solida	[40]
$Sr_2Al_2SiO_7$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	485	Albastru	Reacție în stare solida	[41]
$Sr_2ZnSi_2O_7$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	460	Albastru	Sol – gel	[42]
$Sr_2Si_2O_7$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	480	Verde	Reacție în stare solida	[43]
$MgSiO_3$	Eu^{2+}, Mn^{2+}	660	Roșu	Reacție în stare solida	[44]

1.4.3. Alți compuși

În afara aluminaților și silicaților descriși anterior, în tabelul 1.3 sunt prezentate alte câteva tipuri de compuși ce prezintă proprietăți luminescente.

Tabelul 1.3. Alte tipuri de luminofori

Material gazdă	Dopanți	Maxim emisie (nm)	Culoarea emisă	Metoda de preparare	Referințe
CaS	Eu ²⁺ , Tm ³⁺ (,Ce ³⁺)	650	Roșu	Reacție în stare solida	[45]
CaGa ₂ S ₄	Eu ²⁺ , Ho ³⁺	555	Galben	Reacție în stare solida	[46]
Ca ₂ SiS ₄	Eu ²⁺ , Nd ³⁺	660	Roșu	Reacție în stare solida	[47]
Sr ₂ P ₂ O ₇	Eu ²⁺ , Y ³⁺	420	Albastru	Reacție în stare solida	[48]
Ca ₂ P ₂ O ₇	Eu ²⁺ , Y ³⁺	415	Albastru	Reacție în stare solida	[49]
SrMg ₂ P ₂ O ₈	Eu ²⁺ , Ce ³⁺	400	Albastru	Reacție în stare solida	[50]
Ca ₂ Si ₅ N ₈	Ce ²⁺ , Tm ³⁺	610	Portocaliu	Reacție în stare solida	[51]
CaAl ₂ B ₂ O ₇	Eu ²⁺ , Nd ³⁺	465	Albastru	Reacție în stare solida	[52]
SrB ₂ O ₄	Eu ²⁺	430	Albastru	Reacție în stare solida	[53]

1.5. Aplicații ale luminoforilor

Principalele aplicații ale luminoforilor sunt: vopselele luminescente pentru marcaje rutiere, aeroporturi și produse ceramice [54], materiale textile, ecrane, indicatoare de avertizare, marcaje de siguranță [55], lămpi fluorescente cu vapori de mercur la joasă presiune, lămpi cu vapori de mercur la presiune ridicată, tuburi catodice, roentgenoscopie etc. [5].

1.5.1. Vopsele fosforescente

Una dintre cele mai importante aplicații ale pigmentilor luminescenți sunt vopselele cu proprietăți luminescente. Aceste tipuri de acoperiri pot fi utilizate pe scară largă în panouri publicitare, indicatoare pentru trafic, marcaje rutiere și marcaje de siguranță. Printre avantajele acestor tipuri de acoperi sunt rentabilitatea, ușurința de aplicare, costurile reduse cu aplicarea și întreținerea. În plus, în cazul marcajelor rutiere și de siguranță, este asigurată vizibilitate și siguranță în circulație fără consum de electricitate.

Pigmenții luminescenți pot fi amestecați cu o mare varietate de rășini transparente pentru a produce vopsele luminescente pentru diferite aplicații.

Luminoforii utilizați la realizarea vopselelor fosforescente trebuie să îndeplinească următoarele condiții [5, 56]:

- Să prezinte o absorbție puternică în domeniul vizibil;
- Să reziste acțiunii radiațiilor UV din lumina naturală timp îndelungat;
- Să prezinte stabilitate chimică și termică ridicată;
- Să prezinte o eficiență mare a conversiei radiației luminoase naturale în emisia fosforescentă vizibilă cu bandă îngustă;
- Să prezinte o remanență ridicată a emisiei luminescente.

Pentru obținerea vopselelor luminescente trebuie ținut cont de următoarele aspecte:

- Emulsia (rășina) aleasă trebuie să fie transparentă, neutră sau slab acidă;
- Este recomandat ca dimensiunea particulelor pigmentului să fie cuprinse în intervalul 10-15 μm sau 20-40μm;
- Conținutul de pigment trebuie să fie în intervalul 20-50% procente masă;
- Dispersarea pigmentului luminescent se face în vase căptușite cu email, pentru a evita contaminarea produsului cu metale;
- Pentru a evita depunerile datorate densității ridicate a pigmentului trebuie folosită o rășină cu vâscozitate ridicată și agenți anti-deponenți;
- Nu trebuie utilizați aditivi cu conținut de metale grele;
- Pentru a obține rezultate mai bune, produsul se va aplica pe un suport vopsit în prealabil alb sau o culoare foarte deschisă.

1.6. Metode de sinteză folosite pentru obținerea pigmentilor luminescenți

Cele mai utilizate metode de sinteză folosite pentru obținerea pigmentilor luminescenți sunt: reacția în stare solidă [57, 58], combustia [12, 59], coprecipitarea [60], metoda sol – gel [13, 61], metoda hidrotermală [62], sinteză cu laser [63].

1.6.1. Metoda combustiei

Metoda combustiei a atras recent atenția cercetătorilor datorită multiplelor avantaje comparativ cu alte metode de sinteză [64, 65]. Aceasta se bazează pe reacția redox, puternic exotermă, dintre un agent reducător (combustibilul) și agentul oxidat, care se inițiază la temperaturi relativ joase. Caracterul puternic exoterm al reacției asigură pe de-o parte evoluția acesteia în varianta auto-propagată, iar pe de altă parte, datorită temperaturii ridicate care se poate atinge în sistemul reactant favorizează formarea compusului dorit [66]. Combustibilul sau agentul reducător este un compus organic (uree, glicină, alanină, etc.), iar agentul oxidant este reprezentat de azotați ai metalelor dorite. Soluția formată din materiile prime este încălzită la temperaturi relativ joase, și odată inițiată reacția de combustie, ea evoluează într-o manieră autopropagată cu formarea compusului dorit [66]. Dintre cele mai importante avantaje ale metodei se menționează reducerea însemnată a consumului de energie, comparativ cu alte metode, având în vedere că, consumul de energie se limitează doar la stadiul inițial, al inițierii reacției, fără a fi necesară calcinarea ulterioară a produsului, puritate ridicată a materialelor obținute (în special datorită temperaturii ridicate dezvoltate în timpul reacției ce

poate volatiliza eventuale impurități), timp scurt de reacție, preț de cost scăzut al materiilor prime și al echipamentului necesar desfășurării reacției, posibilitatea obținerii de materiale avansate, cu proprietăți dirijate, într-o singură treaptă, prin modificarea condițiilor de sinteză [65, 66].

Nazarov și colaboratorii [12] au folosit metoda combustiei pentru sinteza pigmentului SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} , utilizând urea drept combustibil, în prezența de acid boric. Pigmentul final s-a obținut în urma calcinării produsului rezultat în urma reacție de combustie la 1000°C , timp de 2 ore în atmosferă slab reducătoare.

Metoda combustiei este menționată în literatură și pentru sinteza BaAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} . În acest caz a fost utilizată ureea ca și combustibil, iar temperatura de inițiere a fost de 550°C , pulberea obținută în urma reacției de combustie a fost calcinată la 700°C , timp de 1 oră [22].

1.6.2. Metoda sol – gel

Această metodă se bazează pe hidroliza și policondensarea unor compuși organometalici de alcoolați, acetilacetați sau săruri de natură organică în scopul obținerii unor geluri oxidice care apoi, în urma calcinării duc la obținerea materialului dorit [66]. Gelul rezultat în urma reacției de policondensare este supus unui proces de densificare prin uscare, proces ce durează până la 20 de ore. Gelul uscat este supus apoi unui tratament termic (calcinare la temperaturi de $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$) în timpul căruia se ard substanțele organice, au loc descompuneri cu formarea compusului oxidic dorit. [13, 66]. Principalii factori ce influențează procesul sol-gel sunt natura precursorului utilizat, pH-ul, temperatura, catalizatorul, natura solventului, modul de uscare a gelului. Principalele dezavantaje ale metodei sol-gel sunt determinate de prețul ridicat de cost al materiilor prime, contracții ce pot însoți procesul de uscare a gelului precum și timpi lungi de procesare. Interesul deosebit acordat metodei sol-gel rezidă în posibilitatea de obținere a unei game foarte largi de materiale cum sunt: filme, fibre, catalizatori, membrane, sticle, diferite pudre ceramice sau pigmenți.

Metoda sol – gel a fost raportată în literatură pentru sinteza SrAl_2O_4 dopat cu Eu și Dy de către Peng și colaboratorii săi [67] care au raportat un timp de formare al gelului de 3 ore la 80°C , iar procesul de densificare a durat 10 h la 100°C . Pulberea obținută a fost calcinată în atmosferă reducătoare la 1300°C timp de 16 h.

1.6.3. Reacții în stare solidă

Reacțiile în stare solidă se bazează pe calcinarea, deseori la temperaturi foarte ridicate (peste 1000°C) a unor amestecuri de oxizi și/sau săruri de metale. Principalii factori ce influențează reacțiile în stare solidă și asupra cărora se poate acționa în vederea creșterii reactivității amestecului de materii prime respectiv a scăderii temperaturii de sinteză și/sau a duratei tratamentului termic sunt: starea inițială a reactanților, temperatura, presiunea dimensiunea și forma granulelor, prezența în sistemul reactant a unor adaosuri cu rol mineralizator, atmosfera de lucru [57, 58, 66]. Cu toate că este larg utilizată la nivel industrial, această metodă prezintă o serie de dezavantaje dintre care se menționează: omogenizarea de lungă durată în scopul asigurării unui amestec cât mai intim al materiilor prime, tratament termic la temperaturi ridicate, timp îndelungat de calcinare, necesitatea utilizării de mineralizatori în scopul reducerii temperaturii de sinteză [66]. Această metodă a fost utilizată și pentru obținerea de pigmenți luminescenți, astfel

Boutinaud și colaboratorii săi [13] au obținut SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} prin reacție în stare solidă în urma calcinării materiilor prime la 1000 - 1200°C timp de 10 ore, în timp ce Haranath [68] și colaboratorii au obținut SrAl_2O_4 dopat cu Eu în urma calcinării la temperaturi de 1100 - 1400°C.

1.6.4. Metoda hidrotermală

Metoda hidrotermală permite obținerea unei game largi de materiale printr-o serie de procese fizice și chimice ce se desfășoară în soluție apoasă, în sistem închis la temperatură mai mare de 100°C și presiune mai mare de 1MPa. [66, 69]. În cazul în care se utilizează un alt solvent decât apa, metoda este denumită "solvotermală". Metoda hidrotermală se bazează pe abilitatea apei de-a solubiliza, la temperaturi ridicate și presiuni între 10 și 80 MPa iar uneori chiar până la 300MPa, unele substanțe practic insolubile în condiții normale cum sunt oxizii, silicații sau sulfurile [69]. Aceste sinteze au loc în autoclave ce pot rezista la temperaturi și presiuni ridicate perioade lungi de timp. Cei mai importanți factori în sinteza hidrotermală, ce influențează forma și dimensiunea particulelor rezultate sunt pH-ul mediului, durata sintezei, temperatura și presiunea din sistem, precursorii și aditivii utilizați precum și factorul de umplere al autoclavei definit ca raportul între volumul amestecului de reacție și volumul total al autoclavei [69]. Principalul dezavantaj al metodei hidrotermale/solvotermale este prețul de cost ridicat al echipamentului de lucru și imposibilitatea de monitorizare a procesului. În ultima perioadă, o îmbunătățire substanțială a metodei hidrotermale s-a realizat prin folosirea unor metode de sinteză combinate: hidrotermală-microunde, hidrotermală-ultrasonare, hidrotermală-electrochimică sau hidrotermală-mecanochimică [66, 69].

Chen și colaboratorii [70] au obținut prin metoda hidrotermală $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} la 120°C timp de 12 ore.

Metoda solvotermală a fost raportată în literatură de Sun și colaboratorii [71] pentru obținerea SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} prin menținerea amestecului de materii prime într-o autoclavă la 140°C timp de 9 ore, în timp ce Xue și colaboratorii [72] prin menținerea amestecului de materii prime în autoclavă la 200°C timp de 12 ore.

2. Materiale utilizate ca adsorbanți pentru eliminarea unor poluanți din apele reziduale

Creșterea populației și industrializarea rapidă și continuă la nivel global au un impact negativ asupra calității mediului înconjurător. Apa este unul dintre cele mai importante elemente ce susțin viața [73]. Numeroase industrii cum sunt: industria minieră, textilă, nucleară, petrolieră, a coloranților și vopselelor, a hârtiei, a pielăriei și altele, sunt mari generatoare de efluenți poluați, cu efecte devastatoare asupra sănătății oamenilor și a mediului înconjurător [74]. Din acest motiv, legislațiile guvernamentale sunt tot mai stricte privind utilizarea rațională a surselor de apă și găsirea celor mai adecvate metode de îndepărtare a poluanților din ape reziduale, în scopul asigurării unei calități superioare a acesteia. Prin urmare, dezvoltarea unor metode economice și eficiente de tratare a apelor reziduale în vederea încadrării concentrației de poluant în limitele impuse de reglementările de mediu, reprezintă o permanentă preocupare.

În ultimele decenii au fost dezvoltate o mare varietate de tehnici de tratare a apelor contaminate [75, 76]. Dintre acestea cele mai importante sunt: extracția cu solvenți [77], micro și ultrafiltrarea, sedimentarea și separarea gravitațională, flotarea, precipitarea, coagularea, oxidarea, osmoza inversă, adsorbția, schimbul ionic, electrodializa, electroliza, degradarea fotocatalitică, bioremedierea, etc. [78,79]. Aceste metode diferă între ele din punct de vedere al costurilor, al eficienței și al impactului asupra mediului. Metoda aleasă trebuie să prezinte o eficiență cât mai ridicată de eliminare a unui poluant din ape contaminate și să fie disponibilă la costuri cât mai reduse [80]. Din acest punct de vedere, adsorbția este mai ieftină comparativ cu celelalte metode de tratare a apelor [81, 82].

În afara prețului de cost scăzut, adsorbția este una dintre cele mai importante și competitive tehnici pentru tratarea apelor uzate, datorită operării ușoare, eficienței ridicate, a varietății adsorbanților disponibili și a posibilității de regenerare și reutilizare a acestora în multiple cicluri de adsorbție-desorbție, cu posibilitatea recuperării poluantului în cazul în care acesta prezintă interes. Pe de altă parte adsorbția poate fi aplicată pentru eliminarea unei game largi de poluanți solubili sau mai puțin solubili, organici, anorganici sau biologici [83, 84].

2.1. Adsorbția

Adsorbția este un proces de transfer de masă ce constă în aglomerarea unui component la interfața de separare a două faze: interfața lichid-lichid, gaz-lichid, gaz-solid, lichid-solid. Substanța care se adsorbe este adsorbitul, iar cea pe care se adsorbe este adsorbantul. Interacțiunile care au loc între adsorbant și adsorbit pot fi de natură fizică (fizisorbție) sau chimică (chemosorbție). În cazul în care interacțiunile sunt de natură fizică, acestea se datorează forțelor slabe de natură van der Waals, entalpia procesului are valori mici iar legăturile dintre atomii moleculei rămân practic nemodificate comparativ cu molecula neadsorbită. Spre deosebire de adsorbția fizică, în cazul adsorbției chimice forțele de interacțiune sunt puternice de natură chimică, iar entalpia procesului de adsorbție prezintă valori ridicate. În acest caz pot avea loc modificări ale legăturilor dintre atomi ce pot duce chiar la disocierea moleculei adsorbite [85, 86].

Adsorbția în sistemul solid-lichid constă în eliminarea solutului din soluție și acumularea acestuia pe suprafața adsorbantului solid. Cantitatea de adsorbit ce poate fi eliminată de unitatea de masă de adsorbant la temperatură constantă, q_t (mg g^{-1}) poate fi descrisă de ecuația generală (2.1), în timp ce randamentul de eliminare R (%) al unui poluant poate fi descris de ecuația (2.2).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2.1)$$

unde: C_0 și C_t (mg L^{-1}) reprezintă concentrația inițială a adsorbitului și respectiv la orice timp, t , V este volumul soluției (L) iar m este masa de adsorbant (g).

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

unde: C_0 și C_e (mg L^{-1}) reprezintă concentrația inițială, respectiv de echilibru a adsorbitului.

2.2. Factori ce influențiază adsorbția

În afară de temperatură, există foarte mulți alți factori ce influențează adsorbția poluanților din soluție pe adsorbanti solizi. Dintre aceștia, cei mai importanți sunt: pH-ul soluției, concentrația inițială a poluantului, masa de adsorbant utilizată, aria suprafeței specifice a adsorbantului, dimensiunea particulelor și dimensiunea porilor adsorbantului [87, 88].

2.2.1. Efectul pH-ului

Valoarea pH-ului soluției este unul dintre factorii cei mai importanți care afectează capacitatea de adsorbție a unui adsorbant. Eficiența adsorbției depinde de pH-ul soluției, datorită faptului că variația pH-ului conduce la variația gradului de ionizare a moleculelor adsorbite și a proprietăților suprafeței adsorbantului [89]. Pentru unii adsorbanti, abilitatea de adsorbție a suprafeței și tipurile centrelor active de pe suprafață sunt influențate de un factor important, denumit punct izoelectric sau punct de sarcină electrică nulă (pH_{pzc}) [90]. Acesta este definit ca fiind pH-ul la care încărcarea electrică a suprafeței este zero și este utilizat pentru a cuantifica sau defini proprietățile electrocinetice ale suprafeței. Pentru valori ale pH-ului mai mici decât valoarea pH_{pzc} , suprafața adsorbantului este încărcată pozitiv ca urmare a protonării, ceea ce favorizează adsorbția speciilor anionice prin forțe electrostatice de atracție. Când valoarea pH-ului este mai mare decât valoarea pH_{pzc} , ca urmare a

deprotonării suprafața adsorbantului este încărcată negativ ceea ce favorizează adsorbția speciilor cationice prin forțe electrostatice de atracție. Prin urmare, adsorbția poluanților cationici este favorizată la valori ale pH-ului mai mari decât pH_{pzc} , în timp ce adsorbția poluanților anionici este favorizată la valori ale pH-ului mai mici decât pH_{pzc} când suprafața este încărcată pozitiv [90]. În cazul procesului de desorbție, situația este inversă și anume: desorbția poluanților cationici este favorizată de valori ale pH-ului mai mici decât pH_{pzc} iar a poluanților anionici de valori ale pH-ului mai mari decât pH_{pzc} . Prin urmare, având în vedere că procesul de adsorbție este un proces de echilibru (adsorbție \leftrightarrow desorbție), prin simpla schimbare a pH-ului se pot realiza cicluri complete adsorbție-desorbție ce permit reutilizarea adsorbantului și recuperarea componentelor valoroși financiar de pe suprafața acestuia ceea ce conduce la scăderea considerabilă a costurilor de proces.

2.2.2. Efectul concentrației inițiale

Cantitatea de poluant adsorbită este dependentă de concentrația inițială a soluției. Influența concentrației inițiale depinde de relația dintre concentrația poluantului și centrele active disponibile de pe suprafața adsorbantului. În general, randamentul de eliminare a poluantului scade cu creșterea concentrației inițiale a acestuia, ceea ce se poate datora saturării suprafeței adsorbantului. Pe de altă parte se constată creșterea continuă a cantității de poluant adsorbită la echilibru cu creșterea concentrației inițiale, până la o valoare maximă ce corespunde saturării suprafeței adsorbantului [91].

2.2.3. Efectul cantității de adsorbant

Cantitatea de adsorbant este un parametru important pentru a determina capacitatea acestuia de adsorbție, în scopul stabilirii cantității optime de adsorbant pentru condițiile de operare. În general eficiența eliminării poluantului crește cu creșterea cantității de adsorbant, ca urmare a creșterii numărului de centre active disponibile pe de pe suprafața adsorbantului. Studiul efectului cantității de adsorbant permite asigurarea unei eficiențe ridicate a eliminării poluantului, prin utilizarea cantității minime de adsorbant necesare, ceea ce are importanță din punct de vedere economic, ducând la scăderea costurilor procesului de adsorbție [92].

2.2.4. Aria suprafeței specifice a adsorbantului

Aria suprafeței specifice a adsorbantului influențează semnificativ procesul de adsorbție. S-a stabilit că prin creșterea ariei suprafeței specifice a adsorbantului, crește capacitatea de adsorbție a acestuia și respectiv cantitatea de poluant eliminată. Această comportare se explică prin faptul că prin creșterea ariei suprafeței specifice a adsorbantului crește numărul centrelor active de pe suprafața acestuia ce pot fi ocupate de moleculele poluantului [87].

2.2.5. Dimensiunea particulelor de adsorbant

Dimensiunea particulelor adsorbantului joacă de asemenea un rol important în procesul de adsorbție. S-a stabilit că particulele cu dimensiuni mici reduc difuzia internă și transferul de masă, limitând penetrarea poluantului în interiorul adsorbantului ceea ce are ca efect stabilirea mai rapidă a timpului de echilibru.

Scurtarea timpului de stabilire a echilibrului are ca efect creșterea eficienței procesului de adsorbție și scăderea costurilor [92].

2.2.6. Dimensiunea porilor de pe suprafața adsorbantului

Dimensiunea porilor de pe suprafața adsorbantului trebuie corelată cu dimensiunea moleculelor adsorbite. Dacă moleculele poluantului prezintă dimensiuni mari comparativ cu porii de pe suprafața adsorbantului, acestea nu pot intra în porii mici, ceea ce reduce capacitatea de adsorbție independent de alte cauze.

2.3. Studii cinetice

Studiile cinetice sunt importante pentru predicția condițiilor optime la loturi mari ale procesului de adsorbție [93]. Studiile cinetice oferă informații cu privire la mecanismul de adsorbție, la viteza de desfășurare a procesului și respectiv a timpului de stabilire a echilibrului precum și a eficienței procesului de adsorbție.

Studiul cinetic al procesului de adsorbție presupune prelucrarea datelor experimentale folosind o serie de modele cinetice propuse în literatură.

Printre cele mai importante și utilizate modele cinetice sunt: modelul de pseudo-ordin unu propus de Lagergren (ec. 2.3) [94], modelul de pseudo-ordin doi, propus de Ho și McKay (ec. 2.4) [95], ecuația Elovich (ec. 2.5) [96] și modelul difuziei între particule propus de Weber și Morris (ec. 2.6) [97].

Expresia formei liniare a ecuației Lagergren, de pseudo-ordin unu este [98]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.3)$$

unde: q_e și q_t sunt cantitatea adsorbită la echilibru, respectiv la timpul t , (mg g^{-1}), k_1 este constanta de pseudo-ordin unu (min^{-1}). Reprezentând grafic dependența $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ rezultă o dreaptă din a cărei pantă se calculează constanta de viteză, k_1 , respectiv din ordanata la origine se calculează cantitatea adsorbită la echilibru, q_e .

Forma liniară a ecuației Ho și McKay, de pseudo-ordin doi este [98, 99]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$$

unde: k_2 este constanta de pseudo-ordin doi ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Cantitatea adsorbită la echilibru, q_e , și constanta vitezei de adsorbție, k_2 , rezultă din reprezentarea grafică a funcției $t/q_t = f(t)$.

Forma liniară a ecuației Elovich este reprezentată de ecuația [96]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.5)$$

unde: α este viteza inițială de adsorbție ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) iar β este constanta Elovich (g min^{-1}). Cele două mărimi, α și β rezultă din reprezentarea grafică a funcției $q_t = f(\ln t)$.

Forma liniară a modelului de difuzie între particule este prezentată în ecuația [97]:

$$q_t = k_i t^{0.5} + c \quad (2.6)$$

unde: k_i este constanta de viteză ($\text{mg g}^{-1} \text{t}^{0.5}$) iar c este o constantă ce indică grosimea stratului limită (mg g^{-1}).

Conform teoriei propuse de Weber și Morris [97], în cazul în care mecanismul adsorbției este controlat doar de difuzia între particule, dependența $q_t = f(t^{0.5})$ ar trebui să fie o dreaptă ce trece prin origine. Dacă în urma reprezentării grafice se obțin mai multe drepte cu pante diferite, rezultă că mecanismul de adsorbție implică mai multe etape.

Pe baza modelului de pseudo – ordinul doi, viteza inițială de adsorbție, h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) se poate calcula cu relația:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.7)$$

2.4. Izoterme de adsorbție

O caracteristică de bază a oricărui adsorbant este capacitatea maximă de adsorbție a acestuia ce se referă la cantitatea maximă de poluant pe care o poate adsorbi în anumite condiții date. Aceasta se stabilește prin corelarea (fitarea) datelor experimentale obținute la echilibru cu diferite modele prezentate în literatură, denumite izoterme de adsorbție [98 – 100].

Este necesară stabilirea celei mai potrivite corelări a datelor de echilibru [100], pentru o predicție consistentă a parametrilor de adsorbție și pentru comparația cantitativă a comportamentului adsorbantilor în diferite sisteme de adsorbție (sau pentru diferite condiții experimentale ale procesului de adsorbție) [101].

Izotermele de adsorbție oferă informații prețioase referitoare la mecanismul de adsorbție, a proprietăților suprafeței adsorbantului și a afinității dintre acesta și substanța adsorbită ce permit optimizarea și designul procesului de adsorbție la scară industrială [102, 103].

Izotermele de adsorbție sunt ecuații cu doi, trei sau mai mulți parametri ce corelează cantitatea adsorbită la echilibru de unitatea de adsorbant (q_e) și concentrația soluției la echilibru (C_e) [104, 105].

Câteva dintre cele mai importante și utilizate izoterme, indicate în literatură sunt prezentate în continuare.

Teoria **Langmuir** presupune existența unui număr finit de centre active identice distribuite omogen pe suprafața adsorbantului; fiecare centru activ adsorbe o singură moleculă cu formarea monostratului de adsorbție, iar între moleculele adsorbite nu au loc interacțiuni. Izoterma Langmuir este reprezentată de ecuația [104]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.8)$$

unde: q_e este cantitatea de solut adsorbită pe unitatea de masă a adsorbantului la echilibru (mg g^{-1}), q_m este cantitatea maximă adsorbită (mg g^{-1}), C_e este concentrația solutului la echilibru în soluție (mg L^{-1}) și K_L este constanta de adsorbție Langmuir (L mg^{-1}). Parametrii q_m și K_L din ecuația Langmuir se pot obține

prin regresie liniară, în urma liniarizării ecuației prin logaritmare sau prin regresie neliniară.

Izoterma **Freundlich** este caracteristică adsorbției pe suprafețe heterogene ale adsorbantului, cu interacțiuni între moleculele adsorbite. Aceasta este o ecuație empirică, valabilă pe domeniul concentrațiilor medii și se exprimă prin ecuația [104]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.9)$$

unde: K_F este constanta de adsorbție Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$), indicând capacitatea de adsorbție și n (adimensional) este o constantă ce indică intensitatea de adsorbție. În literatură se consideră că valori ale lui n cuprinse între 2 și 10 indică o adsorbție bună, valori între 1 și 2 caracterizează o adsorbție moderată iar pentru $n < 1$ adsorbția este slabă [104]. Valorile celor doi parametri, K_F și n din ecuația Freundlich se pot obține prin regresie liniară, în urma liniarizării ecuației prin logaritmare sau prin regresie neliniară.

Izoterma **Redlich-Peterson** este o combinație a izotermelor Langmuir și Freundlich. Aceasta este o ecuație empirică cu trei parametri ce se exprimă prin ecuația [105]:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (2.10)$$

unde: K_{RP} este constanta de adsorbție Redlich-Peterson (L g^{-1}), α_{RP} este de asemenea o constantă ($(\text{L mg}^{-1})^\beta$) și β este un exponent ce variază între 0 și 1. La concentrații ridicate ale adsorbentului ecuația Redlich-Peterson se reduce la ecuația Freundlich, ecuația (2.9). Pentru $\beta=1$, ecuația (2.10) se reduce la ecuația Langmuir (2.8).

Cei trei parametri ai ecuației Redlich-Peterson, K_{RP} , α_{RP} și β , se pot determina doar prin regresie neliniară.

Izoterma **Sips** este o ecuație empirică cu trei parametri, o combinație a izotermelor Langmuir și Freundlich, exprimată de ecuația [105]:

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^n}{1 + K_S C_e^n} \quad (2.11)$$

unde: K_S este constanta de adsorbție Sips ($(\text{L mg}^{-1})^n$) și n este exponentul Sips (adimensional). Pentru $n=1$, ecuația (2.11) se reduce la ecuația Langmuir (2.8) iar pentru concentrații de echilibru scăzute, apropiate de 0, izoterma Sips se reduce la ecuația Freundlich, ecuația (2.9).

Cei trei parametri ai ecuației Sips, q_m , K_S și n , se pot determina doar prin regresie neliniară.

Modelul optim al izotermei ce corelează cel mai bine datele experimentale, s-a stabilit pe baza coeficientului de corelare (R^2) (ec. 2.12) și a testului Chi-pătrat (χ^2) (ec. 2.13):

$$R^2 = \frac{\sum(q_{e,m} - \bar{q}_{e,exp})^2}{\sum(q_{e,m} - \bar{q}_{e,exp})^2 - \sum(q_{e,m} - q_{e,exp})^2} \quad (2.12)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (2.13)$$

unde: $q_{e,m}$ și $q_{e,exp}$ sunt cantitățile adsorbite la echilibru pe unitatea de masă de adsorbant (mg g^{-1}) obținute din izoterme și respectiv experimental; $\bar{q}_{e,exp}$ este media $q_{e,exp}$ (mg g^{-1}).

2.5. Clasificarea adsorbantilor

Un adsorbant ideal pentru aplicații comerciale trebuie să prezinte următoarele caracteristici: performanțe ridicate, viteză mare de adsorbție, să fie

eficient din punct de vedere al costurilor, să nu fie toxic pentru mediu, reutilizabil și ușor de separat din soluție [106, 107].

În ultimul timp numeroase nanomaterialele au fost testate intens pentru eliminarea unui spectru larg de poluanți organici și anorganici. Multe nanomateriale reprezintă o alternativă potențială pentru metodele clasice de tratare a apei datorită capacității ridicate de adsorbție și/sau activității fotocatalitice [74].

Datorită porozității ridicate, a dimensiunii scăzute a particulelor și a suprafeței specifice ridicate, nanosorbanții prezintă o capacitate mare de adsorbție, fiind capabili să elimine poluanți foarte diferiți [108]. Utilizarea nanoadsorbanților prezintă avantajul unor viteze mari de adsorbție precum și posibilitatea de regenerare a acestora și reutilizare în multiple cicluri de adsorbție-desorbție [81]. Datorită suprafeței specifice ridicate aceștia prezintă un număr ridicat de centre active capabile să interacționeze cu diferite specii chimice. Datorită rezultatelor bune obținute pentru eliminarea diferiților poluanți din apele reziduale, nanoparticulele au devenit o nouă alternativă pentru tratarea apelor reziduale la scară industrială [109 – 111].

În funcție de natura lor adsorbanții pot fi clasificați în [112, 113]: bioadsorbanți, adsorbanți polimerici și adsorbanți anorganici.

2.5.1. Bioadsorbanți

În funcție de proveniență, bioadsorbanții pot fi clasificați la rândul lor în: adsorbanți proveniți din agricultură, deșeuri industriale, nămoluri, materiale marine, materiale provenite din sol și minerit.

Printre cele mai cunoscute materiale provenite din agricultură, utilizate ca și adsorbanți se numără: celuloza din agave [114], cojile de migdale [115], coji de portocale [116], rezidurile din industria sucurilor de fructe, cojile de orez [117] etc. Aceste materiale au fost utilizate cu succes pentru eliminarea unor poluanți din apele reziduale precum: coloranți (albastru de metil, acid albastru 264, rodamină B etc.) [118, 119], KH_2PO_4 [117], compuși organici [120] sau a unor ioni ai metalelor grele (Cd, Pb, Zn, Ni, Hg etc.) [114].

În zilele noastre industriile generează o cantitate foarte mare de deșeuri solide ca subproduse, cum ar fi: cenușă, deșeuri din industria oțelului, industria fabricării aluminiului etc. [121]. Aceste subproduse pot fi utilizate ca adsorbanți pentru eliminarea diferitor poluanți din apele reziduale, precum: coloranți [122], metale grele [123], fenoli și derivați ai fenolului etc. [124].

Nămolurile sunt reziduri solide sau semi-solide generate în timpul procesului de tratare a apelor. Compoziția acestora depinde de natura poluanților ce au fost eliminați cu ajutorul acestora. Provin din industrii precum: industria celulozei și hârtiei, textile, alimentară, perochimică etc.. Aceștia au fost utilizați cu succes pentru eliminarea unor poluanți precum: metalele grele, coloranți, fenoli și compuși fenolici, fosfați etc. [113, 125].

De asemenea, materialele marine precum: chitosanul, deșeurile din prelucrarea alimentelor marine, mușchii de turbă, algele etc. [126] și materialele provenite din soluri și prelucrări minere precum: argilele, zeoliții, sedimentele și soluri, nisipuri, materialele din minerit au fost utilizate cu succes pentru eliminarea a diferiți poluanți din apele reziduale.

Cu toate că în general prezintă o bună capacitate de adsorbție, dezavantajul acestor adsorbanți este determinat în primul rând de disponibilitatea lor în cantități limitate, respectiv doar pe anumite arii geografice, iar în al doilea rând de imposibilitatea de regenerare și reutilizare a acestora.

2.5.2. Adsorbanti polimerici

În ultimii ani materialele polimerice au fost tot mai intens studiate ca adsorbanti datorită potențialului de creștere a capacității de adsorbție prin introducerea de grupări funcționale în matricea polimerică, ceea ce poate conduce la interacțiuni specifice în timpul procesului de adsorbție. Spre exemplu, prin funcționalizarea rășinii polimerice Amberlite XAD-4 cu grupări acetil, Li și colaboratorii [127] au crescut capacitatea de adsorbție a p-nitrofenolului cu aproximativ 20% comparativ cu cea a polimerului nefuncționalizat.

Cei mai utilizați adsorbanti polimerici sunt de tipul polistirenului, polianhidridei maleice, poliamidei și derivați ai acestora, polimeri naturali, rășini adsorbante nepolare, microsferă de polidopamină, poli (metil metacrilat), rășini sintetice, și au fost testați cu succes pentru eliminarea a diferiți poluanți din apele reziduale precum: coloranți, fenoli și derivați ai fenolului, metale grele etc. [128, 129]. Cu toate că, capacitatea de adsorbție a unor polimeri poate fi semnificativ îmbunătățită printr-o funcționalizare dirijată, aceste materiale prezintă unele dezavantaje privind separarea fazelor în urma procesului de adsorbție, reutilizarea lor în multiple cicluri de adsorbție-desorbție sau îndepărtarea deșeurilor reprezentat de adsorbantul uzat, încărcat cu poluant.

2.5.3. Adsorbanti anorganici

Printre cei mai importanți adsorbanti anorganici se numără cei pe bază de cărbune activ și adsorbanti pe bază de oxizi metalici.

2.5.3.1. Nanomateriale pe bază de cărbune

În ultimii ani s-a dezvoltat o mare varietate de materiale pe bază de carbon precum: cărbunele activ, nanotuburile de carbon, fullerenele și grafenele, acestea prezentând capacități ridicate de adsorbție și stabilitate termică [130, 131]. Materialele pe bază de carbon au suprafață specifică mare și în consecință o capacitate de adsorbție superioară pentru eliminarea poluanților organici și anorganici [132].

Cărbunele activ este un material cunoscut de foarte mulți ani ca fiind unul dintre cei mai de succes adsorbanti, fiind încă prezent în aplicațiile industriale.

Cu toate că prezintă o capacitate de adsorbție excelentă și este unul dintre cei mai utilizați adsorbanti pentru tratarea apelor, acesta prezintă unele dezavantaje cum sunt: rezistență mecanică scăzută, costuri ridicate cu regenerarea și separarea dificilă a fazelor după adsorbție.

Procesul de separare a fazelor necesită în mod normal operații de filtrare și centrifugare [133]. Probleme apar atunci când filtrele sunt pline și apar pierderi, limitând astfel aplicațiile pentru utilizarea cărbunelui activ.

Nanotuburile de carbon reprezintă una dintre formele alotrope ale carbonului, cu nanostructură cilindrică ce prezintă valoroase proprietăți în numeroase domenii. Raportul lungime/diametru este foarte mare astfel încât nanotuburile de carbon pot fi considerate structuri cvasi-unidimensionale.

Datorită suprafeței specifice ridicate și a structurii tubulare și stratificate, prezintă capacități de adsorbție foarte ridicate [134] pentru eliminarea ionilor metalici ca Pb, Ni, Cu, Hg, [135 – 137], coloranților precum albastru de metil [138], metil orange [139] sau alți poluanți organici precum 4-cloro-2-nitrofenol [140], toluen, etilbenzen, m-xilen [141].

Grafenele sunt o altă formă alotropică a carbonului cu o structură bi-dimensională constând din atomi de carbon dispuși într-o rețea hexagonală. În ultimele decenii au apărut foarte multe aplicații ale grafenelor și ale materialelor pe baza de grafene pentru remedierea mediului înconjurător, datorită proprietăților lor excepționale cum sunt suprafață specifică mare, structură cu pori deschiși, flexibilitate precum și stabilitate chimică ridicată. Cu toate că aceste materiale prezintă o capacitate de adsorbție excelentă, au un cost ridicat, iar datorită dimensiunii mici a particulelor, procesul de separare a fazelor în urma adsorbției necesită operații costisitoare de filtrare și centrifugare [142].

2.5.3.2. Nanomateriale pe bază de oxizi metalici

Numeroși oxizi metalici cum sunt: oxizii de fier, oxizii de mangan, de aluminiu, titan, magneziu și ceriu, au fost testați, cu rezultate promițătoare, pentru adsorbția poluanților din soluții apoase [143].

Dintre aceștia, oxizii metalici cu proprietăți magnetice au atras o atenție deosebită în ultimii ani deoarece oferă soluția unei separări simple a fazelor, cu ajutorul unui magnet și prin urmare o reducere considerabilă a costurilor pe care le implică operațiile de separare prin filtrare respectiv centrifugare [144]. În plus, la îndepărtarea câmpului magnetic, particulele magnetice se re-dispersează în soluție ceea ce permite crearea condițiilor necesare procesului de desorbție, de regenerare a adsorbantului și reutilizare a sa în noi cicluri de adsorbție-desorbție.

Nanoparticulele magnetice prezintă un interes deosebit, mai ales pentru utilizarea ca adsorbanți în îndepărtarea a diverse clase de poluanți din ape reziduale, datorită nu numai a proprietăților paramagnetice, care îi fac ușor de separat din soluții dar și a suprafeței specifice ridicate ce le conferă o bună capacitate de adsorbție [145, 146].

Feritele sunt materiale magnetice cristaline, conținând oxidul de fier ca și constituent major [147, 148]. Formula generală a acestora este MFe_2O_4 sau $MO \cdot Fe_2O_3$ ($M=Zn, Cd, Ni, Fe, Co, Cu$ etc.). Acestea prezintă suprafață specifică mare și capacitate ridicată de adsorbție, fiind utilizate cu succes pentru eliminarea atât a metalelor grele [149] cât și a unor coloranți din soluții apoase [150].

Datorită instabilității chimice a unor pudre magnetice neacoperite în procesele de adsorbție, acestea sunt stabilizate prin diferite metode și respectiv funcționalizate cu grupări funcționale adecvate unui anumit tip de poluant ceea ce crește semnificativ capacitatea de adsorbție.

În ultimii ani a fost studiată o mare varietate de materiale magnetice pentru eliminarea a diferiți poluanți din apele reziduale: nanomateriale magnetice pe bază de oxizi de fier [151 – 156], compozite magnetice pe bază de chitosan [157], granule magnetice chitosan/argilă [158], nanocompozite magnetice funcționalizate [159], nanoparticule superparamagnetice [160], nanoparticule magnetice Fe_3O_4 funcționalizate cu β -ciclodextrină [161], nanocompozite magnetice cu cărbune [162, 163], microsferă magnetice Fe_3O_4 /poli (metilmetacrilat-difivinilbenzen) [164] pentru eliminarea diferiților poluanți precum coloranții, compușii fenolici și metalele grele.

Nanocompozitele magnetice sunt considerate ca noua generație de adsorbanți, cu potențial ridicat de tratare a apelor uzate la nivel industrial datorită numeroaselor avantaje pe care le prezintă și anume: capacitate ridicată de tratare a unui volum mare de ape uzate, separare ușoară a fazelor, toxicitate redusă stabilitate chimică, posibilitate de regenerare și reutilizare în multiple cicluri de adsorbție-desorbție, costuri reduse, precum și multiple posibilități de valorificare a adsorbantului uzat, spre exemplu prin înglobarea acestuia în matrici vitroase.

3. Sinteza unor pigmenți luminescenți prin metoda combustiei și testarea acestora în vopsele

Sinteza pigmenților luminescenți prin noi metode care să asigure proprietăți îmbunătățite cu prețuri de cost scăzute reprezintă o permanentă provocare. În acest scop, în ultimii ani metoda combustiei a câștigat un interes deosebit. Până în prezent, datele din literatură menționează obținerea SrAl_2O_4 dopat cu Eu^{2+} și Dy^{3+} prin metoda combustiei, folosind însă un singur combustibil [12,15,18,19].

În acest capitol este prezentată obținerea SrAl_2O_4 nedopat și dopat cu ioni de Eu și Dy, prin metoda combustiei.

În cazul sintezei SrAl_2O_4 nedopat, s-a realizat un studiu comparativ privind abordarea clasică, raportată în literatură, ce implică utilizarea unui singur combustibil (uree sau glicina) și o abordare originală ce constă în utilizarea amestecului de combustibili (uree și glicină).

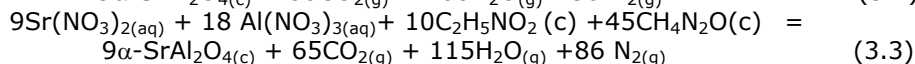
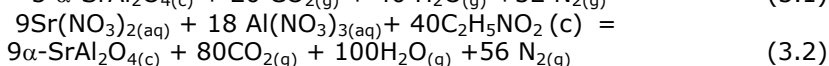
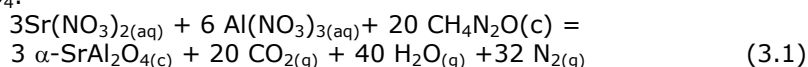
Aluminatul de stronțiu dopat cu ioni de Eu și Dy obținut prin metoda combustiei a fost testat în vederea obținerii de vopsele cu proprietăți luminescente pentru marcaje industriale.

3.1. Influența combustibilului folosit pentru sinteza SrAl_2O_4 prin metoda combustiei

3.1.1. Sinteza SrAl_2O_4 prin metoda combustiei

Stoichiometria reacției redox a fost calculată în concordanță cu chimia combustibililor, astfel încât raportul dintre valența totală a azotaților metalici (agentul oxidant) și valența totală a combustibilului (agentul reducător) să fie 1 [165].

Probele 1 și 2 au fost preparate conform reacțiilor (3.1) și (3.2), folosind un singur combustibil, uree, respectiv glicină. Proba 3 a fost preparată conform reacției (3.3), folosind amestec de combustibili (uree și glicină). Proba 4 a fost preparată folosind același amestec de combustibili ca și în cazul probei 3 dar cu un adaos de acid boric (2% masă SrAl_2O_4) în soluția precursorare, cu scopul de-a favoriza formarea $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$.



Pentru prepararea pulberilor de SrAl_2O_4 au fost folosite următoarele materii prime: azotat de stronțiu - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Fluka), azotat de aluminiu - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), uree - $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Merk) și glicină - $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Fluka).

Rețetele au fost calculate pentru obținerea a 0,03 moli de SrAl_2O_4 [166]. După dozare, materiile prime au fost dizolvate în 30 mL apă distilată într-o capsulă de porțelan cu diametrul de 20 cm, care a fost așezată într-o manta încălzită la

450°C. Prin creșterea temperaturii a avut loc evaporarea apei și îngroșarea amestecului. După câteva minute, în cazul probelor 2, 3 și 4, s-a declanșat reacția de combustie cu apariția unei zone incandescente vizibile, care s-a propagat în amestec, transformând materiile prime în produși de reacție. La sfârșitul reacției de combustie a rezultat un material fragil, de culoare albă în cazul probelor 3 și 4, respectiv neagră în cazul probei 2 (Fig. 3.1).

Proba 1 a fost supusă aceluiași tratament dar reacția de combustie nu a fost vizibilă iar, materiile prime au fost transformate într-o pulbere de culoare (Fig. 3.1). Pulberile astfel obținute au fost mojarate manual și caracterizate.

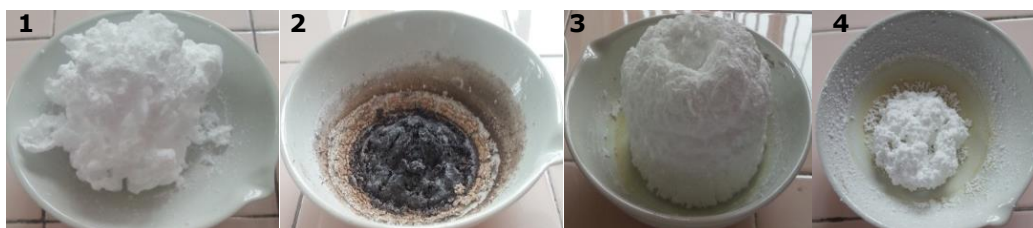


Figura 3.1. Imagini fotografice ale probelor 1-4.

3.1.2. Caracterizarea probelor

Temperatura maximă, T_{max} , realizată în cazul sintezei probelor 2, 3 și 4 a fost monitorizată prin imagini termice folosind o cameră FLIR T 640 IR. Compoziția fazală a pulberilor obținute a fost stabilită prin difracție cu raze X, XRD, folosind un difractometru RigakuULTIMA IV și radiația CuK α . Dimensiunea cristalitelor a fost calculată după extragerea contribuției aparatului folosind ca și material de referință Si, cu ajutorul software-ului PDXL 2.0. Spectrele FTIR au fost înregistrate folosind un spectrometru Shimadzu Prestige – 21 în domeniul 400 – 4000 cm^{-1} , folosind tehnica pastilării în KBr, cu o rezoluție de 4 cm^{-1} .

Comportamentul la încălzire al pulberilor sintetizate a fost studiat prin analize termice. Curbele TG-DSC au fost înregistrate folosind un aparat Netzsch 449C, cu atmosferă dinamică de aer (20 mL min^{-1}) cu o viteză de încălzire de 10°C min^{-1} , folosind creuzete de Pt.

Aria suprafeței specifice a pulberilor de SrAl $_2$ O $_4$ a fost măsurată folosind metoda BET (Brunauer – Emmet – Teller) utilizând un instrument Micrometrics ASAP 2020, după ce proba a fost degazată la o temperatură de 300°C și presinuată de 5 μ mHg timp de 5h.

Morfologia particulelor a fost studiată prin microscopie electronică de baleaj, SEM, folosind un instrument FEI Quanta FEG 250.

3.1.3. Rezultate și discuții

În figura 3.2 sunt prezentate imaginile fotografice (vizibil și IR) obținute în timpul reacției de combustie pentru probele 1-3 [166].

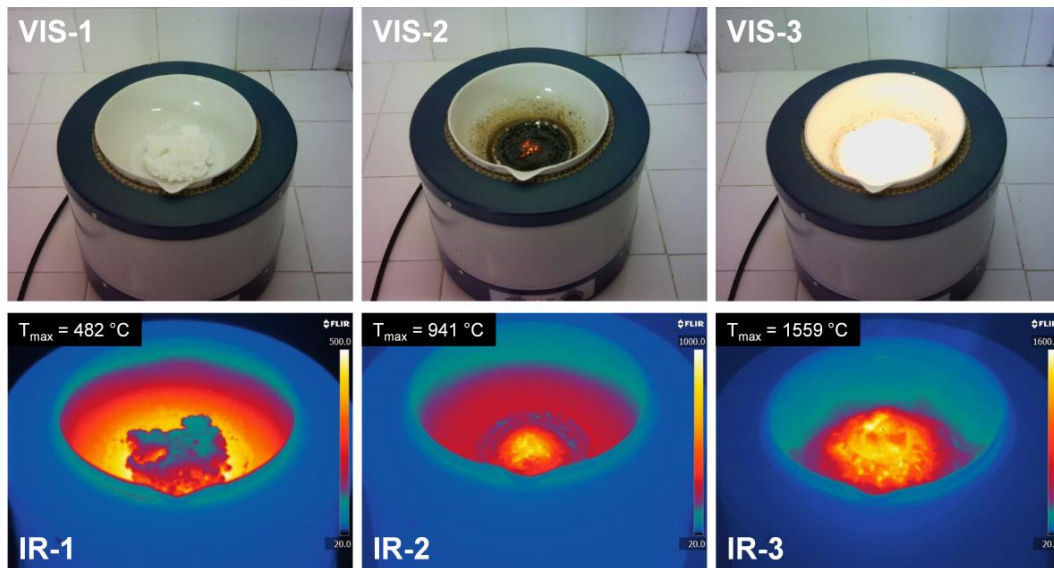


Figura. 3.2. Imaginile fotografice (VIS) și imaginile termice (IR) obținute în timpul reacțiilor de combustie (3.1-3.3).

Pe baza imaginilor termice obținute, se poate observa din figura 3.2. că temperatura maximă măsurată în cazul probei 1 (cu uree) a fost de 482°C, temperatură puțin mai ridicată decât temperatura mantalei de încălzire goală (450°C). Transformarea materiilor prime în pulbere a durat aproximativ 30 min. În acest timp nu a putut fi observat un front de reacție incandescent tipic reacțiilor de combustie. Astfel, pe baza diferenței de temperatură măsurate și pe baza celor observate în timpul reacției de combustie putem considera faptul că în timpul reacției (3.1) nu a avut loc o reacție de combustie autentică, ci doar un slab proces exoterm.

În cazul probei 2 (cu glicină) a putut fi observată o reacție de combustie mocnită cu o temperatură maximă de combustie de 941°C. La sfârșitul reacției de combustie, care a durat aproximativ 3 minute, a fost obținută o pulbere neagră, sugerând astfel prezența urmelor de carbon rezidual ca urmare a oxidării incomplete a glicinei.

Pe de altă parte, în cazul probei 3, amestecul de combustibili a arătat o influență pozitivă clară asupra reacției de combustie. Astfel, reacția de combustie (3.3) a fost mult mai rapidă (mai puțin de 1 min) și mai energetică, înregistrând o temperatură maximă de 1559°C.

În cazul probei 4, prezența unei mici cantități de acid boric, nu cauzează nicio schimbare evidentă în timpul reacției de combustie [166].

În figura 3.3 sunt prezentate spectrele de difracție RX ale probelor sintetizate prin metoda combustiei.

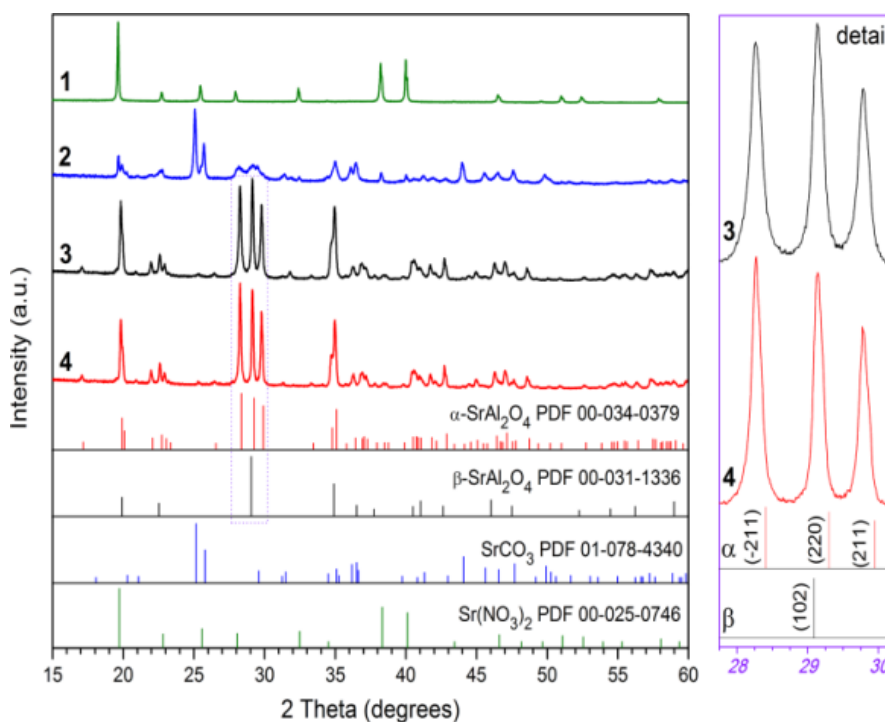


Figura 3.3. Spectrele de difracție RX ale probelor 1-4.

Așa cum se observă din figura 3.3, în cazul probei 1 (cu uree), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ este faza cristalină unică, ceea ce este în concordanță cu absența unei reacții de combustie autentice în cazul sintezei acestei probe. Absența maximelor de difracție caracteristice pentru $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și uree poate fi explicată prin descompunerea termică din timpul încălzirii, respectiv prin consumul acestora în timpul procesului exoterm slab care a cauzat creșterea temperaturii de la 450°C la 482°C, cu formare de Al_2O_3 amorf [166].

Principalele faze cristaline prezente în cazul probei 2 sunt SrCO_3 și $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Prezența azotatului de stronțiu indică și în acest caz o reacție de combustie incompletă, în timp ce prezența carbonatului de stronțiu poate fi atribuită bazicității ridicate a SrO , prezenței CO_2 și a temperaturii insuficient de ridicate din timpul procesului de combustie. De asemenea, nu se observă prezența maximelor de difracție caracteristice pentru $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sau Al_2O_3 , ceea ce sugerează faptul că cel mai probabil aluminiul se regăsește sub formă de Al_2O_3 amorf, așa cum este confirmat prin spectroscopie FT - IR (Fig. 3.6).

În cazul probei 3, spectrul de difracția RX confirmă formarea de SrAl_2O_4 cu o mărime medie a cristalitelor de 52 nm și o suprafață specifică BET de $1,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Suprafața specifică relativ scăzută corelată cu dezvoltarea bună a cristalitelor poate fi explicată pe baza temperaturii ridicate din timpul reacției de combustie (1559°C). Comparând intensitățile relative ale două dintre cele mai intense maxime cu fișa PDF 00-034-0379 a $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$, se poate observa o inversare aparentă, raportată și de alți autori [13, 167, 168]. Aceasta poate fi explicată pe baza prezenței simultane a două forme polimorfe ale aluminatului de stronțiu: $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ care este stabil la temperatura camerei și $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ care este stabil la temperaturi de peste 680°C [169]. Este menționat în literatură faptul că folosirea în

exces a Al_2O_3 sau a altor oxizi metalici precum ZnO conduce la stabilizarea $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ la temperatura camerei [167, 170, 171]. Astfel, în acest caz prezența $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ poate fi explicată pe baza particularităților metodei de sinteză folosite, vitezei de răcire ridicate (care a fost de peste $1000^\circ\text{C min}^{-1}$) împiedicând astfel transformarea completă a $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ în $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ în timpul procesului de răcire, proces care are loc imediat după terminarea procesului de combustie.

Potrivit lui Henderson și Taylor [168], raportul R , calculat conform ecuației (3.4) poate fi un bun indicator al prezenței celor două faze polimorfe.

$$R = i(-211)/i(220 + 102) \quad (3.4)$$

unde: $i(-211)$ reprezintă intensitatea relativă a maximului -211 ($2\theta=28,41$) caracteristic pentru $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$, $i(220)$ reprezintă intensitatea relativă a maximului 220 ($2\theta=29,30$) caracteristic pentru $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$, iar $i(102)$ este intensitatea relativă a maximului 102 ($2\theta=29,09$) caracteristic pentru $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$.

Astfel, dacă valoarea $R = 1,09$ atunci singura fază polimorfă prezentă este $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$, în timp ce valori mai scăzute ale lui R indică prezența unui amestec de $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ și $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$. Cu cât este mai scăzută valoarea lui R , cu atât este mai ridicată prezența aluminatului de stronțiu sub formă de $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ [168].

În cazul probei 3 valoarea $R = 0,98$ indicând astfel prezența aluminatului de stronțiu sub formă de $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ într-o cantitate mult mai ridicată decât $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$.

Pe de altă parte, așa cum se observă din difractograma RX a probei 4, reacției 3.3., prin adăugarea unei cantități mici de acid boric (2% masă) în soluția precursoră folosită în cazul probei 3, conduce la formarea $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ca fază unică. Așa cum poate fi observat din figura 3.3, intensitatea maximelor de difracție -211 și 220 se schimbă în cazul probei 4, crescând astfel valoarea raportului R de la 0,98 (în cazul probei 3) la 1,06 (proba 4), ceea ce corespunde formării $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ca fază aproape unică.

Rezultatele obținute în urma analizei termice (Fig. 3.4), a probelor sintetizate, sunt în concordanță cu evoluția reacției de combustie și compoziția fazală a probelor obținute.

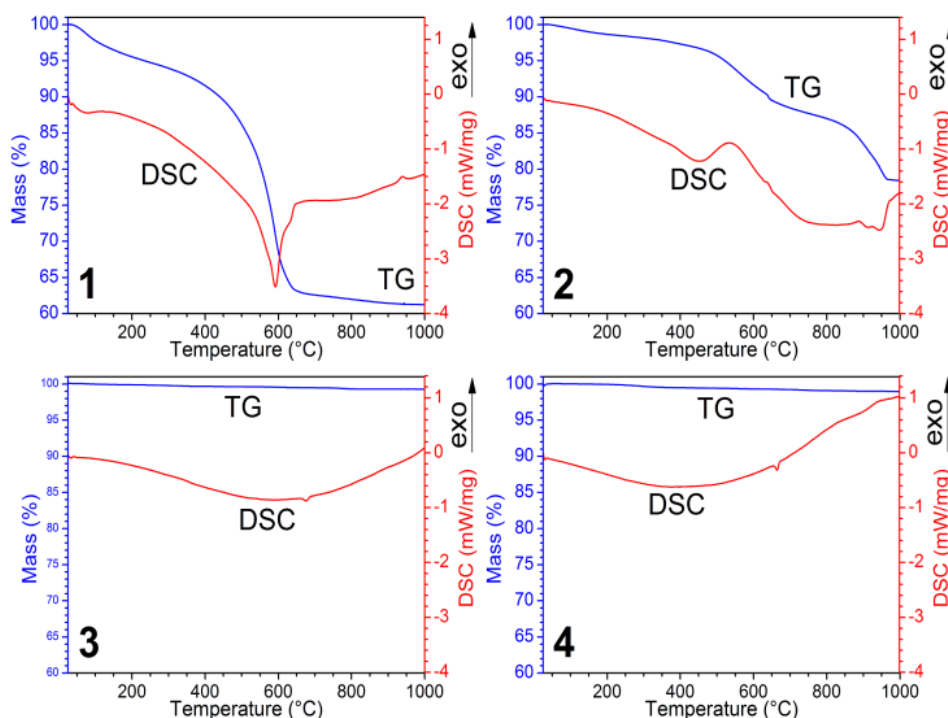


Figura 3.4. Curbele TG – DSC pentru probele 1-4 obținute în urma sintezei prin metoda combustiei.

În cazul probei 1 (obținută cu uree) la temperaturi peste 120°C, pe curba TG se înregistrează o pierdere de masă de 2,8%, însoțită de un proces endoterm slab pe curba DSC. Această pierdere de masă poate fi atribuită pierderii umidității din probă. În intervalul 400 - 650°C, pe curba TG apare o pierdere de masă de 28,5% însoțită de un proces puternic endoterm pe curba DSC. Ținând cont de prezența $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ observată în urma difracției XRD (Fig. 3.3), acest proces endoterm poate fi atribuit descompunerii termice a azotatului de stronțiu, confirmând astfel datele din literatură [172] cu privire la comportarea $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. La temperatura de 940°C curba DSC prezintă un efect exoterm slab, fără variație de masă pe curba TG, efect ce poate fi atribuit transformării cristalizării a Al_2O_3 sau unei reacții în stare solidă între Al_2O_3 și SrO .

Proba 2, obținută în urma reacției de combustie (3.2) (cu glicină), prezintă pe curba TG o pierdere de masă de 6,5% în intervalul de temperatură 500 - 650°C, această pierdere de masă fiind rezultatul a două procese suprapuse. Primul proces este reprezentat de oxidarea resturilor organice rezultate în urma combustiei incomplete a glicinei (responsabile pentru culoarea neagră a probei), evidențiat pe curba DSC printr-un proces exoterm la temperatura de 540°C. În același interval de temperatură are loc și un proces endoterm datorat descompunerii $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ nereacționat, al cărui prezență a fost confirmată și în urma difracției cu raze X. De asemenea, curba TG indică o pierdere de masă de 7,5% în intervalul 850 - 970°C care corespunde celor două efecte endoterme de pe curba DSC. Aceste efecte pot fi atribuite transformării SrCO_3 ortorombic în SrCO_3 hexagonal, respectiv, descompunerii SrCO_3 (945°C) [173].

Curbele TG – DSC pentru probele 3 și 4, rezultate în urma reacțiilor de combustie folosind amestec de combustibili uree – glicină (proba 3 fără adaos de acid boric și proba 4 cu adaos de acid boric) sunt foarte asemănătoare. În ambele cazuri curba TG indică o pierdere de masă mai mică de 1%, ceea ce demonstrează că reacția de combustie a fost completă. Curba DSC prezintă un efect endoterm la 675°C, proces ce nu este însoțit de pierdere de masă pe curba TG; acest proces este atribuit transformării α -SrAl₂O₄ în β -SrAl₂O₄, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [167, 169].

Morfologia pudrelor obținute în urma procesului de combustie, studiată prin imagini de microscopie electronică de baleaj (SEM) sunt prezentate în figura 3.5.

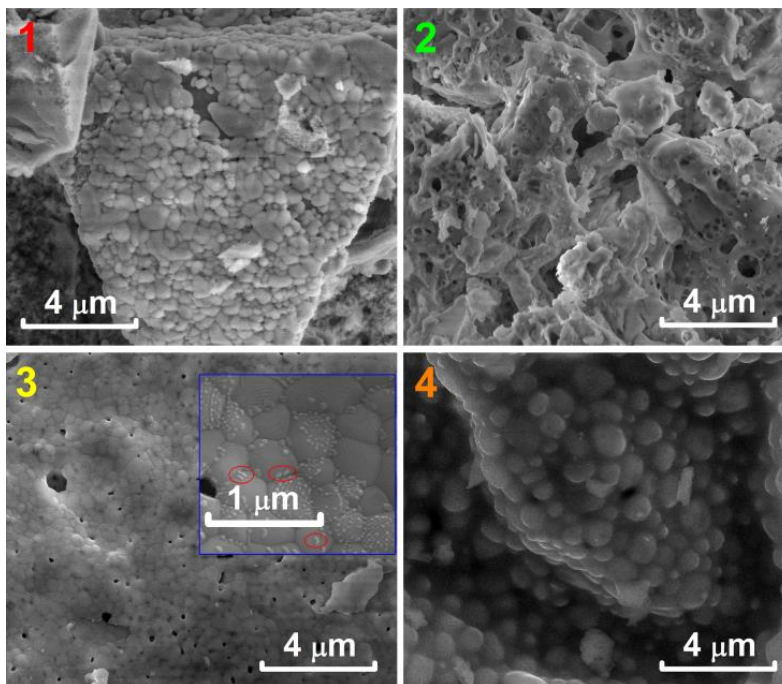


Figura. 3.5. Imaginile SEM pentru probele 1-4.

În cazul probei 1 se pot observa aglomerate microscopice de particule rotunde, în timp ce proba 2 are o structură spongioasă cu multe goluri atribuite volumului mare de gaze generat în timpul procesului de combustie.

În ceea ce privește morfologia pudrei 3, obținute în urma reacției de combustie (3.3) se pot observa două populații de particule cu dimensiuni și morfologii diferite. Populația majoră este formată din particule mari (200 – 500 nm), sinterizate probabil în urma temperaturilor ridicate din timpul procesului de combustie. Populația minoră este reprezentată de particule mult mai mici (<50 nm) rotunjite și alungite, aranjate pe suprafața particulelor mai mari. Ținând cont de difractograma RX a probei 3, care evidențiază prezența ambelor faze polimorfe α -SrAl₂O₄ (ca fază majoră) și β -SrAl₂O₄ (ca fază minoră), este foarte probabil ca particulele mari să fie reprezentate de faza polimorfă α -SrAl₂O₄, iar particulele mici să fie reprezentate de β -SrAl₂O₄. Particulele mici nu pot fi reprezentate de SrCO₃ deoarece în urma difracției RX (Fig. 3.3) nu apar maximele de difracție caracteristice

carbonatului de stronțiu, iar pe curbele TG –DSC nu apar pierderi de masă sau efecte endoterme care să indice descompunerea SrCO_3 (Fig. 3.4).

Spre deosebire de morfologia obținută în cazul probei 3, în cazul probei 4 imaginile SEM arată faptul că particulele de $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ sintetizate au o structură sferică, așa cum este sugerat și de difracția cu raze X (Fig. 3.3). Acest tip de morfologie a particulelor se poate datora prezenței B_2O_3 , care îmbunătățește procesul de sinterizare.

Spectrele FTIR ale celor patru probe, prezentate în figura 3.6, confirmă rezultatele obținute prin difracție RX și analize termice.

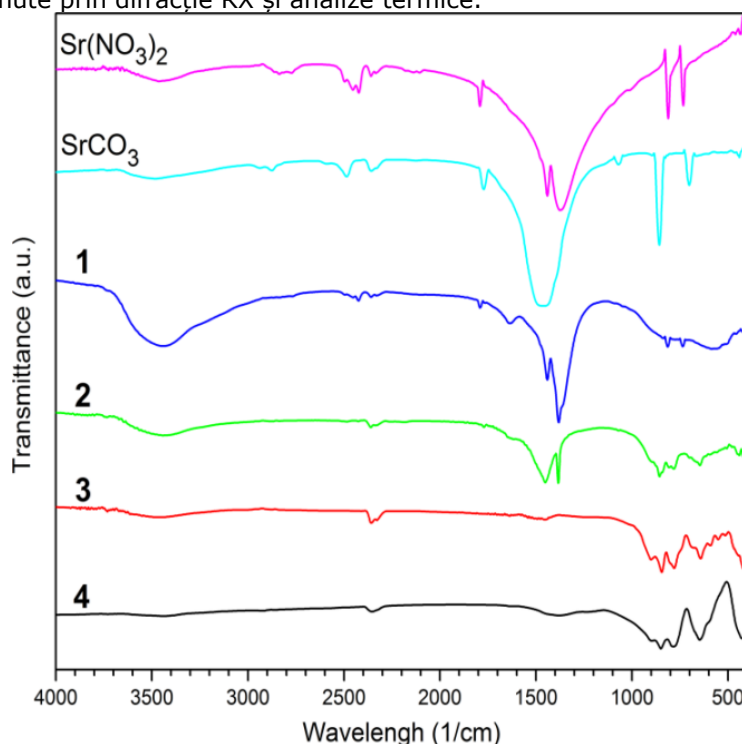


Figura 3.6. Spectrele FTIR pentru probele 1-4.

Prezența azotatului de stronțiu nereacționat în cazul probei 1 dovedește că reacția exotermă slabă a avut loc între $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și uree, conducând la formarea $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorf, datorită temperaturii scăzute de combustie (482°C) generată în timpul procesului. Se poate observa că spectrul probei 1 prezintă toate benzile specifice $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, dar și benzi adiționale atribuite $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, în concordanță cu datele din literatură [174 – 176].

Banda largă situată între $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrației de întindere $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ în coordinare tetraedică și octaedrică [174, 177, 178]. Prezența $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ în proba 1 este susținută și de banda largă situată la 3452 cm^{-1} , care este mult mai intensă decât în cazul $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Această bandă rezultă din suprapunerea benzilor de vibrație ale grupărilor OH izolate, ale legăturilor grupărilor hidroxil și moleculelor de apă adsorbite [174 – 176]. Banda localizată la $1633,7 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor de deformare a grupărilor OH din moleculele de apă [174, 175].

În cazul reacției (3.2), utilizând glicina ca și combustibil, temperatura maximă generată în timpul reacției de combustie este mai ridicată (941°C), astfel

încât, o parte din cantitatea de azotat de stronțiu este consumată în timpul reacției de combustie cu formare de SrCO_3 . Aceste rezultate sunt confirmate de spectrele FTIR ale probei 2, care prezintă benzi specifice atât pentru SrCO_3 cât și pentru $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Fig. 3.6). Spectrul FTIR al probei 2 nu prezintă banda situată la $1633,7 \text{ cm}^{-1}$, iar intensitatea benzii largi din domeniul $3300 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ scade, comparativ cu proba 1. Aceasta se datorează temperaturii mult mai ridicate generate în timpul procesului de combustie în cazul reacției (3.2) și este confirmată de asemenea de datele din literatură [178, 179]. Spectrul FTIR al probei 2 cuprinde de asemenea banda dintre $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ caracteristică vibrației de întindere Al – O – Al în coordinare tetraedrică și octaedrică.

Spre deosebire de spectrele FTIR ale probelor 1 și 2, spectrele FTIR ale probelor 3 și 4, obținute cu amestec de combustibili, sunt foarte asemănătoare și conțin doar benzi în domeniul $500 - 900 \text{ cm}^{-1}$, care sunt specifice SrAl_2O_4 .

Pornind de la datele termodinamice existente în literatură [180, 181], au fost calculate entalpiile standard de reacție, energiile libere standard Gibbs și temperaturile adiabatică pentru reacțiile (3.1) – (3.3), pe baza ecuațiilor (3.5-3.7):

$$\Delta_r H_{298}^o = \left(\sum_i n_i \Delta_f H_{298i}^o \right)_{\text{produsi}} - \left(\sum_i n_i \Delta_f H_{298i}^o \right)_{\text{reactanți}} \quad (3.5)$$

$$\Delta_r G_{298}^o = \left(\sum_i n_i \Delta_f G_{298i}^o \right)_{\text{produsi}} - \left(\sum_i n_i \Delta_f G_{298i}^o \right)_{\text{reactanți}} \quad (3.6)$$

$$\Delta_r H_{298}^o = \int_{298}^{T_{ad}} \sum_{\text{produsi}} (n_i C_{p,i}) dT \quad (3.7)$$

unde $\Delta_f H_{298i}^o$ reprezintă entalpia standard de formare a compusului "i", $\Delta_f G_{298i}^o$ reprezintă energia liberă standard Gibbs de formare a compusului "i" iar $C_{p,i}$ reprezintă capacitatea calorică molară la presiune constantă a compusului "i".

În figura 3.7 este prezentată entalpia standard de reacție și energia liberă standard Gibbs pentru reacțiile (3.1) – (3.3).

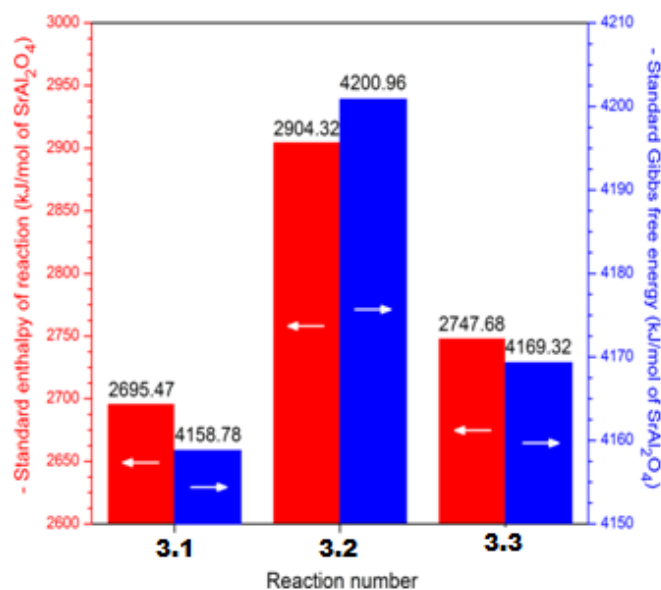


Figura 3.7. Entalpia standard de reacție și energia liberă standard Gibbs pentru reacțiile (3.1) – (3.3).

Valorile negative ale entalpiei standard de reacție sugerează că, din punct de vedere termodinamic, toate cele trei reacții sunt puternic exoterme. Se observă că reacția (3.2) este cea mai exotermă apoi reacția (3.3), iar cea mai slab exotermă este reacția (3.1). Valorile semnificativ negative ale energiei libere standard Gibbs indică caracterul spontan al celor trei reacții care sunt favorizate termodinamic.

În figura 3.8 sunt prezentate temperaturile adiabatice (calculate) și temperaturile maxime măsurate pentru reacțiile (3.1) – (3.3).

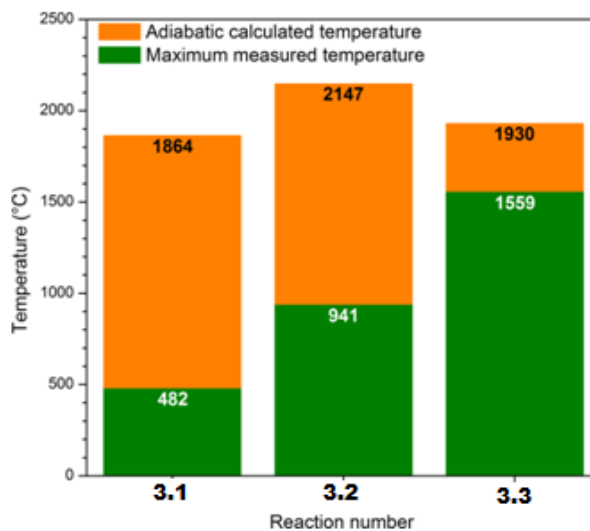


Figura 3.8. Temperatura adiabetică și temperatura maximă măsurată pentru reacțiile (3.1) – (3.3).

Temperatura adiabatică calculată (temperatura maximă antinsă în condiții adiabactice, fără pierderi de energie) indică faptul că reacția (3.2), cu glicină, generează cea mai ridicată temperatură adiabatică (2147°C), în timp ce reacția (3.1), cu uree, generează cea mai scăzută temperatură adiabatică (1864°C). Din punct de vedere termodinamic glicina, reacția (3.2), declanșează cea mai exotermă reacție de combustie, având cele mai negative valori pentru energia liberă standard Gibbs și cea mai ridicată temperatură adiabatică. În acest context ne putem aștepta ca formarea SrAl_2O_4 să aibă loc mai ușor în cazul utilizării glicinei ca și combustibil. Dar totuși, temperatura maximă măsurată (941°C) în timpul reacției de combustie (3.2) a fost mult mai scăzută decât temperatura adiabatică calculată și, de asemenea, insuficient de ridicată pentru a asigura formarea SrAl_2O_4 , așa cum confirmă difractograma RX (Fig. 3.3). Această diferență majoră de 1206°C dintre temperatura adiabatică calculată și temperatura maximă măsurată nu poate fi atribuită numai pierderilor de căldură din timpul reacției. O explicație mult mai plauzibilă este reacția de combustie incompletă, la fel ca în cazul reacției (3.1), care este susținută și de analiza prin difracție RX (Fig. 3.3), și de investigațiile FTIR (Fig. 3.6) efectuate pe probele obținute.

Pe de altă parte, cu toate că temperatura adiabatică a reacției (3.3), cazul amestecului de combustibili, este mult mai scăzută decât în cazul reacției (3.2), temperatura maximă măsurată (1559°C) în timpul reacției (3.3) este semnificativ mai ridicată comparativ cu temperatura maximă măsurată în timpul reacției (3.2). În plus, diferența dintre temperatura adiabatică (1930°C) și temperatura maximă măsurată (1559°C) pentru reacția (3.3) este mult mai scăzută (371°C), ceea ce sugerează că amestecul de combustibili, uree și glicină, contribuie la maximizarea temperaturii de combustie, ceea ce conduce la formarea SrAl_2O_4 .

Pe de altă parte, prin analizarea reacțiilor (3.1) – (3.3) din punct de vedere termodinamic, comparativ cu evoluția reacțiilor de combustie pentru fiecare caz, se poate observa că formarea SrAl_2O_4 este mai puțin influențată de factorii termodinamici. Acest comportament sugerează că factorii cinetici precum: suprapunerea intervalelor de temperatură ale descompunerii azotaților metalici și ale combustibililor și compatibilitatea azotat metalic/combustibil sunt principalii responsabili pentru formarea fazei dorite.

Diferiți autori susțin faptul că descompunerea materiilor prime (azotați metalici și combustibili) pentru a forma gaze inflamabile (NO_x , NH_3 , CO etc.) este una dintre principalele etape care apar în timpul reacției de combustie [182-184].

În plus inițierea reacțiilor de combustie pentru raport stoechiometric azotat metalic-uree, poate fi foarte diferită, depinzând de stabilitatea termică a fiecărui azotat metalic. De exemplu, Patil și colaboratorii [183] au raportat faptul că amestecul stoechiometric $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și uree, arde cu flacără incandescentă și conduce la obținerea $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pur. Pe de altă parte, Granados-Correa și Bonficio-Martinez [184] au demonstrat faptul că obținerea oxidului de stronțiu SrO prin metoda combustiei are nevoie de temperaturi de inițiere de 1000°C. Un amestec stoechiometric de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și glicină conduce la o reacție de combustie mocnită, pe când $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ în amestec cu glicina conduce la o explozie violentă [182].

Abilitatea acestor sisteme azotat metalic/combustibil de a genera concentrații critice de gaze cu potențial combustibil, care ulterior conduc la aprindere, explică de ce ureea este un combustibil mai potrivit pentru $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, în timp ce glicina este un combustibil mai bun pentru $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ [182, 183]. În același timp concentrația critică de gaze cu potențial combustibil este mai ușor realizată când temperaturile de descompunere ale azotaților metalici și ale combustibililor se suprapun [64, 182].

Prin urmare, ținând cont de faptul că $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ și $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ reacționează foarte diferit cu ureea și glicina, calea rațională pentru obținerea SrAl_2O_4 prin metoda combustiei nu este folosirea unui singur combustibil, ci a unui amestec de combustibili, oferindu-i fiecărui azotat metalic cantitatea stoechiometrică necesară din cel mai adecvat combustibil: uree pentru $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, respectiv glicină pentru $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Cu toate că mantaua de încălzire a fost setată la 450°C pentru toate reacțiile, comportamentul probelor a fost destul de diferit, așa cum a fost deja descris.

În cazul probei 1 (cu uree), densitatea critică a gazelor cu potențial combustibil nu poate fi atinsă, cel mai probabil datorită faptului că temperatura de descompunere a $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (645°C) este mult mai ridicată decât temperatura mantalei de încălzire (450°C), în timp ce temperatura de descompunere a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (135°C) și a ureei (133°C) sunt mult mai scăzute [180]. Practic, în acest caz $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ se comportă ca un material inert, așa cum este arătat în urma difracției RX, spectrometriei FTIR și a analizei termice.

În cazul probei 2 (cu glicină), a putut fi observată o reacție de combustie mocnită, având o temperatură maximă de combustie de 941°C. Influența pozitivă a glicinei poate fi datorată temperaturii de descompunere a acesteia (262°C), mai ridicată decât temperatura de descompunere a ureei (133°C), prevenind astfel epuizarea combustibilului [180]. În plus se poate considera faptul că glicina conduce la o complexare mai bună a cationilor metalici.

Utilizarea amestecului de combustibili, uree și glicină (probele 3 și 4), a avut un efect remarcabil declanșând inițierea reacției de combustie care a avut o temperatură maximă de 1559°C. Prezența simultană a ureei și a glicinei poate însemna o rută mai rapidă de obținere a densității critice de gaze cu potențial combustibil. Acesta este în concordanță cu mecanismul sugerat de Tanaka și colaboratorii [64] care a raportat că ureea și azotatul de aluminiu s-ar putea aprinde primele, conducând astfel la o creștere a temperaturii, care conduce la inițierea reacției de combustie dintre glicină și azotatul de stronțiu și astfel, la formarea aluminatului de stronțiu.

Metoda combustiei utilizată prezintă avantaje semnificative comparativ cu rezultatele prezentate în literatură; pe lângă temperaturile scăzute necesare sintezei, timpul scurt necesar obținerii SrAl_2O_4 conduce la scăderea considerabilă a costurilor operaționale. Astfel temperaturile necesare obținerii SrAl_2O_4 raportate în literatură în cazul utilizării reacției în stare solidă sunt cuprinse între 900-1300°C [58, 185, 186], semnificativ mai ridicate comparativ cu sinteza prin combustie (cu folosirea amestecului de combustibili) utilizată în cadrul acestor cercetări (450°C). De asemenea, în cazul utilizării metodei co-precipitării propusă de Bandy și colaboratorii [187], temperatura necesară obținerii SrAl_2O_4 a fost de 800°C, iar timpul necesar a fost 12 h (mult mai ridicat decât timpul necesar obținerii prin metoda combustiei utilizată în cadrul tezei- 5 min).

3.2. Sinteza pigmentului luminescent

3.2.1. Sinteza SrAl_2O_4 dopat cu Eu și Dy prin metoda combustiei

Ținând cont de rezultatele prezentate în capitolul anterior, probele au fost preparate folosind amestec de combustibili, uree și glicină. De asemenea s-a folosit un exces de uree (150% masă) față de cantitatea calculată stoechiometric, atmosfera reducătoare și temperatura ridicată din timpul combustiei favorizând

deplasarea echilibrului $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$ spre dreapta, în acord cu nevoile obținerii unui luminifer performant. Conform rezultatelor raportate în literatură [25, 188], cele mai bune rezultate cu privire la intensitatea și durata emisiei se obțin în cazul utilizării unui raport Eu: Dy de 1:1.

Pentru prepararea pulberilor au fost folosite următoarele materii prime: azotat de stronțiu - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Fluka), azotat de aluminiu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), uree $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Merk), glicină - $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Fluka), azotat de europiu - $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma - Aldrich) și azotat de disprosiu $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma - Aldrich). Materiile prime au fost dozate pentru obținerea a 0.05 moli pigment luminescent, iar raportul molar dintre acestea a fost: 11,76 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 0,12 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$: 0,12 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$: 24 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: 20,24 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$: 90 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. După dozare, materiile prime au fost dizolvate în 30 mL apă distilată într-o capsulă de porțelan cu diametrul de 20 cm, care a fost așezată într-o manta încălzită la 450°C (Fig. 3.9 (a)). Prin creșterea temperaturii a avut loc evaporarea apei și creșterea vâscozității amestecului (Fig. 3.9 (b)). După câteva minute s-a declanșat reacția de combustie cu apariția unei zone incandescente vizibile (Fig. 3.9 (c)), care s-a propagat în amestec (Fig. 3.9. (d)), transformând materiile prime în produși de reacție. La sfârșitul reacției de combustie s-a obținut un material fragil, de culoare albă, denumit în continuare proba L2 (Fig. 3.9 (e)).

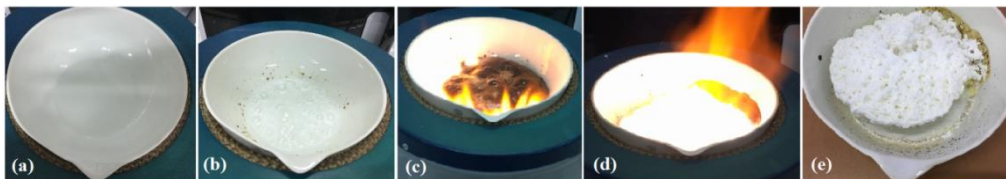


Figura 3.9. Imaginile fotografice din timpul procesului de combustie: soluția obținută în urma dizolvării materiilor prime (a), evaporarea apei și creșterea vâscozității amestecului (b), inițierea reacției de combustie (c), reacția de combustie (d), produsul de reacție rezultat (e).

Pulberea astfel obținută a fost măcinată într-o moară cu bile folosind acetonă și un raport pigment:bile de măcinare:acetonă de 1:2:1.5. Timpul de măcinare a fost 15 minute. După măcinare, acetona a fost evaporată iar pulberea obținută a fost dezaglomerată manual.

3.2.2. Caracterizarea probelor

Spectrele de excitație și emisie pentru proba obținută au fost înregistrate folosind un spectrometru - FLS980, Edinburgh Instruments, cu lampă de xenon CW - 450 W și detector - fotomultiplicator, Hamamatsu. Spectrul de excitație a fost înregistrat în domeniul 240 - 500 nm, iar spectrul de emisie a fost înregistrat în domeniul 400 - 650 nm, cu un pas de 0.5 nm. Cinetica emisiei a fost determinată în urma pompării cu $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm, timp de 5 minute. Fitarea exponențială a curbelor obținute a fost efectuată conform ecuației (3.8).

$$I = I_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + I_3 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (3.8)$$

3.2.3. Rezultate și discuții

În figura 3.10 este prezentat spectrul de difracție RX al luminoforului L2.

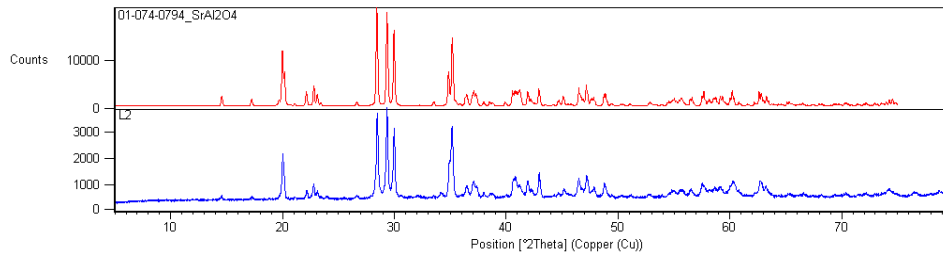


Figura 3.10. Spectrul difracției cu raze X pentru luminoforul L2.

Așa cum se observă din figura 3.10 difracția RX confirmă formarea SrAl_2O_4 ca fază cristalină unică.

În figura 3.11 este prezentat spectrul de excitație și spectrul de emisie pentru pigmentul luminescent obținut prin metoda combustiei (L2).

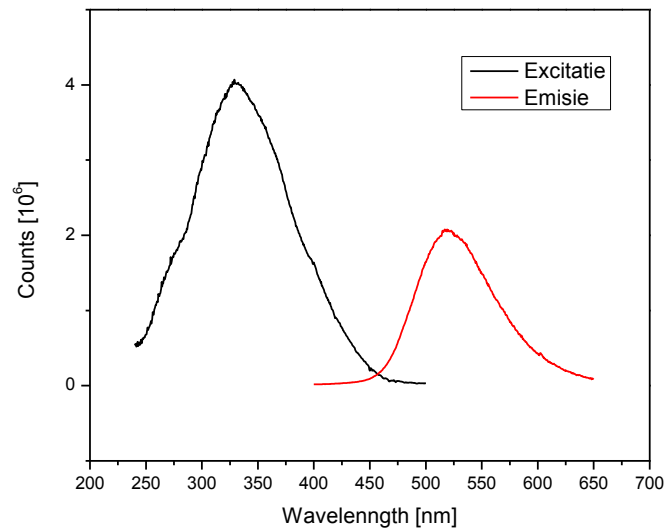


Figura 3.11. Spectrul de excitație și spectrul de emisie pentru pigmentul obținut prin metoda combustiei (L2).

Spectrul de excitație al pigmentului luminescent prezintă o bandă largă (300 – 375 nm), cu un maxim centrat la 331 nm, datorată tranziției electronice $4f^65d^1$ și $4f^7$ caracteristică Eu^{2+} [59]. Spectrul de emisie, efectuat pentru o excitație la lungimea de undă de 331 nm, prezintă un maxim la 518.5 nm, caracteristic $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, conform datelor raportate în literatură, în concordanță cu luminescența verde a pigmentului [14 – 20].

În figura 3.12 este prezentată cinetica emisieii pigmentului L2, iar în figura 3.13 sunt prezentate măsurătorile duratei de emisie.

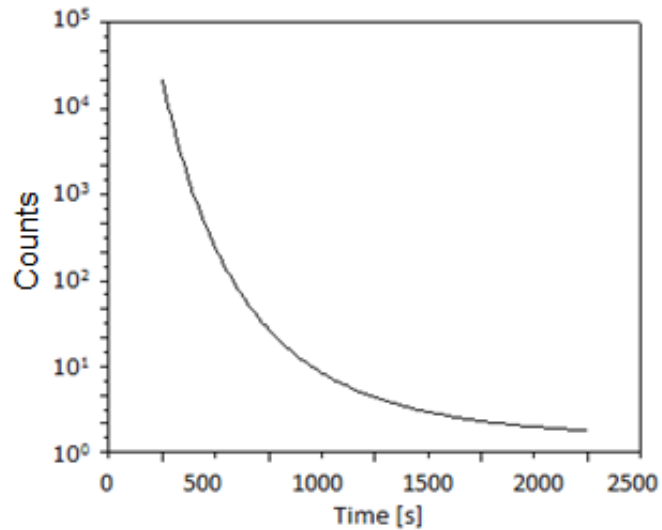


Figura 3.12. Cinetica emisiei pigmentului L2.

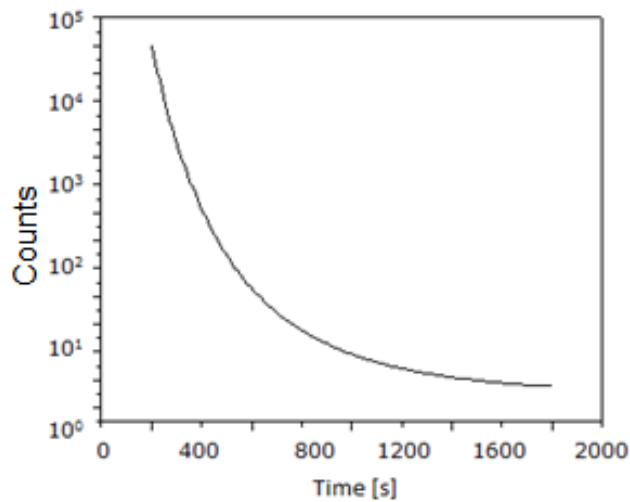


Figura 3.13. Determinarea duratei de emisie pentru pigmentul L2.

Așa cum se observă din figurile 3.12 și 3.13 durata emisiei pentru pigmentul luminescent obținut este de 1800 s, emisia percepută de ochiul uman fiind de aproximativ 12 minute.

În figura 3.14 sunt prezentate imaginile fotografice ale pigmentului luminescent expus iradierii cu lumină UV cu $\lambda=365$ nm (Fig. 3.14 (a)) cu lumină UV cu $\lambda=254$ nm (Fig. 3.14 (b)) și după încetarea iradierii (Fig. 3.14. (c)).

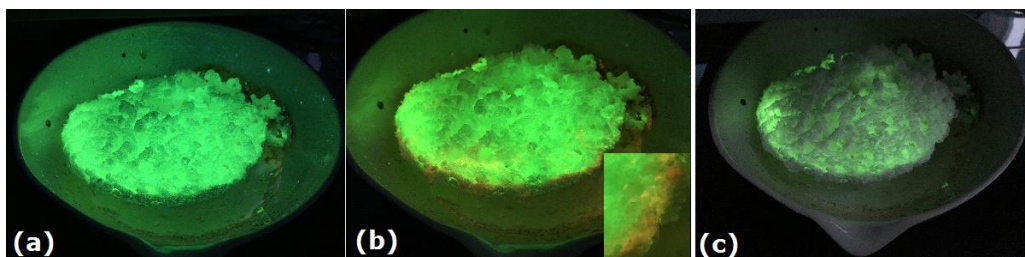


Figura 3.14. Imagini fotografice ale pigmentului expus iradierii cu lumină UV cu $\lambda=365$ nm (Fig. 3.14 (a)), cu lumină UV cu $\lambda=254$ nm (Fig. 3.14 (b)) și după încetarea iradierii (Fig. 3.14. (c)).

Din imaginile fotografice poate fi observată luminescența verde a pigmentului obținut (Fig. 3.14 (a) – (b)), luminescență ce persistă și după încetarea iradierii, timp de 12 minute (Fig. 3.14 (c)).

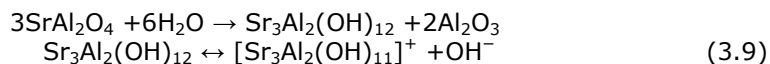
Metoda de sinteză utilizată prezintă avantaje majore din punct de vedere al reducerii costurilor operaționale, comparativ cu alte metode de sinteză menționate în literatură. Astfel, pentru sinteza SrAl_2O_4 dopat cu Eu și Dy prin metoda combustiei în cazul utilizării unui amestec de combustibili, temperatura necesară inițierii reacției a fost 450°C , iar timpul necesar obținerii fazei dorite a fost de câteva minute, în timp ce în cazul sintezei prin reacție în stare solidă, așa cum este raportat în datele de literatură, au fost necesare temperaturi cuprinse între $1000 - 1450^\circ\text{C}$ [13, 16, 189], în timp ce pentru sinteza SrAl_2O_4 : Eu, Dy prin metoda sol – gel a fost necesar un timp de peste 20 h [20].

Conform datelor din literatură SrAl_2O_4 : Eu, Dy a mai fost sintetizat prin metoda combustiei, dar prin utilizarea unui singur combustibil (uree sau glicină), utilizând o atmosferă reducătoare și tratamente termice suplimentare de $1000 - 1100^\circ\text{C}$ [12, 15, 190, 191]. Prin urmare, studiile efectuate au demonstrat avantajul utilizării unui amestec de combustibili pentru obținerea produsului dorit direct din reacția de combustie, fără tratamente termice suplimentare, într-un timp foarte scurt, ceea ce reduce considerabil costurile operaționale.

3.3. Obținerea de vopsele luminescente

Pigmentul luminescent obținut prin metoda combustiei a fost testat în scopul obținerii unei vopsele cu proprietăți luminescente cu utilizări pentru marcaje industriale și semnale de avertizare.

În cazul pigmentilor pe bază de SrAl_2O_4 , datorită reactivității față de apă, este necesară utilizarea unei rășini pe bază de solvenți organici (rășini epoxidice, poliuretanică, alchidice etc.) [192]. SrAl_2O_4 are o structură tridimensională în care rețeaua de tetraedri a $[\text{AlO}_4]$, formează canale în care sunt prezenți cationii Sr^{2+} care asigură electroneutralitatea rețelei cristaline. Datorită razei relativ mari a canalelor, în contact cu apa, aceasta poate intra cu ușurință determinând ruperea legăturilor Sr – O [193, 194]. Procesul de hidroliză este prezentat de ecuațiile (3.9) [193]:



Din aceste motive s-a ales o rășină epoxidică pentru testarea pigmentului L2 în vederea obținerii unei vopsele cu proprietăți luminescente, folosind o rețetă standard.

Materiile prime folosite pentru obținerea de vopsele luminescente sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Materii prime folosite pentru obținerea de vopsele luminescente

Nr. Crt.	Denumire materie prima	Cantitate [g]
1	Rășină epoxidică lichidă cu vâscozitate medie	68.50
2	Diluant reactiv pentru rășini epoxidice	8.50
3	Alcool benzilic	5.50
4	Aditiv siliconic pentru antispumare/dezaerare	0.75
5	Aditiv de etalare pe bază de poliacrilat	0.75
6	Aditiv reologic	1.00
7	Pigment luminescent	15.00
8	Poliamină modificată (aditiv de reticulare)	38.00

Materiile prime 1-6 au fost omogenizate cu ajutorul unui sinus – disolver la o viteză de 800 rpm timp de 10 min. Pigmentul luminescent a fost adăugat sub agitare, apoi viteza de dispersare a fost crescută la 1500 rpm și menținută timp de 15 min. Poliamina modificată a fost adăugată la final și omogenizată timp de 5 min la o viteză de 500 rpm.

Produsul obținut a fost aplicat cu o grosime de strat ud de 500 μm pentru a obține marcaje de semnalizare. După uscare a fost acoperit cu un lac epoxidic (Fig. 3.15).



Figura 3.15. Imagine fotografică a marcajului de siguranță obținut supus excitării cu lumină UV cu $\lambda=254 \text{ nm}$.

În figura 3.16 sunt prezentate imagini fotografice pentru alte aplicații ale vopselei luminescente obținute pe baza pigmentului sintetizat prin metoda combustiei.

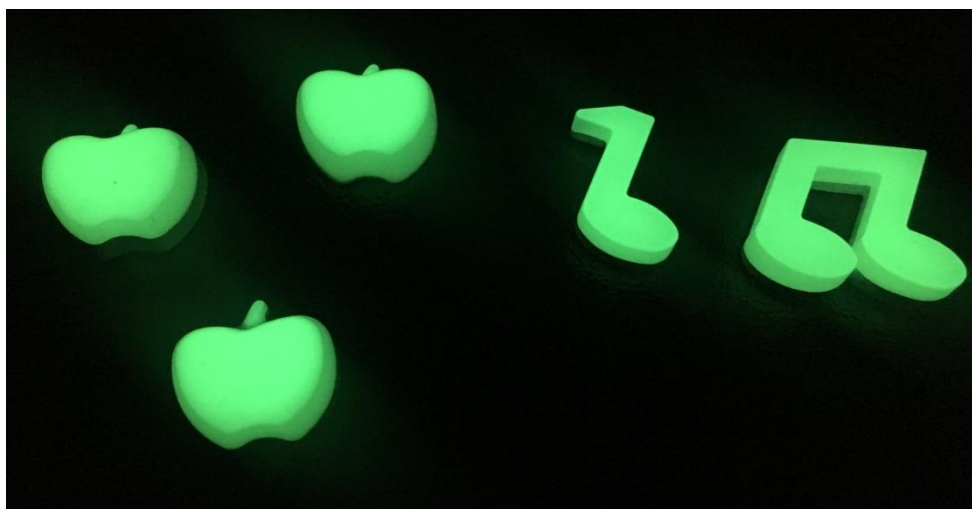


Figura 3.16. Imagine fotografică a altor aplicații ale vopselei obținute supuse excitării cu lumină UV cu $\lambda=254\text{ nm}$.

Așa cum se observă din imaginile 3.15 și 3.16 pigmentul obținut a fost testat cu succes în vederea obținerii de vopsele cu proprietăți luminescente, demonstrând astfel aplicabilitatea acestuia la scară industrială.

3.4. Concluzii

- ✓ În acest capitol a fost studiată obținerea SrAl_2O_4 prin metoda combustiei utilizând două abordări diferite: cea clasică, prin utilizarea unui singur combustibil (uree sau glicină) și o abordare nouă, originală care se bazează pe utilizarea unui amestec de combustibili (uree și glicină).
- ✓ S-a demonstrat că abordarea clasică, cu un singur combustibil (uree sau glicină) nu conduce la obținerea SrAl_2O_4 direct din procesul de combustie. Imaginile termice, au demonstrat că temperatura maximă măsurată este mult mai scăzută decât temperatura adiabatică calculată, fiind insuficientă pentru a asigura formarea SrAl_2O_4 , așa cum rezultă și din analizele prin difracție RX și spectrometrie FTIR.
- ✓ Abordarea originală a amestecului de combustibili (uree și glicină) a avut un efect remarcabil asupra temperaturii maxime măsurate care este mult mai apropiată de temperatura adiabatică calculată și suficient de ridicată pentru a asigura formarea directă a SrAl_2O_4 , fără tratamente termice ulterioare.
- ✓ Probele obținute prin utilizarea amestecului de combustibili conțin un amestec de $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ca fază principală și $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ca fază secundară.
- ✓ S-a demonstrat că adăugarea unei mici cantități de H_3BO_3 în soluția precursoră conduce la formarea $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ca fază unică, direct din reacția de combustie, fără tratamente termice ulterioare.
- ✓ Rezultatele obținute demonstrează importanța majoră a selecției combustibilului adecvat, prin luarea în considerare a abilității sistemelor azotat metalic-combustibil de a genera concentrația critică de gaze cu potențial combustibil, care ulterior conduce la aprindere și astfel la formarea compușilor doriți.
- ✓ S-a obținut un pigment luminescent pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu și Dy prin metoda combustiei, utilizând un amestec de combustibili (uree și glicină), fără

tratamente termice suplimentare. Pentru obținerea unei atmosfere reducătoare s-a utilizat un exces de uree. Din spectrul de excitație se observă un maxim la 331 nm și o emisie la 518.5 nm, confirmând culoarea verde a emisiei pigmentului obținut.

- ✓ Durata emisiei pigmentului L2 este 1800 s, în timp ce emisia vizibilă ochiului uman este de aproximativ 12 minute.
- ✓ Pigmentul obținut își păstrează proprietățile luminescente și după încetarea excitării cu lumină din domeniul UV.
- ✓ Pigmentul obținut prin metoda combustiei a fost utilizat cu succes pentru obținerea de vopsele cu proprietăți luminescente în scopul de a fi utilizate pentru marcaje industriale și semnale de avertizare, demonstrând posibilitatea utilizării acestuia în aplicații industriale.

4. Sinteza, caracterizarea și testarea unor nanocompozite oxid de fier/cărbune ca adsorbanti pentru eliminarea unor poluanți din soluții apoase

Obținerea unor materiale adsorbante cu capacitate de adsorbție ridicată, cu costuri scăzute, care să permită o separare ușoară a fazelor, cu capacitate de regenerare și reutilizare în multiple cicluri adsorbție-desorbție și cu posibilități de utilizare la scară industrială prezintă un interes deosebit și o preocupare permanentă. În acest context, nanocompozitele oxid de fier magnetic/cărbune asigură atât separarea ușoară a fazelor, cu ajutorul unui magnet, cât și o capacitate de adsorbție ridicată datorită prezenței carbonului.

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în sinteza unor nanocompozite magnetice folosind două metode neconvenționale diferite: metoda solvotermală, folosind diferiți agenți de precipitare (KOH sau dietilamină) precum și metoda combustiei. Pudrele magnetice obținute au fost testate în procesul de adsorbție a câte unui singur poluant (fenol, unii derivați ai fenolului, metil orange (colorant anionic), albastru de metil (colorant cationic)) precum și în adsorbția simultană în sistem binar (fenol și metil orange).

Comportamentul la încălzire al pudrelor sintetizate a fost studiat folosind un aparat Netzsch STA 449C în atmosferă de aer cu un debit de 20 mL min⁻¹. Curbele TG-DSC au fost înregistrate în intervalul 25 - 1000°C cu o viteză de încălzire de 10 K min⁻¹, folosind creuzete de alumina. Compoziția fazală a pudrelor a fost determinată prin difracție RX, folosind un difractometru Rigaku Ultima IV (radiație Cu_{Kα}).

Probele au fost analizate de asemenea prin spectroscopie Mössbauer. Spectrele Mössbauer au fost înregistrate pe un aparat Wissel în modul transmisie cu ⁵⁷Co difuzat, într-o matrice Rh cu sursă cu mișcare constant accelerată. Spectrometrul a fost calibrat cu ajutorul unei folii standard α-Fe. Adaptarea spectrelor a fost realizată cu programul NORMOS.

Spectrele FTIR s-au efectuat folosind un spectrometru Schimadzu Prestige-21 în domeniul 400 - 4000 cm⁻¹, lucrând în pastile de KBr și o rezoluție de 4 cm⁻¹.

Aria suprafeței specifice, S_{BET}, a fost măsurată prin tehnica BET (Brunauer, Emmet și Teller) prin adsorbție de azot folosind un aparat Micrometrics ASAP 2020. Distribuția porilor a fost calculată folosind metoda Barret - Joyner - Hellenda (BJH) din curbele de desorbție. Morfologia nanopudrelor a fost investigată prin microscopie electronică de baleaj (SEM), folosind un microscop FEI Quanta FEG 250 și prin microscopie electronică de transmisie (TEM) folosind un microscop FEI TECNAI TWIN XT TEM (200 kW, G₂). Comportamentul în câmp magnetic extern al nanocompozitelor obținute a fost studiat sub un câmp magnetic aplicat AC (50 Hz) de amplitudine până la 160 kA m⁻¹ cu ajutorul unei instalații de laborator [195].

Potențialul Zeta a fost măsurat prin electroforeză folosind un Zetametrul (Zetameter System 3.0+ model, made by Zetameter Company Inc., USA) pentru o suspensie de 1 g L⁻¹ probă în 10 mg L⁻¹ NaCl.

Stabilitatea nanocompozitelor magnetice de tipul Fe_xO_y/C a fost investigată prin măsurarea solubilității ionilor de fier la diferite valori ale pH-ului, în intervalul 2-12. În acest scop au fost dispersate în 25 mL apă distilată 0,0500 g Fe_xO_y, respectiv Fe_xO_y/2C și s-a ajustat pH-ul la valoarea dorită. Amestecul a fost agitat cu o viteză de 200 rpm timp de 4 h la 25°C, după care a fost separată pudra magnetică de

soluție cu ajutorul unui magnet. Valoarea finală a pH-ului a fost măsurată cu un pH-metru CRISON MultiMeter MM41 cu electrod de sticlă care a fost calibrat folosind mai multe soluții standard. Concentrația ionilor de fier solubilizati a fost determinată prin spectroscopie de absorbție atomică cu un instrument Varian SpectrAA 110.

4.1. Sinteza unor nanocompozite oxid de fier/cărbune prin metoda solvotermală utilizând ca agent de precipitare KOH. Studiul adsorbției singulare și simultane a fenolului și a colorantului metil orange din soluții apoase

4.1.1. Sinteza Fe_xO_y și a nanocompozitelor Fe_xO_y /cărbune prin metoda solvotermală folosind KOH ca agent de precipitare

Scopul acestui studiu a fost sinteza unor nanocompozite magnetice oxid de fier/cărbune activ cu suprafață specifică ridicată, în scopul de a fi folosit ca și adsorbant pentru poluanți periculoși. Singurii oxizi de fier magnetici sunt magnetita (Fe_3O_4) și maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$), ambii având structură spinelică. Magnetita se oxidează ușor, la temperatura camerei, la maghemită, care la randul ei se transformă în hematit la temperaturi ridicate [196]. Este foarte dificil de sintetizat și de stabilizat magnetită pură, în scopul de a fi folosită în aer, fără alte condiții speciale. În concordanță cu datele din literatură, prin încălzirea Fe_3O_4 în atmosferă oxidantă la temperaturi scăzute, se obține $\gamma-Fe_2O_3$, în timp ce prin încălzirea la temperaturi mai ridicate este obținut $\alpha-Fe_2O_3$ [197]. A fost raportat faptul că tranziția Fe_3O_4 la $\gamma-Fe_2O_3$ are loc la temperaturi în jur de $250^\circ C$ [198], în timp ce $\gamma-Fe_2O_3$ este transformat complet în $\alpha-Fe_2O_3$ la temperaturi de $600^\circ C$ [199].

În cadrul metodei solvotermale de sinteză a nanocompozitelor s-a utilizat 1,2-propandiol ca solvent, KOH ca precipitant și cărbune activ granulat cu aria suprafeței specifice $890\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Materiile prime folosite pentru sinteză sunt: clorură ferică, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Scharlau), 1,2 – propandiol (PD) (Merck), KOH (Sigma – Aldrich), cărbune activ granular (Utchim), etanol (Merck).

Compozițiile probelor sintetizate sunt prezentate în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Compozițiile probelor sintetizate

Simbol probă	Proba	V_{PD} [mL]	m ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) [g]	m (KOH) [g]	m cărbune [g]	Timp [h]	Temperatura [$^\circ C$]
MNP1	Fe_xO_y	60	8,1096	8,70	-	12	195
MNP2	Fe_xO_y/C	60	8,1096	8,70	0,48	12	195
MNP3	$Fe_xO_y/2C$	60	8,1096	8,70	0,96	12	195

Cantitatea necesară de clorură de fier a fost dizolvată în 30 mL de 1,2 – propandiol, urmată (în cazul nanocompozitelor) de adăugarea cantității corespunzătoare de cărbune activ; suspensia obținută a fost omogenizată folosind un agitator magnetic timp de 30 min, în scopul de a facilita adsorbția cationilor Fe^{3+} pe cărbunele activ. Cantitatea necesară de KOH (considerând un exces de 50%) a fost dizolvată separat în 30 mL 1,2–propandiol (la $50^\circ C$). Soluția obținută a fost adugată peste suspensia Fe^{3+} /cărbune activ/1,2 – propandiol cu formarea unui precipitat negru-marونیu. Acesta a fost lăsat sub agitare magnetică pentru alte 30

min. Precipitatul format a fost transferat într-o autoclavă din oțel inoxidabil căptușită cu teflon cu o capacitate de 75 mL. Autoclava a fost așezată într-un cuptor la temperatura de 195°C timp de 12 h, apoi a fost lăsată la răcit până la temperatura camerei.

Precipitatul a fost separat de faza lichidă prin filtrare. Produsul a fost spălat cu etanol și amestec 1:1 apă distilată – etanol de câteva ori pentru îndepărtarea resturilor organice și a ionilor Cl^- (detectați prin reacție cu ioni Ag^+). Precipitatul spălat a fost lăsat la uscat la temperatura camerei pentru o zi și apoi a fost măcinat, iar pudra obținută a fost caracterizată fără a fi supusă altor tratamente termice.

4.1.2. Experimente de adsorbție

Experimentele de adsorbție au fost efectuate la temperatura de 25°C, folosind o baie termostatăă cu agitare, cu o viteză de operare de 200 rpm. Concentrația inițială a fiecărui poluant, metil orange (MO) și fenol, a fost variată între 20 și 100 mg L^{-1} . Masa de adsorbant a variat de la 0,5 la 4 g L^{-1} iar valoarea pH-ului între 4 și 10.

Adsorbantul a fost separat din soluție cu ajutorul unui magnet. Concentrația fenolului și a MO a fost monitorizată folosind un spectrofotometru UV-Vis model UVmini-1240 SHIMADZU. Valorile absorbantei au fost măsurate la lungimea de undă a absorbantei maxime, și anume 646 nm pentru MO și 270 nm pentru fenol.

Cantitatea de poluant adsorbită, q_t (mg g^{-1}), a fost calculată în concordanță cu ecuația (2.1), iar eficiența de îndepărtare a poluantului, $R(\%)$, a fost calculată cu ecuația (2.2).

Criteriile statistice utilizate pentru analiza datelor experimentale au fost: coeficientul de corelare (R^2) (ec. 2.12) [200] și a testului Chi-pătrat (χ^2) (ec. 2.13) [201].

4.1.3. Rezultate și discuții

4.1.3.1. Caracterizarea probelor obținute

Spectroscopia FTIR reprezintă, un instrument excelent pentru identificarea diferiților oxizi de fier datorită faptului că fiecare prezintă benzi caracteristice diferite [202]. În concordanță cu datele din literatură, benzile de adsorbție caracteristice legăturilor Fe-O din Fe_3O_4 sunt localizate la 570 cm^{-1} și 375 cm^{-1} [203]. În cazul maghemitei există câteva benzi caracteristice localizate la 556 cm^{-1} , 638 cm^{-1} , 696 cm^{-1} [204], în timp ce hematita prezintă două benzi intense localizate la 590 cm^{-1} și 470 cm^{-1} [205]. Datorită acestor diferențe semnificative, tehnica FTIR a fost confirmată în literatură ca reprezentând un instrument excelent pentru diferențierea celor doi oxizi magnetici, Fe_3O_4 și $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [203].

În scopul de a evidenția natura fazei obținute și de a studia modificările în urma tratamentului termic, pudrele inițiale au fost calcinate în atmosferă de aer la 300°C, 500°C și 700°C și apoi caracterizate prin spectroscopie FTIR și difracție RX.

Figura 4.1. prezintă spectrele FTIR ale pudrelor MNP1 (a), MNP2 (b) și MNP3 (c), calcinate la diferite temperaturi.

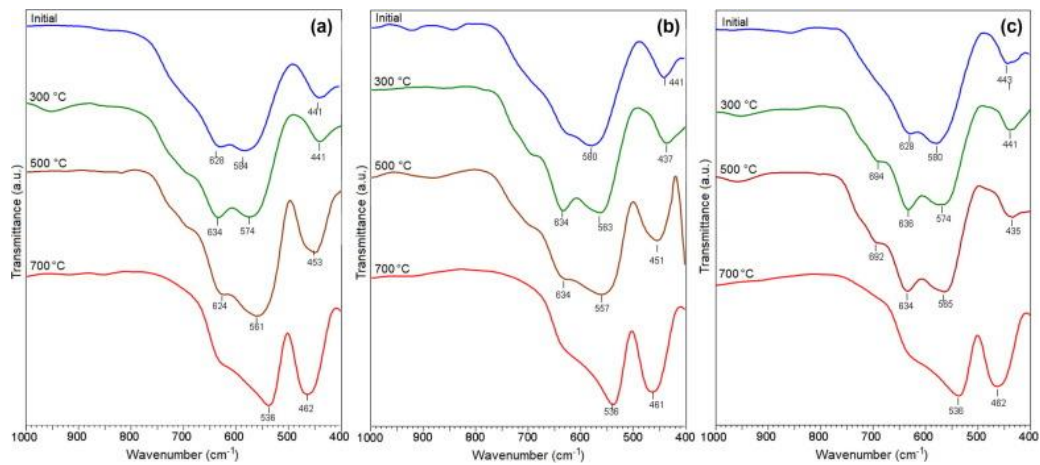


Figura. 4.1. Spectrele FTIR ale nanopudrelor magnetice: (a) MNP1, (b) MNP2 și (c) MNP3.

Evoluția spectrelor FTIR ale celor 3 pulberi este similară. Astfel, în cazul pudrelor sintetizate inițial, spectrele FTIR prezintă două benzi, localizate la 580 cm^{-1} și 440 cm^{-1} caracteristice magnetitei (Fe_3O_4) [204]. Umărul slab, localizat la 630 cm^{-1} poate fi datorat prezenței maghemitei ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) în cantități mici [206]. Această ipoteză este susținută și de apariția a două benzi suplimentare localizate la 630 cm^{-1} și 690 cm^{-1} în cazul pudrelor calcinate la 300°C , când magnetita este oxidată la maghemită, în concordanță cu datele din literatură [198]. În cazul pudrelor calcinate la 500°C , apar unele diferențe. Astfel, spectrele MNP1 și MNP2 prezintă două benzi clare la numerele de undă de 560 cm^{-1} și 450 cm^{-1} , caracteristice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), cu un umăr în jurul valorii de 634 cm^{-1} , darorât, cel mai probabil, prezenței unor urme de maghemită. Spectrul pudrei MNP3 calcinate la 500°C , este aproape identic cu cel al pudrei calcinate la 300°C , evidențiind că în acest caz tranziția maghemitei la hematit nu a avut loc încă, cel mai probabil datorită prezenței carbonului care stabilizează maghemita [151, 207, 208]. Spectrele FTIR ale celor 3 probe calcinate la 700°C sunt similare, prezentând benzile caracteristice hematitei.

Figura 4.2. prezintă difractogramele RX ale pudrelor MNP1 (a), MNP2 (b), MNP3 (c) calcinate la diferite temperaturi.

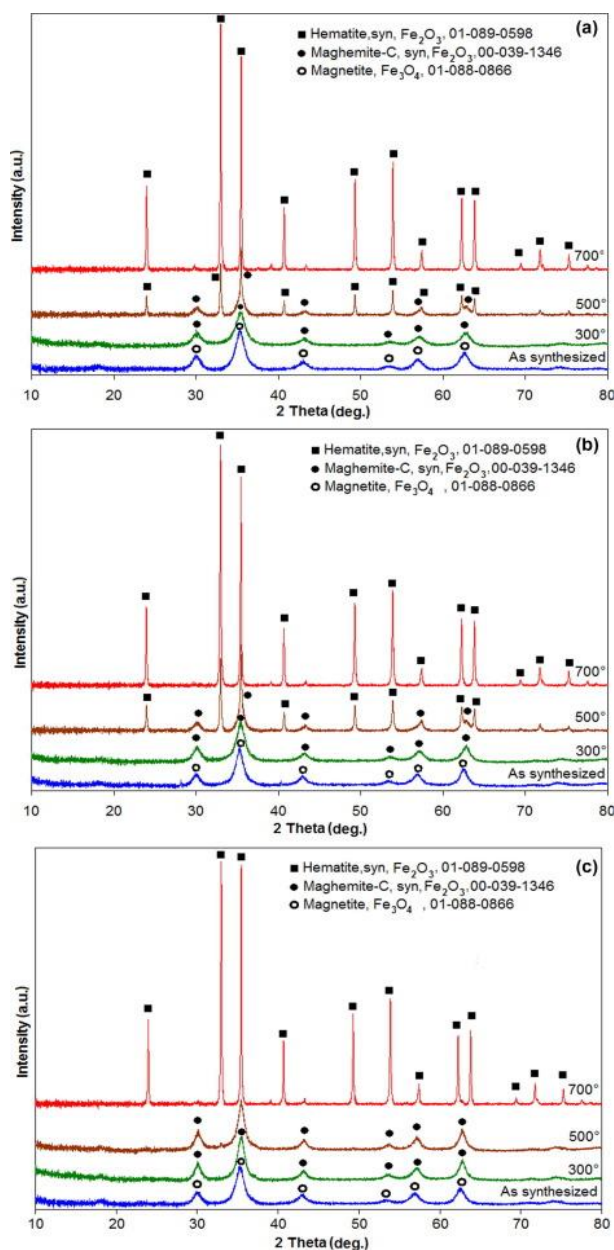


Figura 4.2. Difractogramele RX ale nanopulberilor magnetice: (a) MNP1, (b) MNP2 și (c) MNP3.

Evoluția fazelor cristaline cu temperatura de calcinare confirmă concluziile studiului FTIR. Astfel, în cazul pulberilor MNP1 (Fig. 4.2(a)) și MNP2 (Fig. 4.2 (b)), ambele difractograme ale pudrelor inițiale și a celor calcinate la 300°C, evidențiază prezența fazei spinelice, care poate fi magnetită, Fe_3O_4 (fișa PDF nr. 01-088-0866) sau maghemită, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fișa PDF nr. 00-039-1346). Este dificil de făcut o distincție între magnetită și maghemită, datorită faptului că ambele faze au maxime de

difracție caracteristică la valori apropiate ale unghiului 2θ . În concordanță cu datele din literatură, magnetita prezintă maxime de difracție la valori puțin mai scăzute decât maghemita; această diferență este baza unei noi metode de cuatificare a amestecului magnetită – maghemită folosind tehnica difracției cu raze X convențională [209]. Distanța interplanară corespunzătoare $2\theta=43.284^\circ$ este de asemenea folosită pentru diferențierea dintre difractogramale RX pentru maghemită ($d(400) = 2.0886 \text{ \AA}$, $2\theta=43.28^\circ$) și magnetită ($d(400) = 2.0993 \text{ \AA}$, $2\theta=40.052^\circ$) din cauza schimbării la valoarea 2θ [210]. În cazul nostru, distanța interplanară $d(400)$ pentru pudrele inițiale, sintetizate la 195°C a fost 2.0995 \AA pentru MNP1, 2.096 \AA pentru MNP2 și 2.096 \AA pentru MNP3, foarte apropiate de valorile caracteristice magnetitei. Cu creșterea temperaturii de calcinare la 300°C , valorile pentru $d(400)$ scad, devenind: 2.092 \AA pentru MNP1, 2.0875 \AA pentru MNP2 și 2.0883 \AA pentru MNP3, confirmând tranziția magnetitei la maghemită. Doar o ușoară modificare a maximumului de difracție la valori ridicate pentru 2θ a fost observată prin calcinare probei la 300°C . Este foarte probabil astfel, ca pudrele sintetizate inițial, să fie un amestec de magnetită și maghemită, așa cum este evidențiat de analiza FTIR [211].

Difractogramele pudrelor calcinate la 500°C arată unele diferențe între pudrele MNP1, MNP2 și MNP3, așa cum este evidențiat și în spectrele FTIR. În cazul pudrelor MNP1 și MNP2 sunt evidențiate două faze cristaline: o fază spinelică, cel mai probabil maghemită (fișa PDF nr. 00-039-1346) și o fază romboedrică, identificată ca hematit (fișa PDF nr. 01-089-0598). În cazul pudrei MNP3, faza spinelică, identificată ca maghemită, a fost singura fază cristalină din sistem, confirmând concluziile studiului FTIR. Toate pudrele calcinate la 700°C conțin $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ca singură fază cristalină în concordanță cu datele din literatură

Pudrele sintetizate au fost caracterizate prin analize termice în scopul de a evidenția prezența carbonului în compozitele sintetizate. Figura 4.3. prezintă analizele termice pentru pudrele MNP1, MNP2 și MNP3.

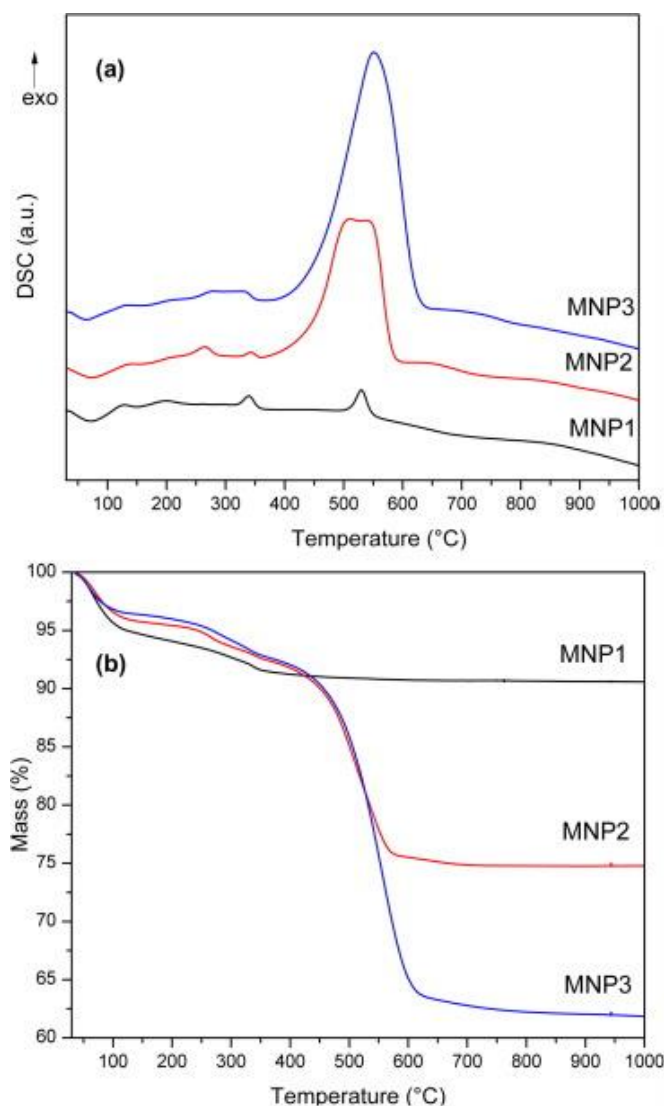


Figura 4.3. Curbele DSC (a) și TG (b) pentru probele sintetizate: MNP1, MNP2 și MNP3.

Aspectul curbelor DSC este similar pentru nanocompozitele MNP2 și MNP3, în timp ce pentru MNP1 (fără carbon) este diferit. Astfel, pulberea fără carbon (MNP1) prezintă pe curba DSC un efect endoterm înre 70 și 120°C însoțit de pierdere de masă pe curba TG, ce este atribuit evaporării apei și etanolului adsorbit pe suprafața particulelor. A doua pierdere de masă înregistrată pe curba TG, în intervalul 200-400°C poate fi datorată dehidroxilării grupărilor -OH reziduale [212] cu unele modificări structurale (cristalizare), luând în considerare efectul exoterm slab înregistrat pe curba DSC în jurul temperaturii de 330°C. În ciuda faptului că nu a fost înregistrată nicio pierdere de masă până la 1000°C, un efect exoterm clar a fost evidențiat pe curba DSC la 520°C, datorat tranziției $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, concomitent cu cristalizarea $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [213], așa cum este evidențiat și de difracția RX.

Curbele DSC și TG ale probelor MNP2 și MNP3 (cu carbon) sunt asemănătoare cu cele ale probei MNP1 până la 400°C. În intervalul 400-650°C, ambele probe prezintă un efect puternic exoterm, atribuit arderii carbonului și asociat cu o pierdere mare, dar diferită, de masă pe curba TG.

Acest efect exoterm larg pe curbele DSC se suprapune peste efectul exoterm datorat tranziției γ -Fe₂O₃ la α -Fe₂O₃, vizibil în cazul MNP2 (cu conținut mai scăzut de carbon). Pierderea de masă a pulberii MNP2 în această etapă este de 17% (calculată 17.142%) în comparație cu 29% (calculată 29.268%) pentru MNP3, în concordanță cu masa de cărbune activ adăugată în sinteză. În scopul de a confirma atribuirea pierderii de masă, din intervalul 400-650°C arderii carbonului, proba MNP3 a fost calcinată la 300°C și 500°C în aer timp de 2h și apoi supusă analizei termice. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 4.4.

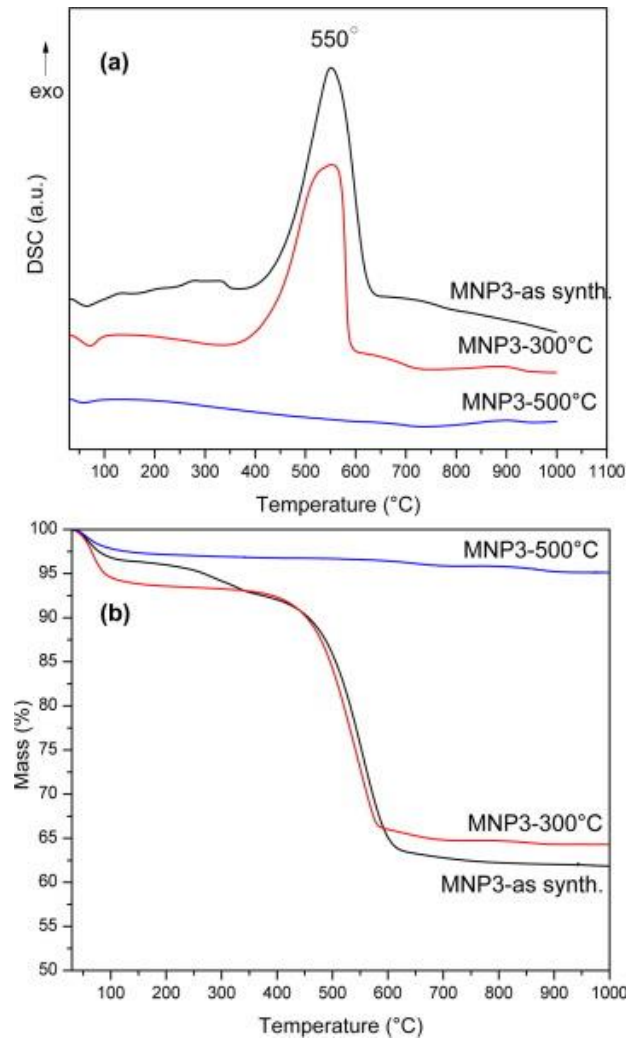


Figura 4.4. Curbele DSC și TG pentru proba MNP3, calcinată la 300°C și 500°C.

Proba MNP3 calcinată la 300°C prezintă un efect endoterm inițial, datorat eliminării umidității adsorbite, și apoi masa rămâne constantă până la 450°C, când are loc combustia cărbunelui din probă. Pierderea de masă corespunzătoare acestei etape este de 28%, foarte apropiată de cea a probei inițiale, și astfel conținutul de cărbune nu este afectat de tratamentul termic la 300°C. În cazul probei calcinate la 500°C, efectul exoterm de la 550°C este absent, iar pe curba TG nu mai apare pierdere de masă, ceea ce înseamnă că toată cantitate de cărbune a fost arsă în timpul tratamentului termic la această temperatură.

Pe baza studiilor FTIR, XRD și termoanalitice, se poate trage concluzia că pulberile sintetizate inițial conțin un amestec de magnetită și maghemită. Pentru a avea un adsorbant stabil cu proprietăți constante, s-a decis tratarea termică a probelor obținute, în scopul de a favoriza formarea maghemitei ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Pentru a nu afecta conținutul de cărbune din compozit și suprafața specifică a acestuia, pudrele au fost tratate la 100°C timp de 6h.

În figura 4.5 sunt prezentate imaginile SEM (Figura 4.5(a)-(c)) și TEM (Figura 4.5(d)-(f)) pentru nanopulberile obținute.

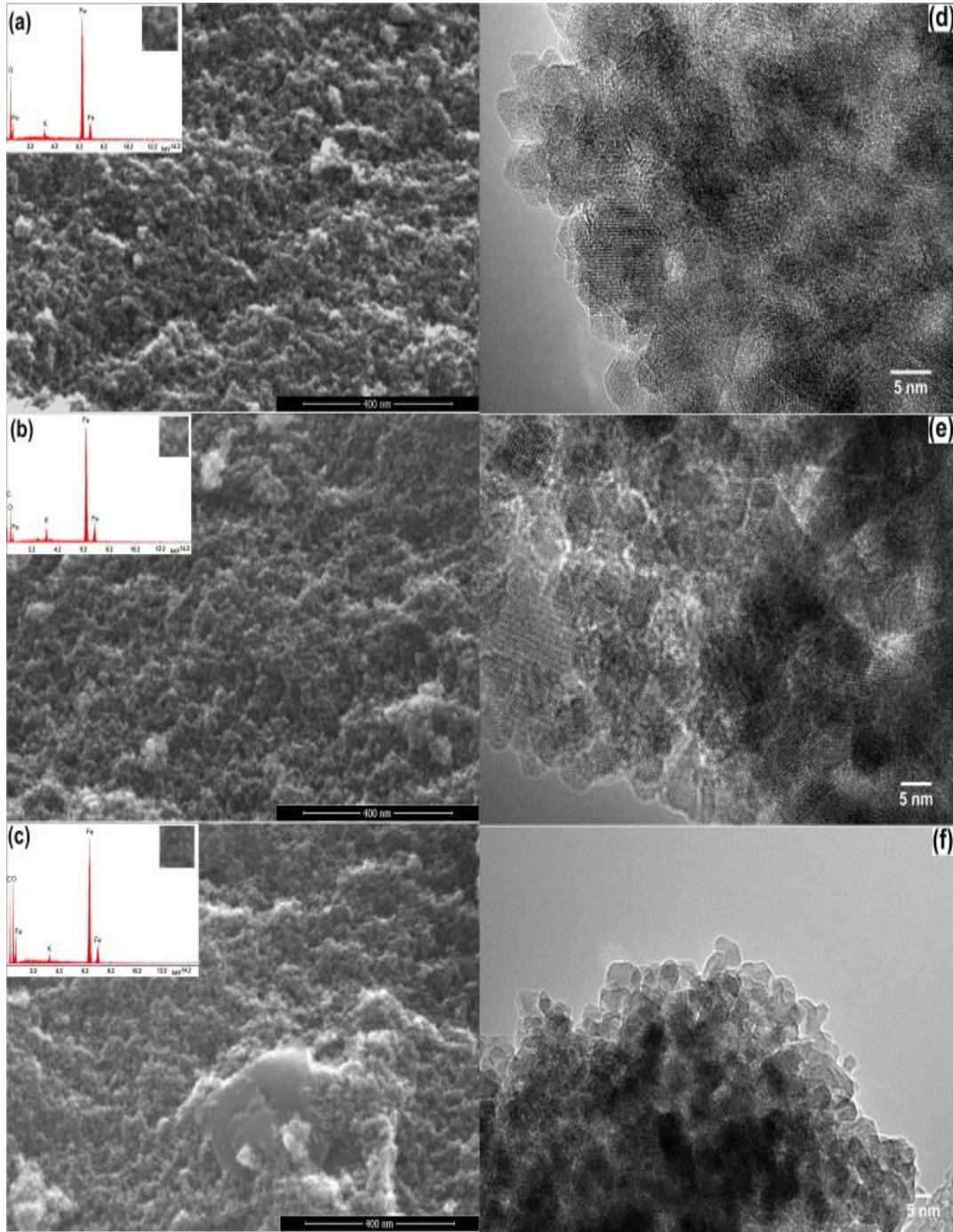


Figura 4.5. Imaginile SEM (a, b, c) și TEM (d, e, f) ale nanopudrelor MNP1 (a, d), MNP2 (b, e) și MNP3 (c, f).

Imaginile SEM ale pudrelor obținute (Fig. 4.5(a)-(c)) evidențiază natura fină a nanoparticulelor de maghemită formate. Toate pudrele prezintă nanoparticule cvasi-sferice, așa cum este evidențiat în imaginile TEM (Fig. 4.5(d)-(f)), cu diametrul între 5 și 10 nm. Spectrele EDX evidențiază creșterea conținutului de carbon de la MNP2 la MNP3 și de asemenea prezența potasiului rezidual, rezultat din precipitare, pentru toate probele.

Figura 4.6 prezintă izotermele de adsorbție – desorbție ale N₂ (Fig. 4.6(a)) și distribuția dimensiunii porilor (Fig. 4.6(b)) pentru pulberile tratate termic la 100°C timp de 6 h. Toate probele prezintă izoterme de adsorbție – desorbție de tipul IV, caracteristice adsorbanților mezo-poroși (cu pori în intervalul 2 – 50 nm). Din figura 4.6(b) se observă că nanocompozitele MNP2 și MNP3 prezintă două tipuri de pori, cu diametrul de 13 nm și respectiv 9 nm, ceea ce evidențiază prezența carbonului în nanomateriale. Proba fără carbon (MNP1) prezintă o fracție mult mai scăzută de pori cu acest diametru.

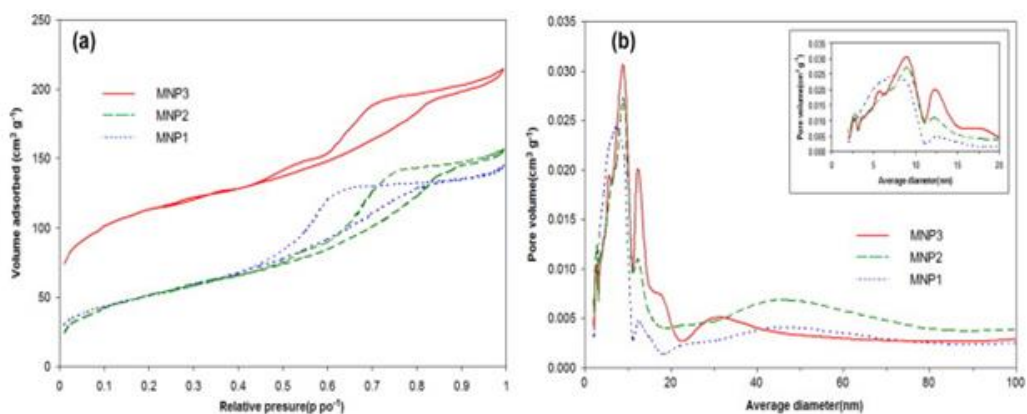


Figura 4.6. Izotermele de adsorbție – desorbție ale N₂ (a) și distribuția dimensiunii porilor (b) pentru pudrele: MNP1, MNP2 și MNP3.

Caracteristicile texturale ale pudrelor MNP1, MNP2 și MNP3 sunt prezentate în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Caracteristicile texturale ale probelor MNP1, MNP2 și MNP3

Proba	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{pori} (BJH) [cm ³ g ⁻¹]	S_{pori} (BJH) [m ² g ⁻¹]	D_{pori} (medie) [nm]
MNP1	184,9	0,237	197,6	4,794
MNP2	189,4	0,255	187,7	5,442
MNP3	394,1	0,251	202,4	4,965
Cărbune activ	889,9	0,199	179,0	4,442

Aria suprafeței specifice ale pulberilor sintetizate evidențiază efectul pozitiv al prezenței cărbunelui activ asupra acestor parametri; astfel creșterea cantității de cărbune activ conduce la creșterea suprafeței specifice a compozitelor.

Figura 4.7 prezintă curba de magnetizație a pudrei MNP3, cu cel mai ridicat conținut de cărbune, prin urmare cu cea mai scăzută magnetizație de saturație, datorată prezenței cărbunelui (nemagnetic).

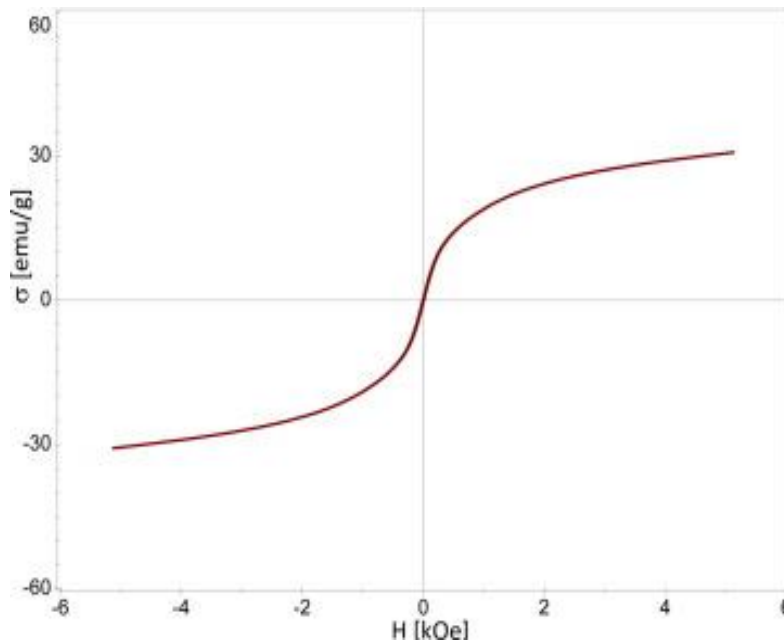


Figura 4.7. Curba de magnetizație a nanocompozitului MNP3.

Forma curbei de magnetizație evidențiază un comportament superparamagnetic, caracteristic particulelor magnetice cu dimensiuni mai mici decât dimensiunea critică. Valoarea magnetizației maxime pentru această pudră este 30 emu g^{-1} , astfel încât toate pudrele pot fi separate din soluție cu ajutorul unui magnet.

4.1.3.2. Studiul adsorbției

4.1.3.2.1. Efectul pH-ului soluției inițiale de poluant

Valoarea pH-ului inițial al soluției de poluant este unul dintre cei mai importanți factori în procesul de adsorbție.

Studiile au fost realizate în intervalul de pH: 3,6 – 10,5 unde adsorbantul a demonstrat o bună stabilitate. Stabilitatea probelor în soluții apoase la diferite valori ale pH-ului a fost verificată prin măsurarea concentrației ionilor de fier eliberați în soluție. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. Concentrația ionilor de fier eliberați în soluție în funcție de pH

pH	Concentrația ionilor de Fe (mg L^{-1})		
	MNP1	MNP2	MNP3
2	19,1	16,5	8,76
4	2,23	0,57	0,48
6	0,98	0,76	0,59
8	1,07	0,81	0,49
10	1,41	0,96	0,69
12	20,2	17,1	5,18

Din tabelul 4.3 se observă că în intervalul de pH între 4 și 10, solubilizarea ionilor de fier este practic neglijabilă. De asemenea poate fi observat faptul că solubilizarea ionilor de fier scade cu creșterea conținutului de cărbune. Aceste rezultate confirmă datele raportate în literatură [207, 208] referitoare la posibilitatea creșterii stabilității împotriva oxidării și a solubilizării prin prepararea de nanocompozite: particule magnetice/cărbune.

Figura 4.8 prezintă efectul valorii pH-ului asupra adsorbției MO și a fenolului pe nanopulberile magnetice MNP1, MNP2 și MNP3. Studiile au fost realizate pentru o concentrație inițială de poluant de 50 mg L^{-1} , cantitate de adsorbant 1 g L^{-1} , timp de echilibru 8h, în intervalul de pH: 3,6 – 10,5 pe care adsorbantul a demonstrat o bună stabilitate, conform datelor din tabelul 4.3.

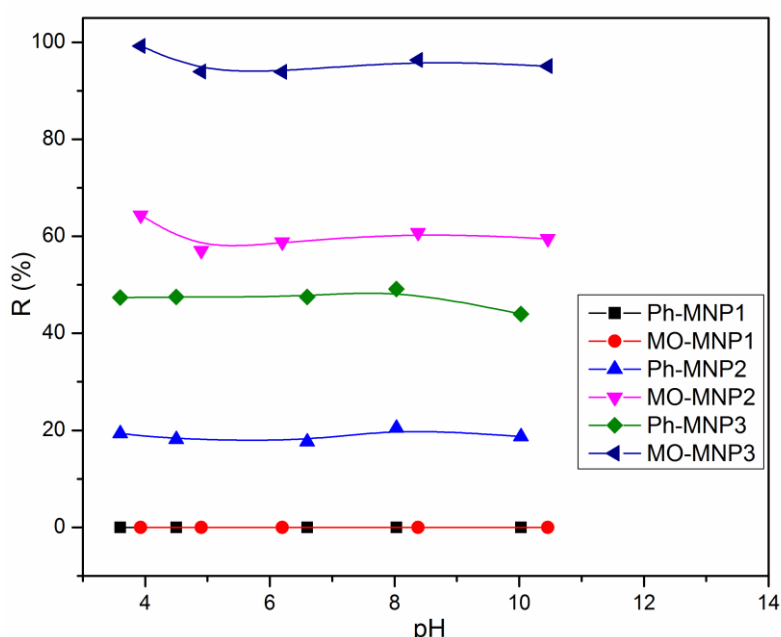


Figura 4.8. Efectul valorii pH-ului asupra adsorbției MO și a fenolului pe nanopulberile MNP1, MNP2 și MNP3.

Din figura 4.8 se observă că în timp ce nanopudra magnetică MNP1 (fără cărbune) nu prezintă capacitate de adsorbție nici pentru MO și nici pentru fenol, ambii adsorbânți, MNP2 și MNP3, demonstrează o eficiență de îndepărtare mai bună în cazul MO comparativ cu fenolul. Adsorbantul MNP3, cu conținut mai ridicat de cărbune, prezintă o capacitate de eliminare mai ridicată atât pentru MO cât și pentru fenol, comparativ cu adsorbantul MNP2, pe întreg intervalul de pH. Așa cum poate fi observat, pentru ambii adsorbânți (MNP2 și MNP3), eficiența îndepărtării MO este puțin mai ridicată la valori mai scăzute ale pH-ului decât la valori mai ridicate ale acestuia, indicând astfel că mecanismul adsorbției MO este influențat de valoarea pH-ului soluției. Este cunoscut faptul că MO, un colorant anionic, este încărcat negativ pe tot intervalul de pH. La valori scăzute ale pH-ului, mecanismul adsorbției MO este controlat de atracții electrostatice între suprafața adsorbantului încărcată pozitiv, ca rezultat al procesului de protonare, și molecule încărcate negativ de MO [214, 215]. Este important de observat eficiența ridicată de eliminare a MO și la

valori neutre ale pH-ului, ceea ce sugerează un alt mecanism implicând interacțiuni ne-electrostatice importante între electronii n delocalizați de pe suprafața adsorbantului și electronii liberi din nucleul aromatic al coloranților [216]. Rezultate asemănătoare referitoare la influența pH-ului asupra adsorbției MO au fost raportate de Chen și colaboratorii [215] și de Asuha și colaboratorii [214]. Așa cum se observă din figura 4.8, valoarea pH-ului nu are nicio influență asupra eficienței eliminării fenolului indicând faptul că în acest caz mecanismul nu este controlat de forțe electrostatice [217]. În concordanță cu aceste rezultate, studiile de adsorbție a MO și a fenolului vor fi efectuate la pH-ul natural al soluțiilor, și anume: pH = 4,8 pentru MO și respectiv pH = 4,5 pentru fenol.

Valorile potențialului zeta pentru cele trei nanopulberi, folosind soluție de 10 mg L⁻¹ NaCl sunt: -95 mV pentru MNP1, -72 mV pentru MNP2 și -56 mV pentru MNP3. Aceste valori negative arată faptul că suprafața particulelor este încărcată negativ. Încărcarea suprafeței scade cu conținutul de carbon, datorită acoperirii parțiale a suprafeței magnetitei de către carbon. Este clar, în concordanță cu datele din literatură [218, 219], faptul că s-a lucrat la valori ale pH – ului mai mari comparativ cu valoarea pH_{pzc} . Aceasta explică capacitatea de adsorbție nesemnificativă pentru pudrele γ -Fe₂O₃ neacoperite, ca rezultat al repulsiei electrostatice dintre MO și suprafața adsorbantului încărcată negativ. Astfel, rezultă faptul că responsabil pentru capacitatea de adsorbție a nanocompozitelor obținute este cărbunele (nanocompozite γ -Fe₂O₃/C).

4.1.3.2.2. Influența masei de adsorbant

Influența masei de adsorbant asupra eficienței eliminării MO și a fenolului este prezentată în figura 4.9.

S-a folosit o concentrație inițială de 100 mg L⁻¹ MO și respectiv fenol iar masa de adsorbant a fost variată între 0,5 și 4 g L⁻¹.

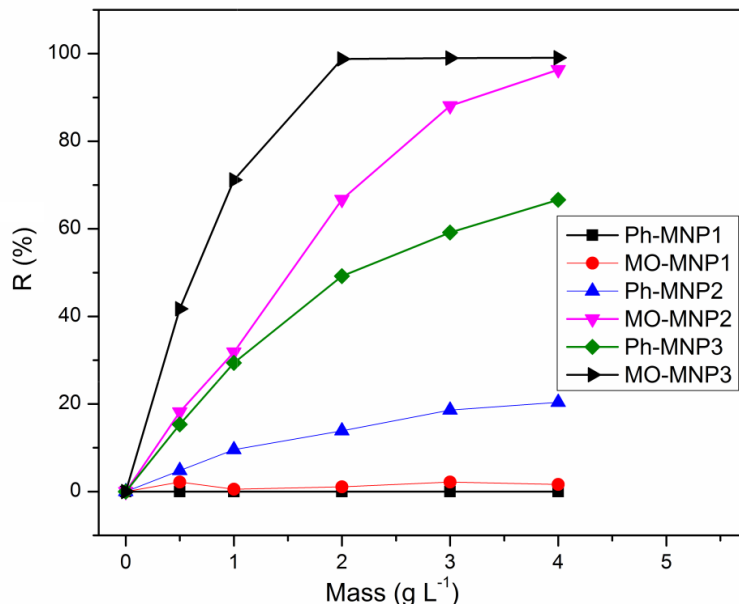


Figura 4.9. Efectul masei de adsorbant asupra eficienței adsorbției MO și a fenolului.

Din figura 4.9 se observă că pulberea MNP1 nu prezintă capacități de adsorbție nici pentru MO, nici pentru fenol, indiferent de cantitatea de adsorbant folosită; aceasta poate fi explicată pe baza lipsei centrelor active de pe suprafața γ -Fe₂O₃. Spre deosebire de pulberea MNP1, eficiența adsorbantilor MNP2 și MNP3 crește odată cu creșterea masei de adsorbant, atât în cazul adsorbției MO cât și a fenolului ceea ce poate fi explicat prin creșterea numărului centrelor active de pe suprafața adsorbantului. Nanocompozitul MNP3 prezintă o creștere bruscă a eficienței eliminării MO, de la 43.84% la 99.63% odată cu creșterea masei de adsorbant de la 0,5 g L⁻¹ până la 2 g L⁻¹; creșterea masei de adsorbant de la 2 g L⁻¹ la 4 g L⁻¹ are practic un efect nesemnificativ, eficiența eliminării MO crescând de la 99.63% la 99.90%. Adsorbantul MNP2 prezintă aproximativ aceeași capacitate de adsorbție (97%) comparativ cu MNP3 doar pentru o masă inițială de 4 g L⁻¹, ceea ce confirmă capacitatea mai scăzută de adsorbție a acestuia comparativ cu MNP3.

În cazul fenolului, ambii adsorbanti, MNP2 și MNP3, prezintă o creștere moderată a eficienței eliminării odată cu creșterea masei de adsorbant dar și în acest caz, capacitatea de adsorbție a nanocompozitului MNP3 este mai ridicată comparativ cu MNP2.

4.1.3.2.3. Influența concentrației inițiale

Figura 4.10 prezintă efectul diferitelor concentrații inițiale de MO și fenol asupra cantității adsorbite la echilibru pe nanopudrele MNP1, MNP2 și MNP3 (masa de adsorbant 1 g L⁻¹).

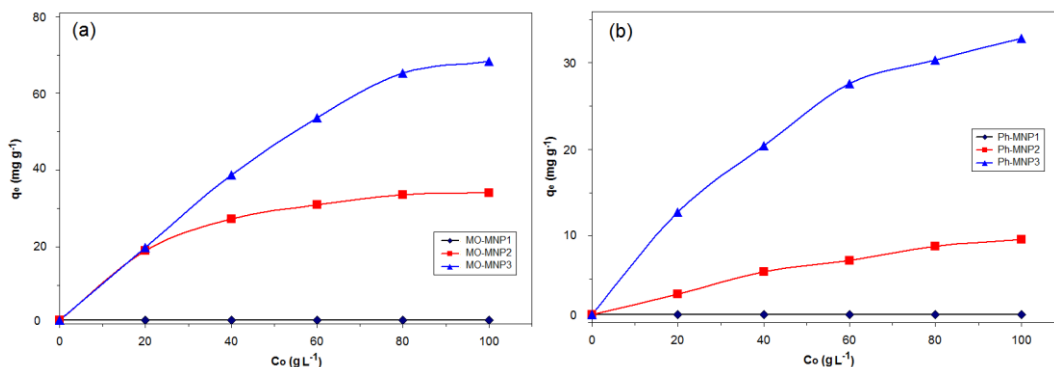


Figura 4.10. Efectul concentrației inițiale asupra adsorbției MO (a) și a fenolului (b) pe nanopulberile MNP1, MNP2 și MNP3.

Rezultatele prezentate în figura 4.10 confirmă că adsorbantul MNP1 nu prezintă capacități de adsorbție nici pentru MO, nici pentru fenol și nu a fost folosit pentru testele viitoare. Referitor la nanopulberile MNP2 și MNP3, rezultatele sunt în concordanță cu datele din literatură, prezentând o creștere a cantității adsorbite la echilibru cu creșterea concentrației inițiale de MO, respectiv de fenol.

Nanocompozitul MNP2 prezintă un comportament diferit în cazul adsorbției MO comparativ cu adsorbția fenolului. Cantitatea adsorbită la echilibru crește continuu pentru concentrații inițiale de MO în intervalul 0-40 mg L⁻¹, și rămâne practic constantă pentru concentrații mai mari de 40 mg L⁻¹; acest comportament se poate datora saturării suprafeței adsorbantului MNP2. În cazul fenolului, nanopulberea MNP2 prezintă o creștere continuă moderată, a cantității adsorbite la echilibru, pe întreg intervalul de concentrații inițiale.

Poate fi notat faptul că spre deosebire de MNP2, nanocompozitul MNP3 prezintă o creștere semnificativă a cantității adsorbite la echilibru pe întreg intervalul de concentrații inițiale, atât pentru MO cât și pentru fenol, în concordanță cu capacitatea de adsorbție mai ridicată a acestuia.

4.1.3.2.4. Influența timpului de contact

Timpul de contact dintre adsorbant și adsorbit este un parametru important în evaluarea performanței adsorbantului. Cu cât este mai scăzut timpul de contact în procesul de adsorbție, cu atât sunt mai scăzute costurile operaționale ce recomandă utilizarea adsorbantului pentru aplicații industriale. Ambele nanocompozite, MNP2 și MNP3, au fost testate cu privire la influența timpului de contact privind adsorbția MO și a fenolului. Nanopulbura MNP3, care a prezentat cea mai bună capacitate de adsorbție, a fost testată ca adsorbant atât pentru eliminarea unui singur poluant (MO sau fenol), cât și pentru adsorbția simultană a MO și a fenolului, în cazul utilizării amestecului binar.

Efectul timpului de contact asupra adsorbției MO, respectiv a fenolului folosind adsorbantul MNP2 este prezentată în figura 4.11(a). Figura 4.11(b) prezintă efectul timpului de contact asupra adsorbției unui singur poluant (MO sau fenol), respectiv asupra adsorbției simultane (MO și fenol) în cazul folosirii nanocompozitului MNP3 ca adsorbant; cantitatea de adsorbant folosită a fost 1 g L^{-1} .

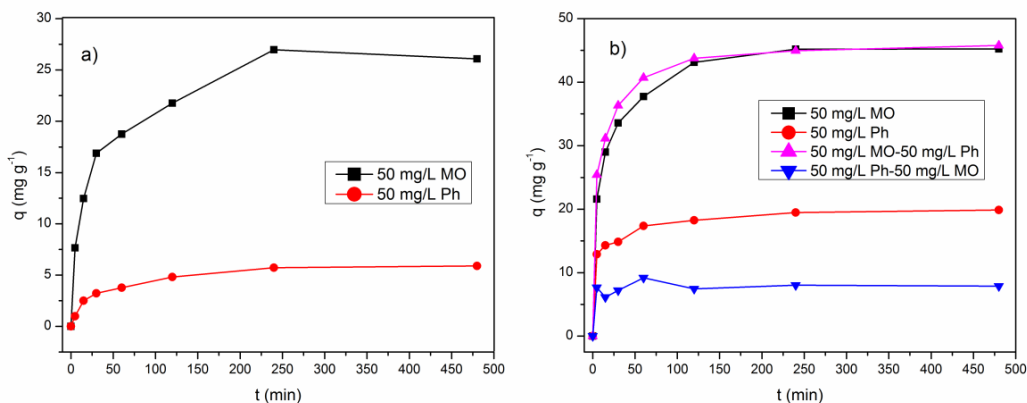


Figura 4.11. Efectul timpului de contact asupra adsorbției MO, respectiv a fenolului folosind adsorbantul MNP2 (a) și asupra adsorbției unui singur poluant (MO sau fenol), respectiv asupra adsorbției simultane pe adsorbantul MNP3 (b).

Din figura 4.11 este evidentă creșterea bruscă a cantității de MO și fenol adsorbite în primele 60 min ale procesului, pentru ambele nanopulberi, MNP2 și MNP3. Acest comportament poate fi atribuit numărului mare de centre active vacante pe suprafața adsorbantului în stadiul inițial al procesului; apoi, în apropierea atingerii echilibrului, centrele active disponibile pentru adsorbție devin mai puține și sunt mai dificil de ocupat datorită forțelor de repulsie dintre moleculele de solut de pe suprafața adsorbantului și cele din soluție [220].

Se poate observa că în cazul fenolului echilibrul este atins mai repede (între 60 – 100 min) comparativ cu MO (100 – 200 min) în cazul ambilor adsorbanti, MNP2 și MNP3. De asemenea, timpul de echilibru a fost același pentru eliminarea MO și a fenolului atât în sistem cu un singur component cât și în sistem binar.

4.1.3.2.5. Studii cinetice

Experimentele cinetice au fost efectuate atât pentru un singur poluant (MO sau fenol), cât și pentru amestecul de poluanți, folosind soluție de MO, fenol cât și amestecul lor cu o concentrație inițială de 50 mg L^{-1} pentru fiecare poluant. În cazul nanocompozitului MNP2, studiul cinetic al procesului de adsorbție a fost efectuat folosind un singur poluant (MO sau fenol) în timp ce în cazul nanocompozitului MNP3, studiul cinetic a fost efectuat atât în cazul unui singur poluant (MO sau fenol) cât și al amestecului de poluanți (MO și fenol).

Datele cinetice au fost prelucrate folosind forma liniarizată a ecuației de pseudo-ordinul doi Ho și McKay (ec 2.4) [95, 98, 99].

Figura 4.12 prezintă reprezentările grafice ale formelor liniarizate ale ecuațiilor de pseudo-ordinul doi (ec. 2.4) pentru adsorbția MO și a fenolului pe MNP2 în cazul folosirii unui singur poluant (MO sau fenol) (Fig. 4.12 (a)) și pentru adsorbția MO și a fenolului în sistem cu un singur poluant și binar pe adsorbantul MNP3 (Fig. 4.12(b)). Cantitatea de adsorbant folosită a fost 1 g L^{-1} .

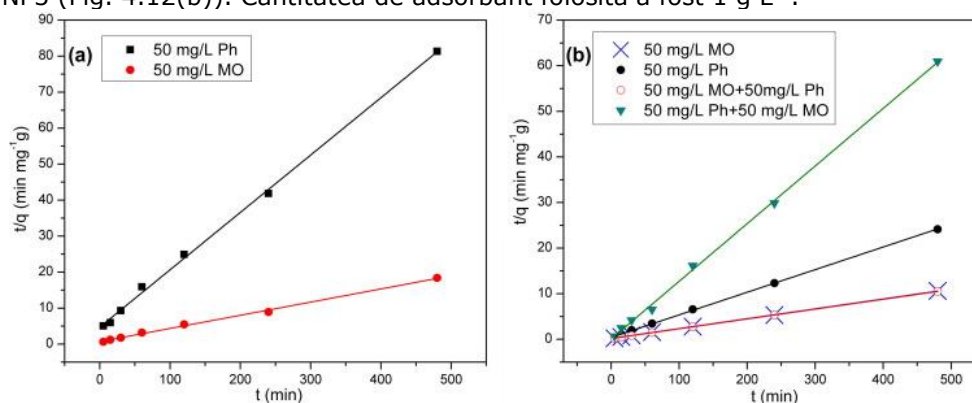


Figura 4.12. Reprezentările $t/q = f(t)$ pentru adsorbția MO și a fenolului în sistem cu un singur poluant pe adsorbantul MNP2 (a) și adsorbția MO și a fenolului în sistem cu un singur poluant și binar pe adsorbantul MNP3 (b).

Parametri cinetici obținuți în urma prelucrării datelor experimentale sunt prezentați în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4. Parametri cinetici pentru modelul de pseudo-ordin doi pentru adsorbția MO și a fenolului pe nanopulberile MNP2 și MNP3

Adsorbant	Sistem	Poluant	C_0 [mg L^{-1}]	k_2 [$\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$]	q_e [mg g^{-1}]		R^2
					Calculat	Experimental	
MNP2	Singur	MO	50	0.0019 ± 0.0005	27.3 ± 0.7	26.1 ± 1.0	0.99654
		Fenol	50	0.0054 ± 0.0007	6.28 ± 0.12	5.6 ± 0.35	0.99825
MNP3	Singur	MO	50	0.0024 ± 0.0004	46.2 ± 0.4	45.2 ± 2.2	0.99966
		Fenol	50	0.0061 ± 0.0012	20.2 ± 0.2	19.8 ± 0.9	0.99958
	Binar	MO-Fenol	50-50	0.0031 ± 0.0003	46.4 ± 0.2	45.8 ± 2.3	0.99991
		Fenol-MO	50-50	0.170 ± 0.041	7.9 ± 1.1	7.87 ± 0.51	0.99883

Dependența liniară a funcției $t/q=f(t)$ (Fig. 4.12), valorile ridicate ale coeficientului de corelare R^2 și valorile experimentale ale q_e foarte apropiate de cele calculate (tabelul 4.4) indică faptul că procesul adsorbției MO și a fenolului, în ambele sisteme, și pe ambii adsorbantți este descris de modelul de pseudo – ordinul doi.

Se poate observa că viteza adsorbției fenolului este mai ridicată decât pentru MO, pentru ambii adsorbantți, MNP2 și MNP3, în cazul folosirii unui singur poluant, în concordanță cu timpul scurt necesar pentru atigerea echilibrului (figura 4.11). Această comportare poate fi atribuită masei moleculare mai ridicate a MO comparativ cu cea a fenolului, care afectează mecanismul transferului de masă din timpul procesului de adsorbție [221]. Valoarea constantei de viteză a procesului de adsorbție a MO și a fenolului în sistem bicomponent este mai ridicată decât în cazul folosirii unui singur poluant (MO sau fenol), folosind adsorbantul MNP3. Acesta poate fi datorată efectului sinergetic dintre MO și fenol în procesul de adsorbție [222-224].

4.1.4.2.6. Izoterme de adsorbție

Informații importante cu privire la mecanismul de adsorbție, proprietățile suprafeței adsorbantului și afinitățile dintre adsorbant și adsorbit sunt oferite de parametrii obținuți din diferite modele de izoterme. Pentru prelucrarea datelor experimentale de echilibru ale adsorbției MO, respectiv ale fenolului pe nanocompozitele MNP2 și MNP3, au fost folosite patru din cele mai importante izoterme: Langmuir (ec 2.8), Freundlich (ec 2.9), Redlich-Peterson (ec 2.10) și Sips (ec 2.11).

Studiul izotermelor a fost efectuat atât în cazul folosirii unui singur poluant (MO sau fenol), cât și în cazul folosirii unui amestec de poluanți (MO și fenol). În studiile de adsorbție în cazul folosirii unui singur poluant, concentrația inițială a fenolului, respectiv a MO a variat de la 20 la 100 mg L⁻¹. În studiile de adsorbție simultană, concentrația inițială a unui component a fost fixă (fenol – 50 mg L⁻¹ sau MO – 20 mg L⁻¹) în timp ce concentrația celuiilalt component (MO sau fenol) a variat de la 20 la 100 mg L⁻¹. Adsorbția de MO și fenol a fost efectuată în sistem uni-component în cazul nanocompozitului MNP2 în timp ce pentru MNP3 a fost efectuată atât adsorbția unui singur poluant, MO respectiv fenol, cât și adsorbția simultană a celor doi poluanți.

Parametrii celor patru izoterme menționate au fost determinați prin regresie neliniară, folosind software-ul Origin 8.

Corelarea datelor experimentale de echilibru cu cele patru modele de izoterme, în cazul folosirii unui singur poluant (MO sau fenol) pe adsorbantții MNP2 și MNP3, este prezentată în figurile 4.13 și respectiv 4.14.

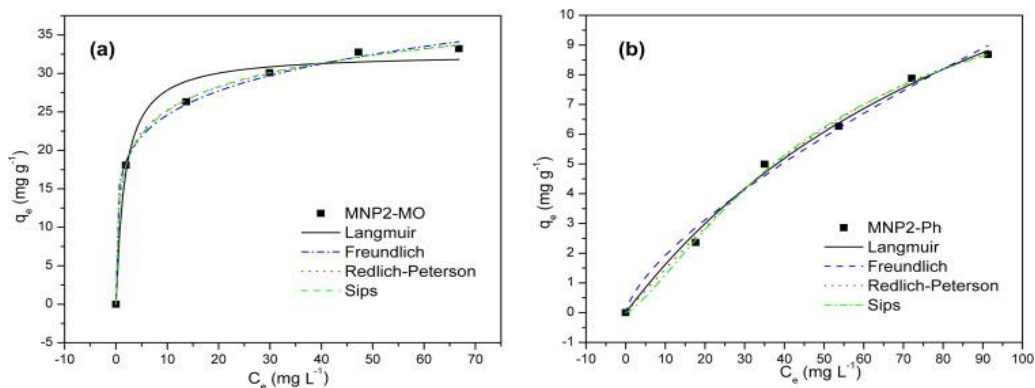


Figura 4.13. Reprezentarea grafică a izotermelor pentru adsorbția MO (a), respectiv a fenolului (b) pe adsorbantul MNP2.

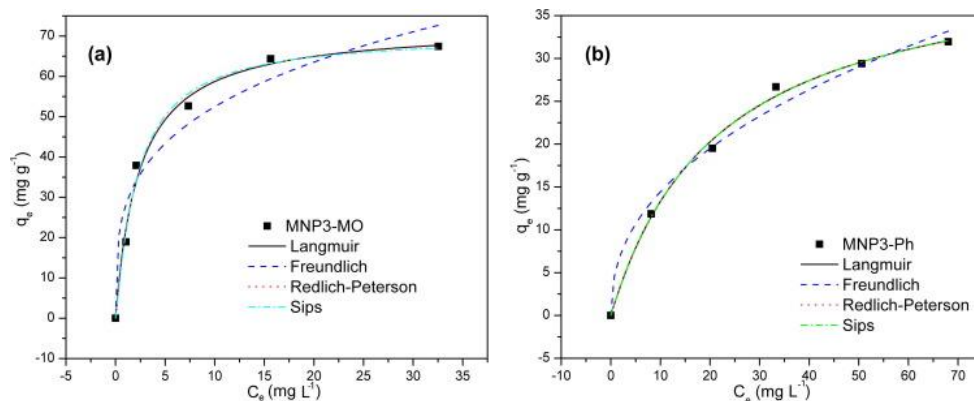


Figura 4.14. Reprezentarea grafică a izotermelor pentru adsorbția MO (a), respectiv a fenolului (b) pe adsorbantul MNP3.

Parametrii obținuți pentru cele patru izoterme investigate sunt prezentați în tabelul 4.5 pentru adsorbantul MNP2, respectiv în tabelul 4.6 pentru adsorbantul MNP3.

Tabelul 4.5. Valorile parametrilor izotermelor pentru adsorbția MO, respectiv a fenolului pe adsorbantul MNP2

Modelul izotermei	Parametru	Poluant	
		MO	Fenol
Langmuir	q_m [mg g^{-1}]	32,6301	19,3563
	K_L [L mg^{-1}]	0,57847	0,00916
	R^2	0,98143	0,99413
	χ^2	3,01919	0,06514
Freundlich	K_F [$((\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n}) \text{g}^{-1})^n$]	16,55866	0,38826
	n	5,81112	1,43704
	R^2	0,99745	0,98742
	χ^2	0,41434	0,13955
Redlich - Peterson	K_{RP} [L mg^{-1}]	68,00942	0,14947
	a_{RP} [$(\text{L mg}^{-1})^\beta$]	3,55101	2,91E-04
	β	0,86355	1,67943
	R^2	0,99835	0,99437
	χ^2	0,26822	0,06249
Sips	q_m [mg g^{-1}]	54,6915	12,6863
	K_S [L mg^{-1}]	0,39563	5,11E-03
	n	0,33227	1,34021
	R^2	0,99868	0,99542
	χ^2	0,21444	0,05079

Tabelul 4.6. Valorile parametrilor izotermelor pentru adsorbția unui singur poluant (MO sau fenol), respectiv pentru adsorbția simultană pe adsorbantul MNP3

Modelul izotermei	Parametru	Poluant			
		Sistem uni-component		Sistem binar	
		MO	Fenol	MO (50 mg L^{-1} fenol)	Fenol (20 mg L^{-1} MO)
Langmuir	q_m [mg g^{-1}]	72,6774	42,3423	71,0174	19,0257
	K_L [L mg^{-1}]	0,42064	4,59E-02	0,42379	0,05963
	R^2	0,98799	0,99599	0,95574	0,9986
	χ^2	8,5388	0,59359	30,1084	0,0507
Freundlich	K_F [$((\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n}) \text{g}^{-1})^n$]	27,82727	5,3126	28,21102	3,81457
	n	3,6275	2,30321	3,87281	3,04473
	R^2	0,93911	0,98496	0,89968	0,9844
	χ^2	43,29047	2,23311	68,23998	0,56409
Redlich - Peterson	K_{RP} [L mg^{-1}]	30,12775	1,88255	25,77693	0,94041
	a_{RP} [$(\text{L mg}^{-1})^\beta$]	0,40602	0,03956	0,2829	0,02857
	β	1,0063	1,02574	1,07431	1,11775
	R^2	0,98401	0,99469	0,94448	0,9994
	χ^2	11,36684	0,78828	37,76983	0,02167
Sips	q_m [mg g^{-1}]	70,38593	42,67517	64,48114	17,42514
	K_S [L mg^{-1}]	0,41774	0,04668	0,35261	0,03538
	n	1,10963	0,98926	1,59379	1,25029
	R^2	0,98474	0,99466	0,95074	0,99955
	χ^2	10,85025	0,79313	33,50947	0,01628

Comparând valorile R^2 și χ^2 prezentate în tabelul 4.5 pentru fiecare izotermă, se poate observa că izoterma Sips descrie cel mai bine adsorbția MO și a fenolului pe adsorbantul MNP2. Izoterma Sips fiind o combinație a izotermelor Langmuir și Freundlich, acest rezultat sugerează faptul că la concentrații reduse procesul de adsorbție al MO și al fenolului se desfășoară conform modelul Freundlich, în timp ce la concentrații ridicate procesul decurge în concordanță cu izoterma Langmuir.

Conform aceluiași criterii, datele de echilibru pentru adsorbția MO și a fenolului pe adsorbantul MNP3 se corelează cu modelul izotermei Langmuir, indicând natura omogenă a suprafeței adsorbantului [215, 222, 223].

Selectivitatea adsorbției MO și a fenolului ($S_{MO/Ph}$) pe adsorbantii MNP2 și MNP3 a fost calculată cu următoarea ecuație [224, 225]:

$$S_{MO/Ph} = \frac{q_{MO}}{q_{Ph}} \quad (4.1)$$

Folosind valorile q_m obținute din modelul Langmuir (Tabelul 4.5 și 4.6) valoarea calculată $S_{MO/Ph}$ este 1,68 și 1,72 pentru adsorbția MO și a fenolului pe adsorbantii MNP2 și MNP3. Aceste valori foarte apropiate, în cazul ambilor adsorbanti, MNP2 și MNP3, arată faptul că capacitatea de adsorbție a MO este de aproximativ 1,7 ori mai ridicată decât cea a fenolului.

Valorile practic egale pentru $S_{MO/Ph}$ demonstrează că selectivitatea nu este influențată de caracteristicile texturale ale celor doi adsorbanti, MNP2 și MNP3 (de exemplu de suprafața specifică). Afinitatea mai ridicată a ambilor adsorbanti, MNP2 și MNP3 față de MO poate fi explicată pe baza solubilității mai scăzute a MO (5 g L^{-1}) comparativ cu cea a fenolului (83 g L^{-1}).

Comparând capacitatea maximă de adsorbție (q_m) a celor doi adsorbanti, rezultată din izoterma Langmuir (Tabelul 4.5 și 4.6), se poate observa capacitatea mai mare de adsorbție a adsorbantului MNP3 comparativ cu cea a adsorbantului MNP2, atât pentru MO cât și pentru fenol. Aceste rezultate pot fi atribuite suprafeței specifice mai mari a adsorbantului MNP3 ($S_{BET}=394.06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) comparativ cu MNP2 ($S_{BET}=189.42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Corelarea datelor de echilibru cu cele patru izoterme este prezentată în figura 4.15 pentru adsorbția simultană a MO în prezență de fenol cu concentrație fixă de (50 mg L^{-1} fenol) (a) și pentru fenol în prezență de MO cu concentrația fixă (20 mg L^{-1} MO) (b) pe adsorbantul MNP3.

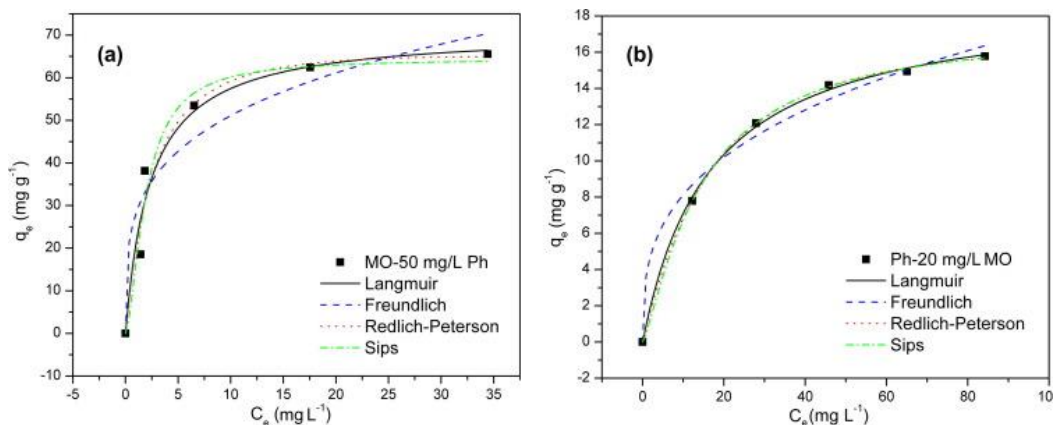


Figura 4.15. Reprezentarea grafică a izotermelor pentru adsorbția simultană a MO și a fenolului pe adsorbantul MNP3.

Pe baza valorilor ridicate ale R^2 și scăzute pentru χ^2 (Tabelul 4.6) se poate concluziona că procesul de adsorbție simultană în sistem binar MO-Ph este descris cel mai bine de izoterma Langmuir, în timp ce adsorbția simultană în sistemul binar Ph-MO este descrisă de izoterma Sips.

Efectul prezenței simultane a celor doi poluanți, MO și fenol, asupra performanței adsorbantului MNP3 de eliminare în sistem bicomponent a fost investigat pe baza calculării raportului capacității de adsorbție (R_q), definit ca [226]:

$$R_{q,i} = \frac{q_{m,i}}{q_{0,i}} \quad (4.2)$$

unde: $q_{m,i}$ și $q_{0,i}$ sunt capacitățile de adsorbție a poluantului i în soluția bicomponentă și respectiv în soluție monocomponentă, în aceleași condiții de operare.

În concordanță cu datele din literatură [226] (a) dacă $R_{q,i} > 1$, prezența altor poluanți în sistemul multi-component îmbunătățește adsorbția poluantului i (adsorbție sinergetică), (b) dacă $R_{q,i} = 1$, prezența altui poluant în sistemul multi-component nu influențează adsorbția poluantului i și (c) dacă $R_{q,i} < 1$ adsorbția poluantului i este redusă de prezența altor poluanți în sistemul multi-component (adsorbție antagonică).

Adsorbția fenolului este afectată semnificativ de prezența MO în sistemul binar. Capacitatea maximă de adsorbție a fenolului (valoarea q_m din modelul Langmuir, Tabelul 4.6) este 42,34 mg g⁻¹ în sistem mono-component și respectiv 19,03 mg g⁻¹ în sistem bicomponent. Valoarea $R_{q,Ph} = 0,45$ este mult mai mică decât 1, confirmând astfel adsorbția antagonică a fenolului în prezență de MO în soluție bicomponentă. Pe de altă parte, adsorbția MO nu este practic afectată de prezența fenolului în sistem binar. Capacitatea maximă de adsorbție a MO în sistem mono-component este 72,62 mg g⁻¹ iar în sistem binar este 71,02 mg g⁻¹, rezultând o valoare $R_{q,MO} = 0,98$, ceea ce este aproape egală cu 1.

Capacitatea maximă de adsorbție a fenolului scade semnificativ în prezență de MO ($R_{q,Ph} = 0,45$) în timp ce capacitatea maximă de adsorbție a MO rămâne practic constantă ($R_{q,MO} = 0,98$) în prezența fenolului. Aceasta se datorează interacțiunilor mult mai puternice dintre moleculele de MO și suprafața adsorbantului MNP3 comparativ cu cele dintre moleculele fenolului și suprafața adsorbantului. Aceste rezultate sunt în perfectă concordanță cu datele raportate în literatură [224] cu privire la mecanismul de adsorbție complex a coloranților, care implică (așa cum a fost discutat la influența pH-ului) atât interacțiuni electrostatice cât și ne-electrostatice, în timp ce mecanismul de adsorbție al fenolului implică doar interacțiuni ne-electrostatice. Eficiența adsorbantului MNP3 a fost comparată cu alte rezultate raportate în literatură referitoare la adsorbția MO, respectiv a fenolului (tabelul 4.7 și 4.8).

Tabelul 4.7. Comparația eficienței de eliminare a MO în cazul folosirii a diferiți adsorbanti

Adsorbant	q_m [mg g ⁻¹]	Masa de adsorbant [g L ⁻¹]	Timp de echilibru [min]	Condiții de adsorbție	Referințe
Deșeu de la viermii de mătase	87,3	2	60	pH=7,0 T=30,2	[215]
Nanocompozite rectorit/oxid de fier	0,36	2	1	T=25	[227]
Nanoparticule magnetice SiO ₂ /Fe ₃ O ₄ (SMNPs)	53,19	1	30	pH=2,66 T=25	[228]
Compozite γ-Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ /chitosan	34,29	1	300	T=37	[229]
Compozit γ-Fe ₂ O ₃ - chitosan reticulat	29,46	1	100	pH=6,6 T=27	[230]
Sfere de celuloză magnetice	1,47	250	180	pH=7	[231]
Compozite magnetice nanotuburi de carbon/oxid de fier	0,65	2	480	-	[232]
Nanocompozite γ-Fe ₂ O ₃ /2C	72,68	1	100	pH=4,8 T=25	Acest studiu [211]

Tabelul 4.8. Comparația eficienței de eliminarea a fenolului pe diferiți adsorbanti

Adsorbant	q_m [mg g ⁻¹]	Masa de adsorbant [g L ⁻¹]	Timp de echilibru [min]	Condiții de adsorbție	Referințe
Cărbune activ	17,83	2	120	pH=7 T=20	[233]
Poli(metil metacrilat) PMMA	33,1	2	30	T=25	[220]
Hidroxiapatită magnetică	18	-	80	pH=7 T=25	[234]
HDTMA-Argilă	1,13	4	360	pH=2,8 T=20	[235]
Sol (Adhanur-India)	34,27	14	360	pH=6,0 T=30	[236]
Nanopulberi magnetice	13,5	2	22 h	pH=6,5 T=25	[237]
Hidroxiapatită poroasă PHAp	9,2	2	150	T=22-25	[238]
Nanocompozite γ-Fe ₂ O ₃ /2C	42,34	1	60	pH=4,5 T=25	Acest studiu [211]

Comparând rezultatele obținute la adsorbția MO (Tabelul 4.7) și a fenolului (Tabelul 4.8) cu cele raportate în literatură, se observă că doar Chen și colaboratorii [215] au obținut valori mai ridicate ale coeficientului maxim de adsorbție (q_m) prin

utilizarea ca adsorbant a unor deșuri rezultate la creșterea viermilor de mătase. Acest adsorbant are însă o răspândire limitată, nu conferă o separare ușoară a fazelor ca în cazul adsorbantilor cu proprietăți magnetice, iar condițiile de lucru sunt mai dezavantajoase (masa de adsorbant 2 g L^{-1} , temperatura $30,2^\circ\text{C}$).

4.1.3.2.7. Reutilizarea adsorbantului

În scopul de a evalua capacitatea de regenerare și reutilizare a adsorbantului MNP3, au fost efectuate patru cicluri adsorbție – desorbție folosind soluții în sistem mono și bicomponent de MO și fenol. Desorbția a fost studiată folosind soluție apoasă de etanol (etanol anhidru:apă = 2:1). Eficiența eliminării este prezentată în figura 4.16 (concentrația inițială a MO, fenol și amestec MO-fenol: 50, 50, 50-50 mg L^{-1} , masa de adsorbant 1 g L^{-1}).

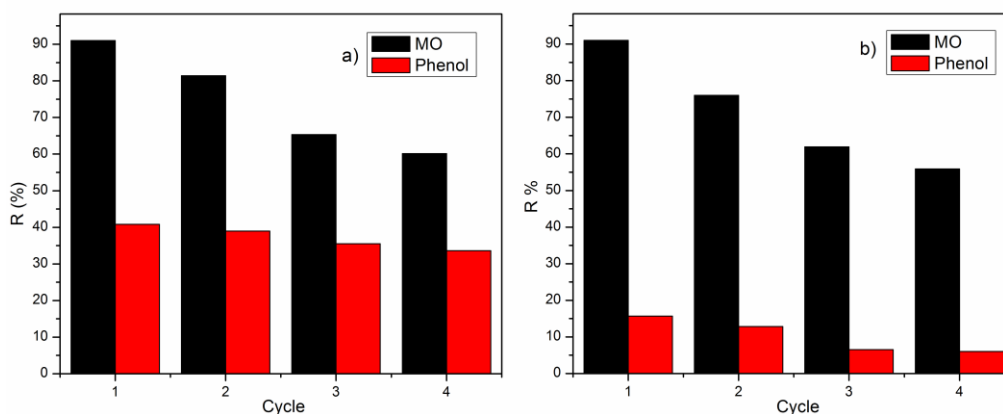


Figura 4.16. Eficiența eliminării MO și a fenolului: (a) soluție în sistem mono-component ; (b) soluție în sistem bicomponent, folosind adsorbantul MNP3.

Rezultatele prezentate în figura 4.16(a) arată că după 4 cicluri de adsorbție-desorbție, eficiența eliminării scade gradual de la 91% la 60% în cazul MO și de la 41% la 34% în cazul fenolului, în cazul folosirii unui singur poluant. În cazul folosirii unui amestec de poluanți (MO și fenol) (figura 4.16(b)), eficiența eliminării scade de la 90% la 56% în cazul MO și de la 16% la 6% în cazul fenolului.

Aceste rezultate demonstrează faptul că adsorbantul MNP3 prezintă un bun potențial de reutilizare.

4.2. Sinteza unor nanocompozite oxid de fier/cărbune prin metoda solvotermală utilizând ca agent de precipitare dietilamina. Testarea acestora ca adsorbanți pentru eliminarea albastrului de metil din soluții apoase

Magnetita (Fe_3O_4) și maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sunt izomorfe cristalografic, ambele având structură spinelică. La temperaturi apropiate de temperatura camerei, magnetita se oxidează ușor la maghemită, și apoi la temperaturi mai înalte la hematit [196, 198]. În cazul nanopulberilor, ce prezintă o energie superficială ridicată, instabilitatea magnetitei este și mai ridicată. Prin urmare, asigurarea

stabilității nanoparticulelor magnetice împotriva aglomerării și oxidării reprezintă o problemă importantă. Conform datelor din literatură, nanoparticulele magnetice pot fi protejate prin includere în diferite matrici de polimeri, silice sau carbon pentru a forma compozite [207, 239]. Prepararea de nanocompozite cu carbon asigură obținerea de nanoparticule magnetice stabile termic, stabile față de acizi și agenți de oxidare ceea ce este crucial pentru diferite aplicații ale acestora. În plus, pe lângă stabilitate, nanocompozitele cu carbon prezintă și proprietăți adsorptive remarcabile.

Anterior s-a studiat obținerea, caracterizarea și testarea unor nanocompozite maghemită/cărbune pentru eliminarea fenolului și a unui colorant anionic (metil orange) din soluții apoase.

Pentru a demonstra capacitatea de adsorbție ridicată a nanocompozitelor magnetice pe bază de oxid de fier și cărbune pentru o gamă largă de poluanți, în acest studiu s-a investigat posibilitatea utilizării lor pentru eliminarea unor coloranți cationici din soluții apoase. În acest scop, drept model a fost ales colorantul cationic, albastru de metil.

Nanocompozitele au fost sintetizate tot prin metoda solvotermală dar în locul KOH s-a folosit dietilamina ca agent de precipitare [240].

4.2.1. Sinteza Fe_xO_y și a nanocompozitelor Fe_xO_y /cărbune prin metoda solvotermală folosind dietilamina ca agent de precipitare

Materiile prime folosite pentru sinteză au fost: clorură ferică, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Scharlau), 1,2-propandiol $C_3H_8O_2$ (PD) (Merck), dietilamină $CH_3CH_2NHCH_2CH_3$ (DEA)(Sigma-Aldrich), cărbune activ (Utchim), etanol C_2H_6O (Merck).

Compozițiile probelor sintetizate sunt prezentate în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Compozițiile probelor sintetizate

Simbol Probă	V_{PD} [mL]	$m(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ [g]	V_{DEA} [mL]	m_C [g]	Timp [h]	Temperatura [°C]
Fe_xO_y	50	5,4064	10	-	12	195
Fe_xO_y/C	50	5,4064	10	0,48	12	195
$Fe_xO_y/2C$	50	5,4064	10	0,96	12	195

Cantitatea necesară de clorură ferică a fost dizolvată în 1,2-propandiol (corespunzător unui grad de umplere al autoclavei de 80%, ținând cont și de cantitatea de dietilamină necesară). În cazul sintezei nanocompozitelor această operație a fost urmată de adăugarea cantității corespunzătoare de cărbune activ. Suspensia obținută a fost agitată magnetic timp de 1 h pentru a favoriza adsorbția ionilor Fe^{3+} pe suprafața cărbunelui; în final, a fost adăugat agentul de precipitare (dietilamina) pentru a conduce la precipitarea $Fe(OH)_3$ cu formare unei suspensii negru-maroniu. Volumul de dietilamină a fost calculat considerând precipitarea $Fe(OH)_3$ și un exces de 40%. Suspensia obținută a fost lăsată sub agitare magnetică timp de jumătate de oră și transferată într-o autoclavă din oțel inoxidabil, căptușită cu teflon, cu o capacitate de 75 cm³. Autoclava a fost așezată într-un cuptor și menținută la temperatura de 195°C pentru 12 h, apoi a fost lăsată să se răcească la temperatura camerei.

Precipitatul a fost separat de faza lichidă prin filtrare. Produsul a fost spălat cu apă distilată și etanol de câteva ori în vederea îndepărtării resturilor organice și a ionilor Cl^- (detectați prin reacție cu ioni de Ag^+) rămași în precipitat. Precipitatul spălat a fost uscat la temperatura camerei 1 zi și apoi a fost măcinat, iar pulberea

obținută a fost caracterizată fără a fi supusă unui tratament termic suplimentar [240].

4.2.2. Experimente de adsorbție

Experimentele de adsorbție au fost efectuate într-un agitator termostatat, la temperatura de 25°C, cu o viteză de agitare de 200 rpm. Soluția experimentală a fost obținută prin diluarea unei soluții de albastru de metil (1000 mg L⁻¹) pentru obținerea soluției de concentrație dorită. Concentrația inițială a colorantului albastru de metil (MB), a fost variată între 5 și 80 mg L⁻¹. Masa de adsorbant a variat de la 0,5 la 2 g L⁻¹ iar valoarea pH-ului între 2 și 12.

Adsorbantul a fost separat de soluția apoasă cu ajutorul unui magnet. Concentrația albastrului de metil a fost monitorizată cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS model UVmini-1240 SHIMADZU. Valoarea absorbanței a fost măsurată la lungimea de undă corespunzătoare absorbantei maxime (667 nm).

Cantitatea de albastru de metil adsorbită, q_t (mg g⁻¹) a fost calculată în concordanță cu ecuația (2.1), iar eficiența eliminării albastrului de metil, R (%), a fost calculată cu ecuația (2.2).

4.2.3. Rezultate și discuții

4.2.3.1. Caracterizarea probelor obținute

Comportarea probelor la încălzire a fost studiată cu ajutorul analizelor termice. Figura 4.17 prezintă curbele TG și DSC ale probelor Fe_xO_y, Fe_xO_y/C și Fe_xO_y/2C.

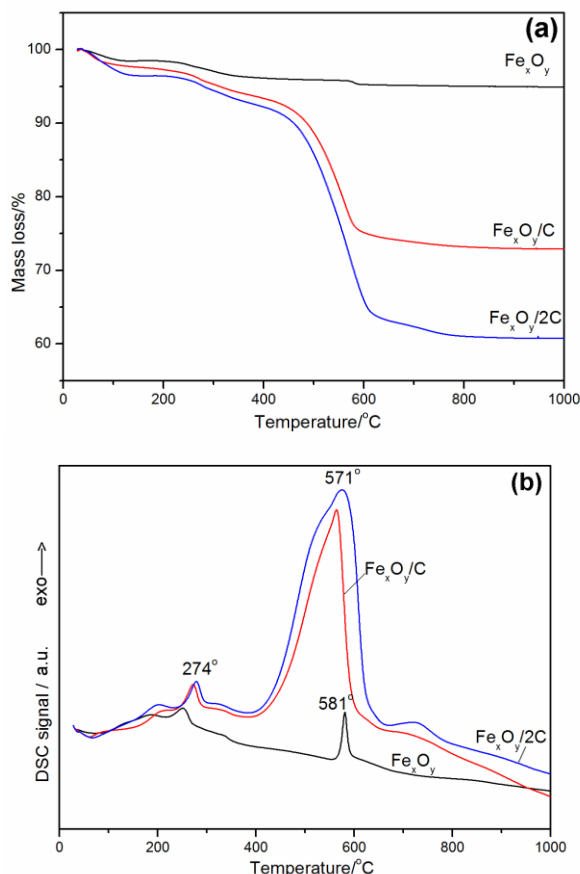


Figura 4.17. Curbele TG (a) și DSC (b) ale probelor Fe_xO_y , Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$.

Curbele TG ale celor trei probe (Fig. 4.17(a)) prezintă pierderi de masă în trei etape: prima etapă, în intervalul 70 – 120°C, asociat cu efectul endoterm pe curba DSC (Fig. 4.17(b)), corespunzător eliminării apei și a etanolului adsorbit pe suprafața particulelor; a doua etapă, în intervalul 250 – 400°C, cu o pierdere de masă similară în cazul tuturor celor trei probe, asociată cu un slab proces exoterm localizat la o temperatură în jur de 300°C pe curba DSC, poate fi atribuit combustiei resturilor organice de pe suprafața particulelor de Fe_xO_y (1,2 – propandiol, dietilamină), dar este posibil să includă și transformarea magnetitei în maghemită [213, 241]. A treia etapă, însoțită de un proces exoterm pe curba DSC, cu pierderi de masă foarte diferite în cazul celor trei probe, este atribuită arderii cărbunelui activ prezent în probe.

În cazul probei Fe_xO_y , pierderea de masă este foarte mică (aprox 1%) și este acompaniată de un slab efect exoterm pe curba DSC care poate fi atribuit arderii unei mici cantități de carbon, rămasă în probă după arderea resturilor organice în etapa a doua. Acest efect slab poate fi atribuit, de asemenea, tranziției γ - Fe_2O_3 la α - Fe_2O_3 , concomitent cu cristalizarea α - Fe_2O_3 [212, 241].

Pierderea de masă a probelor Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$ în această etapă este mult mai însemnată comparativ cu proba Fe_xO_y și este acompaniată de un efect exoterm mult mai pronunțat pe curba DSC, în concordanță cu conținutul de carbon mult mai

ridicat pentru aceste probe. Se poate de asemenea observa că pierderea de masă pentru proba $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ (32%) este mai ridicată de cât în cazul probei $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ (20%), ceea ce confirmă conținutul mai ridicat de carbon al probei $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$.

În figura 4.18 sunt prezentate spectrele FTIR pentru cele 3 probe obținute prin metoda solvotermală.

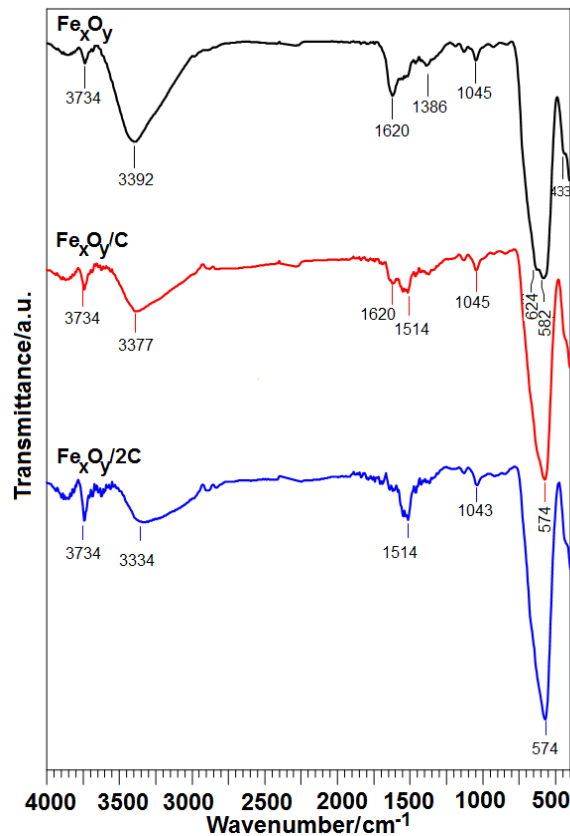


Figura 4.18. Spectrele FTIR pentru Fe_xO_y , $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$.

În concordanță cu datele din literatură, benzile de absorbție caracteristice legăturilor Fe-O existente în Fe_3O_4 sunt localizate la 570 și 375 cm^{-1} [204, 242]. În cazul maghemitei benzile caracteristice sunt localizate la 556, 638 și 696 cm^{-1} [204], suprapunându-se peste benzile caracteristice magnetitei.

Se observă că spectrele FTIR ale celor 3 probe, prezentate în figura 4.18, sunt similare, prezentând aceleași benzi de absorbție, cu mici diferențe. Toate spectrele FTIR prezintă o bandă intensă în jurul a 570 cm^{-1} și o bandă în jurul a 400 cm^{-1} cu un „umăr” slab la 430 cm^{-1} , caracteristic magnetitei Fe_3O_4 . Divizarea benzii localizate în jurul a 570 cm^{-1} în două benzi situate la 624 și 582 cm^{-1} a fost explicată în literatură [242] prin posibila oxidare superficială a magnetitei la maghemită. Această ipoteză este susținută de faptul că, în cazul compozitelor cu carbon, acest fenomen este redus (în cazul probei $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$) sau chiar inexistent (în cazul probei $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$), în acest caz carbonul acționând ca un scut antioxidant.

Banda puțin intensă dar ascuțită localizată la 3734 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor grupărilor -OH libere de pe suprafața nanoparticulelor [243]. Apariția

acestei benzi demonstrează că pe suprafața nanoparticulelor obținute sunt prezente grupări –OH reziduale libere din hidroxidul de fier. Banda largă din jurul 3334 cm^{-1} și cea mai slabă localizată la 1620 cm^{-1} pot fi atribuite apei adsorbite [244].

Benzile localizate la 1514 și 1045 cm^{-1} pot fi atribuite vibrației legăturilor C–OH [245], generate cel mai probabil de moleculele de 1,2 – propandiol adsorbite pe suprafața particulelor de oxizi de fier.

În concluzie, în concordanță cu spectrele FTIR, proba $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ conține magnetit ca fază principală, în timp ce odată cu scăderea conținutului de carbon, maghemita devine prezentă alături de magnetit.

În figura 4.19 sunt prezentate spectrele de difracție RX pentru probele Fe_xO_y , $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$.

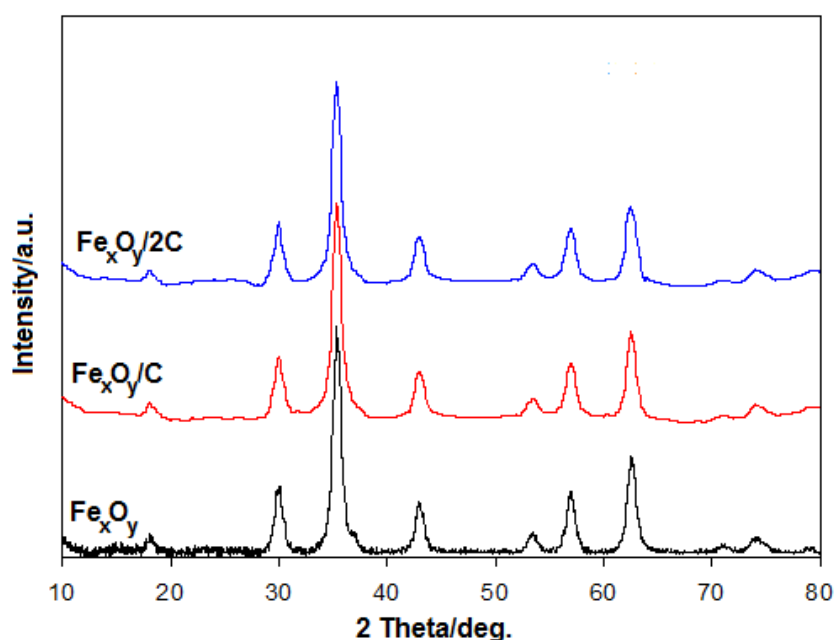


Figura 4.19. Difracția RX pentru probele Fe_xO_y , $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$.

Spectrele de difracție RX ale pudrelor obținute (Fig. 4.19) demonstrează prezența fazelor spinelice în toate cele trei probe: magnetita, conform fișei PDF nr. 01-088-0866 respectiv maghemita, conform fișei PDF nr. 00-039-1346. Este dificil de făcut o deosebire între fazele magnetit și maghemit, datorită faptului că ambele faze prezintă maxime de difracție la valori foarte apropiate ale unghiului 2θ . Prin urmare, pentru o analiză mai precisă a probelor, acestea au fost caracterizate și prin spectroscopie Mössbauer [240].

În figura 4.20—sunt prezentate spre exemplificare, spectrele Mössbauer pentru probele Fe_xO_y (Fig. 4.20 (a)), respectiv pentru $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ (Fig. 4.20 (b)).

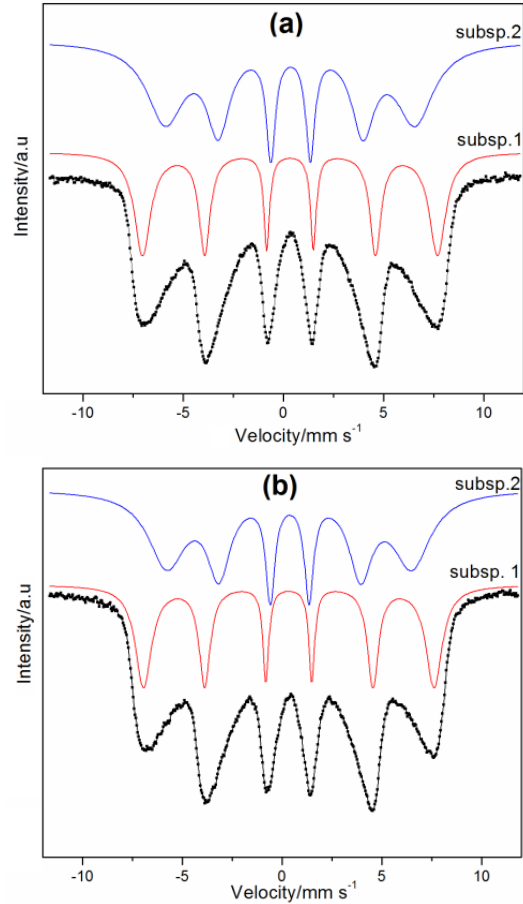


Figura 4.20. Spectrele Mössbauer pentru probele Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$.

Parametrii Mössbauer ai probelor Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ sunt prezentați în tabelul 4.10.

Tabelul 4.10. Parametrii Mössbauer pentru probele Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Numărul probei		Deplasarea izomeră, δ [mm s^{-1}]	Despicarea cuadropolară, ΔE_Q [mm s^{-1}]	Câmp hiperfin, B_{Hf} [T]	Suprafața [mm s^{-1}]
Fe_xO_y	Subspectrul 1	0,33	-0,00059	45,73	0,17
	Subspectrul 2	0,35	-0,023	38,72	0,29
$\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$	Subspectrul 1	0,33	-0,00012	45,24	0,08
	Subspectrul 2	0,37	-0,019	38,11	0,13

Conform analizei Mössbauer, în ambele probe fierul se găsește sub formă de Fe^{3+} , ceea ce evidențiază prezența maghemitei, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, fără a fi evidențiată magnetită în niciuna dintre probele caracterizate. Contradicția cu datele FTIR poate fi determinată de faptul că analiza Mössbauer a fost efectuată la distanță de 2 luni, ceea ce a permis transformarea magnetitei în maghemită. În concordanță cu datele din literatură [198], durează aproximativ 50 de zile, în condiții normale, pentru

tranziția în proporție de 95% a magnetitei în maghemită, în funcție de morfologia probei. Astfel, în aproximativ 2 luni, pulberile s-au oxidat în maghemită pură.

Ambele spectre sunt similare, forma neregulată a acestora putând fi explicată pe baza prezenței particulelor foarte mici.

Imaginile de microscopie electronică de baleaj, SEM, a pulberilor sintetizate sunt prezentate în Figura 4.21.

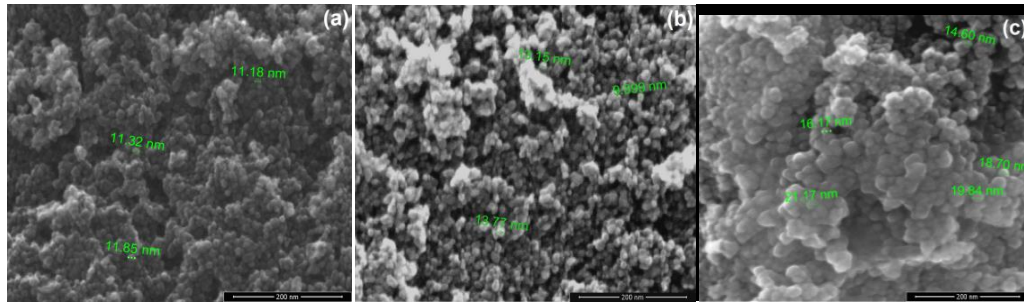


Figura 4.21. Imaginile SEM pentru pulberile Fe_xO_y (a), Fe_xO_y/C (b) și $Fe_xO_y/2C$ (c).

Imaginile SEM pentru pulberile obținute evidențiază natura fină a nanoparticulelor de Fe_xO_y formate. Pulberea Fe_xO_y , fără carbon (Fig. 4.21 (a)), este formată din particule aproape sferice, cu diametrul în jur de 11 nm. În cazul compozitelor cu cărbune, diametrul nanoparticulelor este puțin mai mare (în jur de 13 nm pentru Fe_xO_y/C și 18 nm pentru $Fe_xO_y/2C$). Datorită faptului că singura diferență în procesul de sinteză a fost cantitatea de cărbune activ utilizată, este posibil ca, în condiții solvotermale, să se formeze un film de carbon pe suprafața nanoparticulelor magnetice. Aceasta ipoteză este susținută de imaginile SEM pentru proba $Fe_xO_y/2C$ (Fig. 4.21 (c)) care evidențiază prezența de nanoparticule aglomerate acoperite de un film, cel mai probabil de carbon.

Aria suprafeței specifice a pudrelor sintetizate evidențiază efectul pozitiv al creșterii cantității de cărbune; astfel aria suprafeței specifice crește cu creșterea cantității de cărbune de la $106,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pentru Fe_xO_y , la $214,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pentru Fe_xO_y/C și la $331,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pentru $Fe_xO_y/2C$.

Izotermele de adsorbție – desorbție a azotului și distribuția dimensiunii porilor pentru probele Fe_xO_y , Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$ sunt prezentate în figura 4.22.

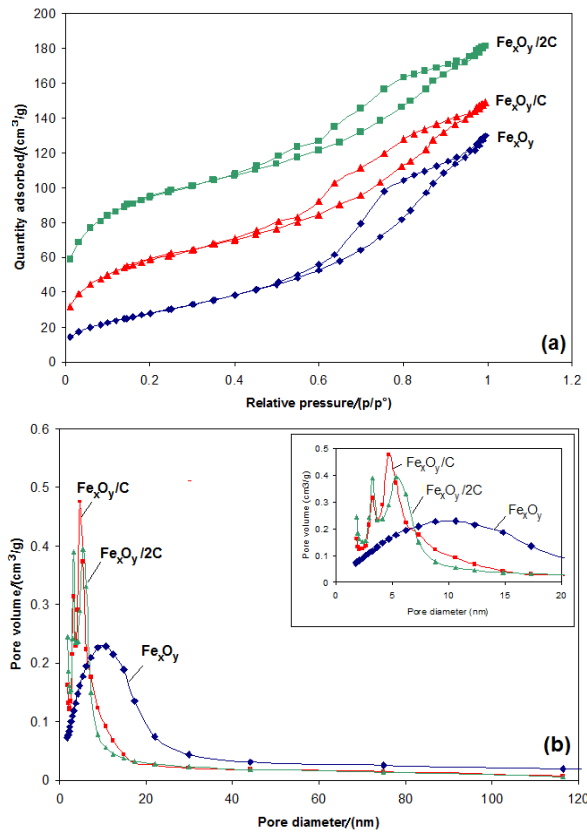


Figura 4.22. Izotermele de adsorbție – desorbție (a) și distribuția dimensiunii porilor (b) pentru probele Fe_xO_y, Fe_xO_y/C și Fe_xO_y/2C.

Din figura 4.22 (a) rezultă că toate puderele prezintă izoterme de adsorbție – desorbție de tipul IV, caracteristice adsorbantilor mezoporoși (cu pori în intervalul 2 – 50 nm). Volumul total al porilor pentru proba Fe_xO_y a fost 0,205 cm³ g⁻¹, cu un diametru mediu al porilor de 6,6 nm, în timp ce pentru nanocompozitul Fe_xO_y/2C, volumul total al porilor a fost de 0,212 cm³ g⁻¹ cu un diametru mediu de 5,1 nm. Astfel, nanocompozitele sintetizate au în deosebi două tipuri de pori cu un diametru de 6,4 respectiv 3 nm.

În scopul de a evidenția natura suprafeței nanoparticulelor sintetizate, au fost studiate proprietățile acido-bazice ale pudrelor: Fe_xO_y fără carbon și a nanocompozitului Fe_xO_y/2C. Punctul de sarcină electrică nulă (pH_{pzc}) evidențiază schimbările caracteristicilor suprafeței în mediu apos. În figura 4.23 sunt prezentate reprezentările grafice ale pH-ului final (pH_{fin}) funcție de pH-ul inițial (pH_{in}) pentru pudrele Fe_xO_y (Fig. 4.23 (a)) și Fe_xO_y/2C (Fig. 4.23 (b)) care permite determinarea punctului de sarcină electrică nulă (pH_{pzc}) [246, 247].

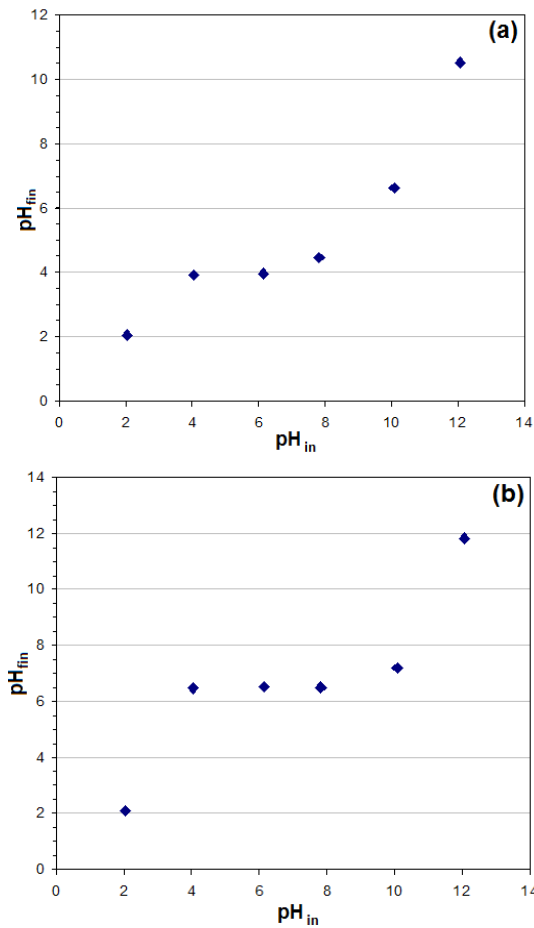


Figura 4.23. Valorile pH_{fin} funcție de pH_{in} pentru probele Fe_xO_y și $Fe_xO_y/2C$.

Așa cum se observă din graficul prezentat în figura 4.23, rezultă că pudra Fe_xO_y are $pH_{pzc} \approx 4$, pe când nanocompozitul $Fe_xO_y/2C$ are $pH_{pzc} \approx 6,4$. Valoarea pH_{pzc} scăzut, obținută în cazul Fe_xO_y fără carbon poate fi cauzată de prezența grupărilor Fe-OH pe suprafață, așa cum a putut fi observat și din spectrele FTIR; astfel, suprafața are un caracter mai acid decât valoarea raportată în mod uzual în literatură care este situată în intervalul 6 – 9 [248], în funcție de metoda de sinteză. În cazul nanocompozitului $Fe_xO_y/2C$ grupările Fe-OH sunt cel mai probabil acoperite de filmul de carbon, așa cum se observa din imaginea SEM (Fig. 4.21(c)).

Atât magnetita cât și maghemita prezintă proprietăți feromagnetice la temperatura camerei [249]. Dimensiunea critică (diametrul) sub care nanoparticulele magnetice au un comportament superparamagnetic, este 6 nm pentru magnetit și 10 nm pentru maghemită, cu toate că proprietățile lor magnetice depind foarte mult de metoda utilizată pentru sinteza lor [250]. În acest caz, curbele de magnetizație ale pudrelor sintetizate, prezentate în figura 4.24, evidențiază un comportament superparamagnetic, ca rezultat al dimensiunilor foarte mici ale nanoparticulelor de oxid de fier.

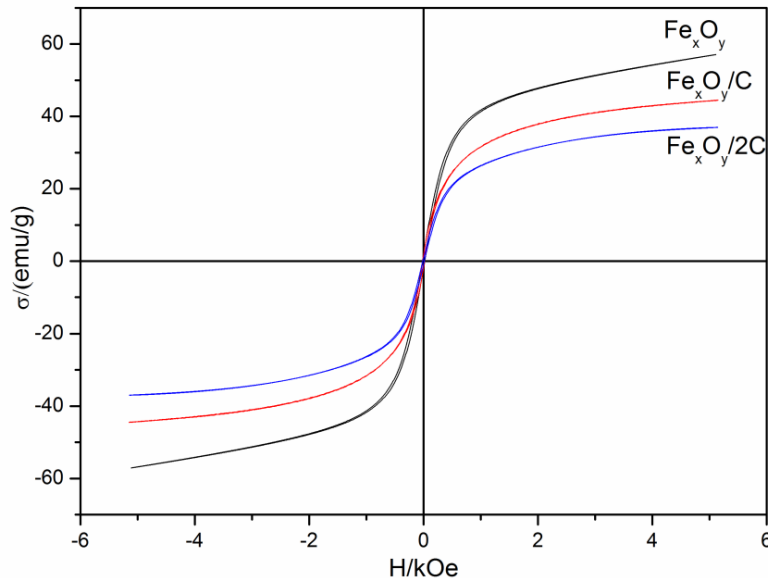


Figura 4.24. Curbele de magnetizație ale probelor Fe_xO_y , Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$.

Din figura 4.24 se poate observa faptul că prezența carbonului, un material nemagnetic, scade valoarea magnetizației de saturație; astfel, magnetizația de saturație scade cu creșterea conținutului de carbon în probe de la 57 emu g^{-1} pentru Fe_xO_y la 42 emu g^{-1} pentru Fe_xO_y/C și respectiv la 35 emu g^{-1} pentru $Fe_xO_y/2C$. Valoarea magnetizației de saturație, pentru fiecare probă este mai mare de 30 emu g^{-1} ; astfel că toate pudrele pot fi separate cu ajutorul unui magnet din soluția apoasă.

4.2.3.2. Studiul adsorbției

4.2.3.2.1. Stabilitatea adsorbantului

Pe lângă capacitatea bună de adsorbție, un adsorbat trebuie să prezinte și stabilitate ridicată. Stabilitatea adsorbantilor a fost studiată prin evaluarea solubilizării ionilor de fier din nanopulberilor magnetice Fe_xO_y și $Fe_xO_y/2C$ la diferite valori ale pH-ului, iar rezultatele sunt prezentate în figura 4.25.

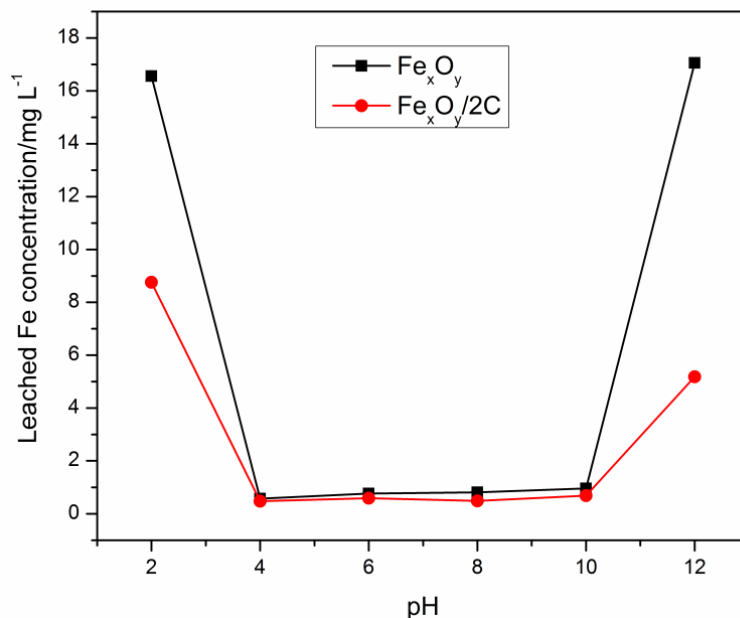


Figura 4.25. Evaluarea solubilizării ionilor de fier pentru probele Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$.

Se poate observa că solubilizarea fierului este practic neglijabilă și constantă la valori ale pH-ului cuprinse în intervalul 4-10. Aceasta înseamnă că ambii adsorbantți, Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$, prezintă o bună stabilitate în acest interval de pH. O creștere a solubilității ionilor de fier poate fi observată la pH 2 și 12, pentru ambele pulberi (Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$). Așa cum se observă din figura 4.25, solubilitatea ionilor de fier în cazul probei Fe_xO_y este mult mai mare comparativ cu $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$, susținând astfel formarea filmului de carbon pe suprafața pulberii.

4.2.3.2.2. Efectul pH-ului

Efectul valorii pH-ului asupra adsorbției albastrului de metil pe nanopulberi magnetice a fost studiat în intervalul 4 – 10,5 unde adsorbantul a demonstrat că prezintă o bună stabilitate. În figura 4.26 este prezentat efectul valorii pH-ului soluției inițiale asupra adsorbției albastrului de metil pe nanopulberile magnetice Fe_xO_y și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$.

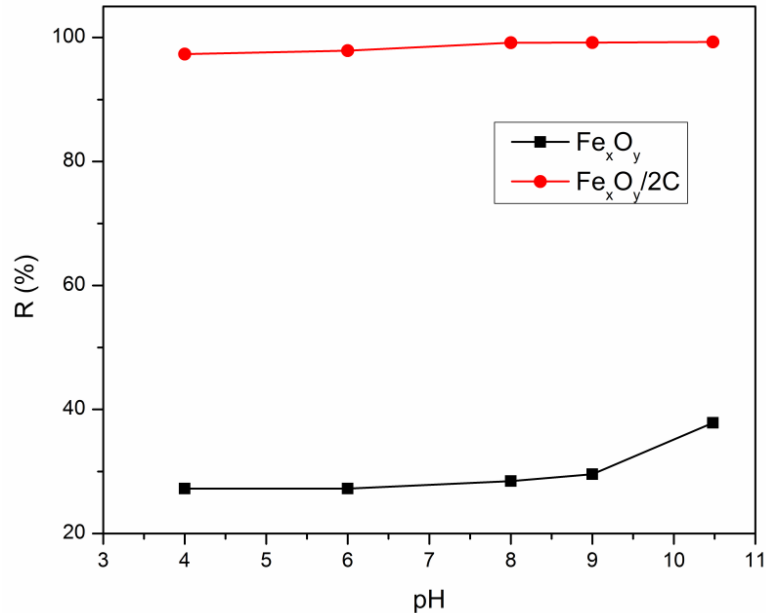


Figura 4.26. Influența pH-ului asupra eficienței eliminării albastrului de metil din soluții apoase pe pulberile Fe_xO_y și $Fe_xO_y/2C$.

Așa cum se poate observa din figura 4.26, eficiența eliminării albastrului de metil pe adsorbantul $Fe_xO_y/2C$ este mult mai ridicată comparativ cu Fe_xO_y , pe întreg intervalul de pH. Eficiența eliminării albastrului de metil pe adsorbantul $Fe_xO_y/2C$ variază foarte puțin, de la 97,3% la pH=4 la 99,3 % la pH=10,5, în timp ce pentru adsorbantul Fe_xO_y eficiența eliminării albastrului de metil a fost 27,3% la pH=4 și 37,8% pentru pH=10,5. Capacitatea slabă de adsorbție a Fe_xO_y nu îl recomandă ca un posibil adsorbant pentru eliminarea albastrului de metil din apele reziduale, și nu a fost utilizat pentru studiile de adsorbție ulterioare. În continuare, pentru studiile de adsorbție a fost ales pH-ul 8 ca valoare optimă pentru adsorbția albastrului de metil pe adsorbanți cu carbon: Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$.

4.2.3.2.3. Influența masei de adsorbant

Figura 4.27 prezintă efectul masei de Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$, cuprinsă între 0,5 și 2,0 g L^{-1} , asupra adsorbției albastrului de metil din soluții apoase.

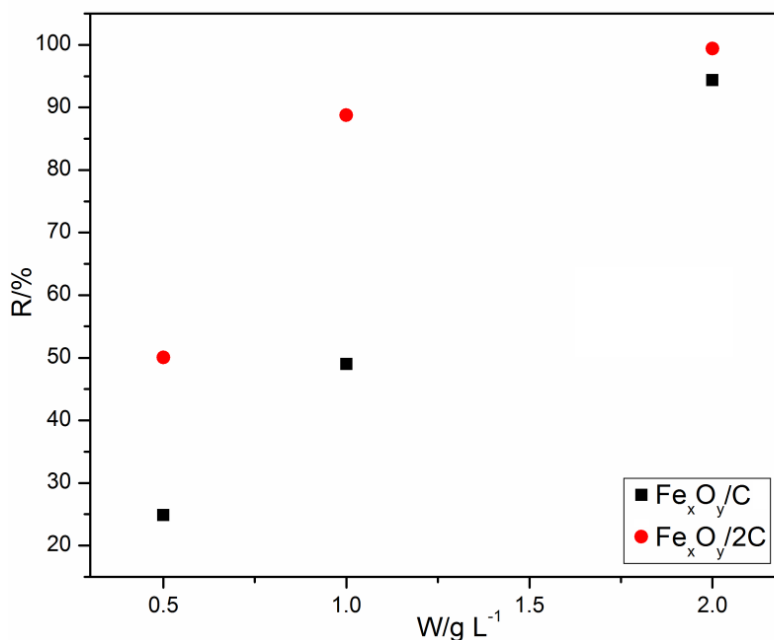


Figura 4.27. Influența masei de adsorbant asupra adsorbției albastrului de metil.

Poate fi observată creșterea eficienței adsorbției albastrului de metil odată cu creșterea masei de adsorbant, pentru ambele pulberi magnetice, $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$. Această comportare poate fi explicată pe baza creșterii numărului de centre active de pe suprafața adsorbantului, ca rezultat al creșterii masei de adsorbant.

Așa cum se observă din figura 4.27, eficiența eliminării albastrului de metil pe adsorbantul $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ este mai mare comparativ cu $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$, pe întregul interval. Pentru $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ creșterea masei de adsorbant de la 1 la 2 g L⁻¹ conduce la o ușoară creștere a eficienței de la 88,8% la 99,4%, în timp ce pentru $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ creșterea eficienței îndepărtării albastrului de metil este mult mai semnificativă, de la 49,0% la 94,3 %. Aceste rezultate demonstrează buna capacitate de adsorbție a albastrului de metil pe nanopulberea magnetică $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$, chiar și în cantități mici.

4.2.3.2.4. Influența concentrației inițiale

Cantitatea adsorbită la echilibru pentru nanocompozitele $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$, pornind de la diferite concentrații inițiale de albastru de metil este prezentată în figura 4.28.

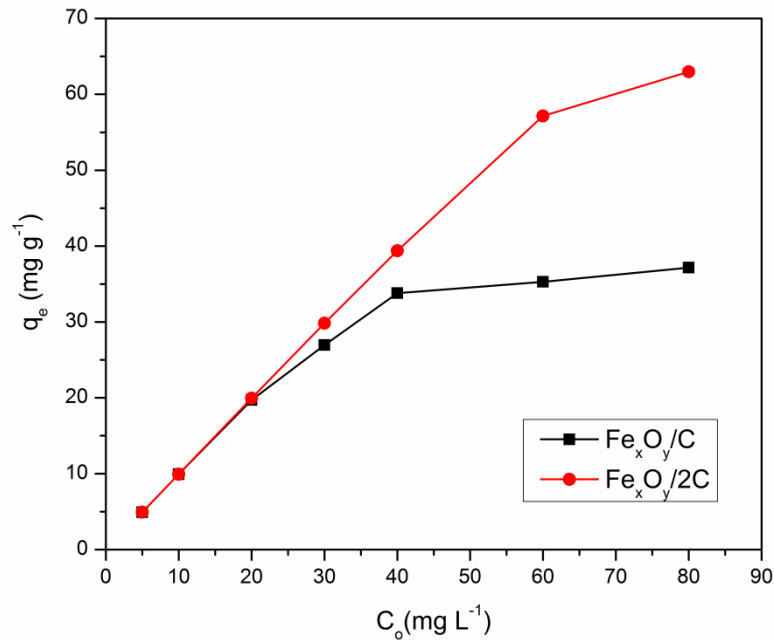


Figura 4.28. Influența concentrației inițiale asupra capacității de adsorbție a albastrului de metil pentru probele Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$.

Rezultatele sunt în concordanță cu datele din literatură [251], demonstrând creșterea cantității de albastru de metil adsorbit la echilibru cu creșterea concentrației inițiale a colorantului.

Din figura 4.28 se pot observa valorile apropiate ale cantității adsorbite la echilibru pentru adsorbantii Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$ în intervalul 5 – 30 mg L⁻¹. Pentru valori mai ridicate de 30 mg L⁻¹, cantitatea adsorbită la echilibru este practic constantă pentru Fe_xO_y/C , care poate fi atribuită saturării suprafeței acestuia. În cazul $Fe_xO_y/2C$, cantitatea adsorbită la echilibru crește gradual cu concentrația inițială a albastrului de metil, demonstrând încă odată capacitatea de adsorbție mai bună a acestuia comparativ cu adsorbantul Fe_xO_y/C .

4.2.3.2.5. Influența timpului de contact

În figura 4.29 este prezentat efectul timpului de contact asupra adsorbției albastrului de metil pe nanopulberi de $Fe_xO_y/2C$ pornind de la două concentrații inițiale diferite ale colorantului.

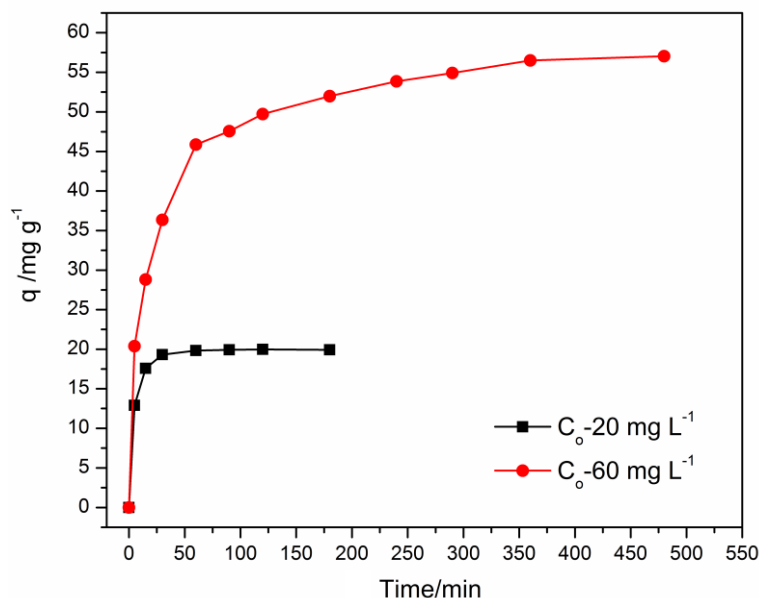


Figura 4.29. Influența timpului de contact asupra adsorbției albastrului de metil pe adsorbantul $Fe_xO_y/2C$.

Se poate observa creșterea foarte rapidă a cantității de albastru de metil adsorbite în primele minute, ce poate fi atribuită numărului mare de locuri vacante prezente pe suprafața adsorbantului în faza inițială a adsorbției. Se observă de asemenea că odată cu creșterea concentrației inițiale de colorant, crește timpul necesar atingerii echilibrului. Astfel, pentru o concentrație inițială de 20 mg L^{-1} albastru de metil, echilibrul a fost atins în doar 30 min, în timp ce pentru o concentrație inițială de 60 mg L^{-1} , echilibrul a fost atins după aproximativ 300 min.

4.2.4.2.6. Studii cinetice

Cinetica de adsorbție a albastrului de metil pe nanocompozitul $Fe_xO_y/2C$ a fost studiată la pH 8, 1 g L^{-1} adsorbant, temperatura de 25°C , respectiv concentrația inițială a colorantului de 20 și 60 mg L^{-1} . Datele experimentale au fost prelucrate conform modelului cinetic de pseudo-ordinul unu (ec. 2.3) și de pseudo-ordinul doi (ec. 2.4).

Figura 4.30 prezintă spre exemplificare reprezentarea grafică a formei liniarizate a ecuației de pseudo-ordinul doi.

Valorile parametrilor cinetici obținuți sunt prezentate în tabelul 4.11.

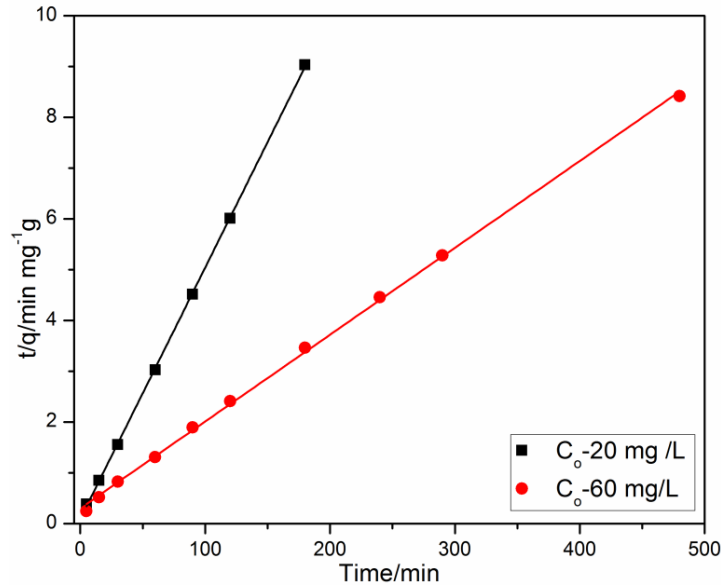


Figura 4.30. Reprezentările $t/q = f(t)$ pentru adsorbția albastrului de metil pe adsorbantul $Fe_xO_y/2C$.

Tabelul 4.11. Valorile parametrilor cinetici pentru adsorbția albastrului de metil pe adsorbantul $Fe_xO_y/2C$

Concentrația inițială, C_0 [$mg L^{-1}$]	Pseudo-ordin unu		Pseudo-ordin doi			
	R^2	k_1 [min^{-1}]	R^2	$k_2 \times 10^3$ [$g mg^{-1} min^{-1}$]	q_e [$mg g^{-1}$]	
					Experimental	Calculat
20	0,93254	0,06477	0,99986	21,229	19,97	20,42
60	0,91266	0,01007	0,99912	0,976	57,04	58,48

Așa cum se observă din figura 4.30 datele experimentale pentru adsorbția albastrului de metil pe nanopulberea $Fe_xO_y/2C$ respectă ecuația de pseudo-ordin doi (2.4).

Coeficienții de corelare aproape unitari și valorile experimentale pentru q_e foarte apropiate de cele calculate indică faptul că adsorbția albastrului de metil pe adsorbantul $Fe_xO_y/2C$ este descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi. De asemenea se observă că valoarea constantei de viteză este mult mai mare la concentrații scăzute de colorant, în concordanță cu timpul mai scurt necesar pentru atingerea echilibrului (Fig. 4.29). Rezultate similare au fost raportate în literatură pentru adsorbția albastrului de metil pe magnetit acoperit cu nanotuburi de carbon [252].

4.2.3.2.7. Izoterme de adsorbție

Datele experimentale la echilibru pentru adsorbția albastrului de metil pe adsorbantii Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$ au fost prelucrate cu ajutorul izotermelor Langmuir (ec. 2.8), Redlich-Peterson (ec. 2.9) și Freundlich (ec. 2.10) prin reprezentarea grafică a funcției $q_e = f(C_e)$ (Figura 4.31).

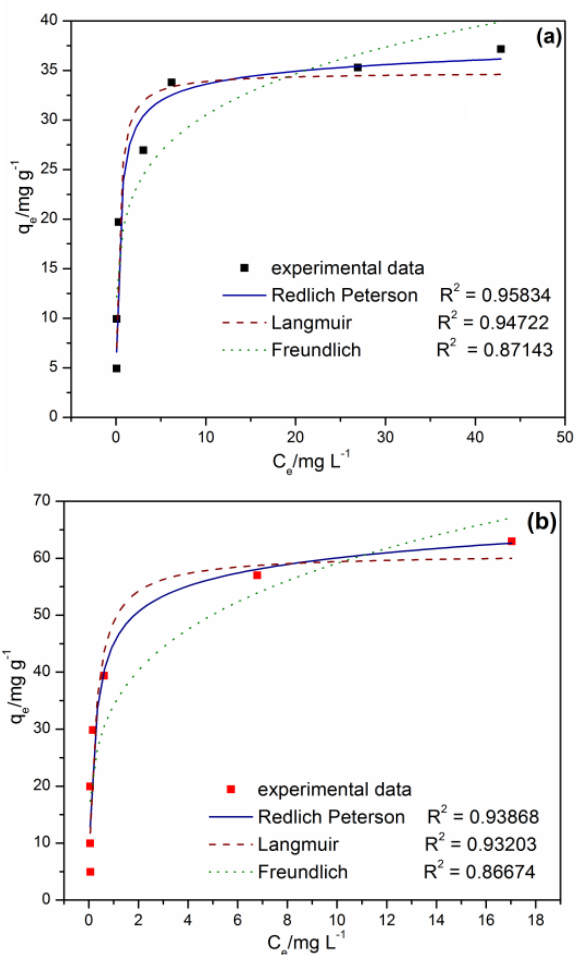


Figura 4.31. Reprezentarea grafică a izotermelor pentru adsorbția albastrului de metil pe adsorbantul Fe_3O_4/C (a) și $Fe_3O_4/2C$ (b).

Parametrii izotermelor de adsorbție, calculați prin regresie neliniară și coeficienții de corelare sunt prezentați în tabelul 4.12.

Tabelul 4.12. Valorile parametrilor izotermelor pentru adsorbția albastrului de metil pe adsorbantii $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$

Izoterma	Parametri	Adsorbant	
		$\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$	$\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$
Langmuir	K_L [L mg^{-1}]	3,61	4,06
	q_m [mg g^{-1}]	34,81	60,84
	R^2	0,94722	0,93203
Redlich-Peterson	K_{RP} [L g^{-1}]	121,86	310,11
	a_{RP} [L mg^{-1}] ^{β}	3,83	5,89
	β	0,964	0,934
	R^2	0,95834	0,93868
Freundlich	K_F [$\text{mg}^{-1}(1/n)/\text{g}^{-1}$]	19,90	34,16
	n	5,40	4,20
	R^2	0,8714	0,8667

Așa cum se observă din figura 4.31 și tabelul 4.12, cea mai bună corelare a datelor experimentale a fost obținută pe baza izotermei Redlich-Peterson pentru ambii adsorbantii ($\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$).

Coeficienții de corelare foarte apropiați pentru izotermele Redlich-Peterson și Langmuir, și valoarea β aproape unitară sugerează ca adsorbția albastrului de metil pe ambii adsorbantii poate fi interpretată în acord cu teoria Langmuir, confirmând astfel natura omogenă a suprafeței adsorbantului și adsorbția monostrat. Comparând capacitatea maximă de adsorbție pentru cei doi adsorbantii, rezultată din izoterma Langmuir, poate fi observată capacitatea mai mare de adsorbție pentru $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ ($q_m = 60,84 \text{ mg g}^{-1}$) comparativ cu adsorbantul $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ ($q_m = 34,81 \text{ mg g}^{-1}$).

Aceste rezultate pot fi atribuite conținutului mai ridicat de carbon, respectiv ariei suprafeței specifice mai ridicate adsorbantului $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ comparativ cu $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$.

Comparând rezultatele obținute cu alte valori ale q_m raportate în literatură, capacitatea de adsorbție a albastrului de metil pe nanopulberile $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ este mai mare decât cea raportată de Gong și colaboratorii [253] folosind nanocompozite magnetice cu nanotuburi de carbon ($q_m = 15,74 \text{ mg g}^{-1}$), de Giri și colaboratorii [245] folosind pudere magnetice ($q_m = 20,74 \text{ mg g}^{-1}$) sau de către Wu și colaboratorii [227] folosind nanocompozite magnetice rectorit/oxizi de fier ($q_m = 31,18 \text{ mg g}^{-1}$). Chiar și în cazul utilizării unor compozite grafen/magnetit, sintetizate prin metoda solvotermală pentru eliminarea albastrului de metil [255], capacitatea maximă de adsorbție a fost mai scăzută ($q_m = 43,83 \text{ mg g}^{-1}$) comparativ cu cea a adsorbantului $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ ($q_m = 60,84 \text{ mg g}^{-1}$), în condiții în care prețul de cost al grafenului este mult mai ridicat comparativ cu cel al cărbunelui activ.

Capacitatea de adsorbție a nanocompozitelor magnetice $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ și $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ a fost evaluată de asemenea prin analize termice. Curbele TG și DSC a celor doi adsorbantii înregistrate după adsorbția albastrului de metil sunt prezentate în figura 4.32.

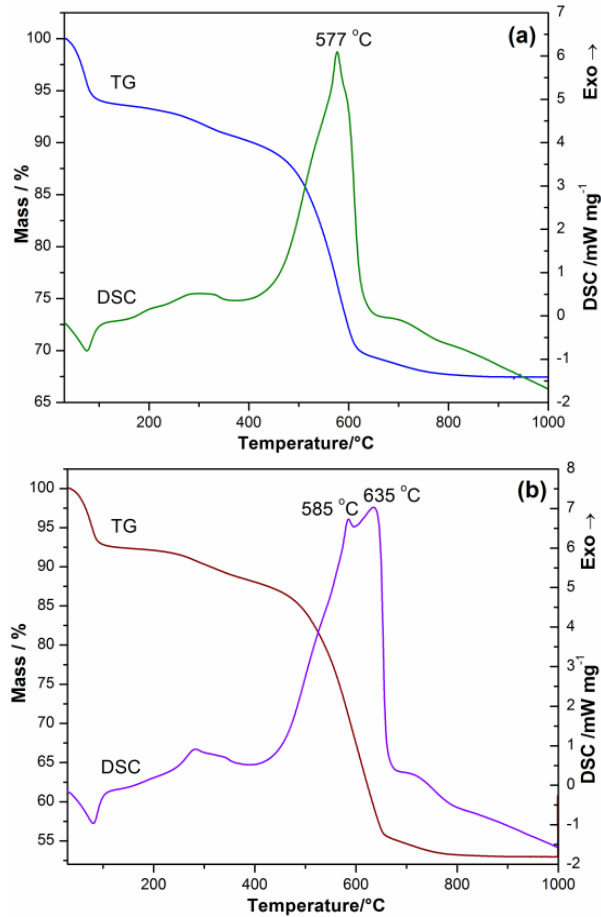


Figura 4.32. Curbele TG și DSC pentru nanocompozitele Fe_xO_y/C (a) și $Fe_xO_y/2C$ (b) după adsorbția albastrului de metil.

Curba DSC a nanopulberii $Fe_xO_y/2C$ după adsorbția albastrului de metil prezintă un efect exoterm larg în intervalul 380 - 680°C cu două maxime (Fig. 4.32 (b)) comparativ cu efectul exoterm de dinaintea adsorbției (Fig. 4.17. (b)) cu un singur maxim. Al doilea efect exoterm poate fi atribuit combustiei albastrului de metil adsorbit pe suprafața pudrei. De asemenea, curba TG prezintă o pierdere de masă asociată acestui efect exoterm care este cu aproximativ 3,4% mai mare comparativ cu pierderea de masă de dinaintea adsorbției (Fig. 4.17. (a)).

Aceași situație poate fi observată și după adsorbția albastrului de metil pe nanopulberea Fe_xO_y/C . În acest caz al doilea efect exoterm nu este clar evidențiat (Fig. 4.32

(a)). Pierderea de masă asociată efectului exoterm este cu doar 1,7% mai mare comparativ cu pierderea de masă de dinaintea de adsorbției. Pierderea de masă mai scăzută după adsorbția albastrului de metil pe Fe_xO_y/C comparativ cu $Fe_xO_y/2C$ este în concordanță cu capacitatea de adsorbție mai scăzută a Fe_xO_y/C .

4.3. Nanocompozite Fe₃O₄/C obținute prin metoda combustiei, utilizate ca adsorbanti pentru eliminarea fenolului și a unor derivați ai fenolului

În ultimul timp, metoda combustiei a câștigat un interes deosebit datorită avantajelor pe care le prezintă și a posibilității obținerii unei game largi de compuși cu utilizări în diverse domenii, incluzând și obținerea de materiale adsorbante pentru eliminarea unor poluanți din ape reziduale. Pe lângă faptul că metoda este simplă, implică timp scurt de reacție și consum redus de energie, prezintă și marele avantaj că permite obținerea de materiale cu proprietăți dirijate prin modificarea în limite largi a condițiilor de sinteză.

În cazul materialelor adsorbante, aria suprafeței specifice reprezintă o proprietate ce influențează considerabil capacitatea de adsorbție a acestora. S-a demonstrat că metoda combustiei permite reglarea ariei suprafeței specifice a unor materiale în funcție de natura combustibilului utilizat și a raportului dintre agentul oxidant și reducător [256].

În cadrul acestui studiu s-a investigat capacitatea de adsorbție a unor nanocompozite Fe₃O₄/C, obținute prin metoda combustiei, pentru eliminarea fenolului și a unor derivați ai fenolului (p-clorfenol, 3-aminofenol, p-nitrofenol, 2,6-dimetilfenol și 2,4,6-trimetilfenol) din soluții apoase.

4.3.1. Sinteza nanocompozitelor Fe₃O₄/C prin metoda combustiei

S-au sintetizat nanocompozite magnetită/cărbune în care raportul de masă Fe₃O₄/C a fost 1/3 (proba M1-C3) și respectiv 1/10 (proba M1-C10).

Nanocompozitele magnetit/cărbune au fost sintetizate prin combustie conform metodei descrise în literatură de Ianoș și colaboratorii [257]. Astfel, soluția rezultată din dizolvarea cantității necesare de Fe(NO₃)₃·9H₂O și acid tartric (C₄H₆O₆) în apă distilată a fost amestecată cu diferite cantități de cărbune activ într-un balon cu fund rotund. Balonul a fost fixat într-o manta de încălzire la 400°C. Odată cu creșterea temperaturii are loc o reacție de combustie mocsită între azotatul de fier și acidul tartric. Gazele rezultate în urma procesului de combustie au fost barbotate într-un balon cu apă distilată, pentru a preveni introducerea de aer în reactor. După 30 min a fost obținută o pulbere neagră. Produsul a fost spălat cu apă distilată și uscat la 70°C timp de 5 h.

4.3.2. Caracterizarea nanocompozitelor

Caracterizarea nanocompozitelor a fost efectuată prin compoziția fazală (XRD), spectroscopie FTIR, analiză termică (TG-DTA), proprietăți magnetice și morfologice și a fost raportată în datele din literatură [257].

4.3.3. Experimente de adsorbție

Experimentele de adsorbție pentru eliminarea fenolului, p-clorfenolului (p-CP), 3-aminofenolului (3-AP), p-nitrofenolului (p-NP), 2,6-dimetilfenolului (DMP) și 2,4,6-trimetilfenolului (TMP) din soluții apoase au fost efectuate la 25°C într-un agitator termostatat la 25°C, cu o viteză de agitare de 200 rpm, folosind 1 g L⁻¹ adsorbant și concentrații diferite de poluanți (50 – 300 mg L⁻¹). Adsorbantul a fost separat din soluția apoasă cu ajutorul unui magnet. Concentrația poluanților a fost

determinată cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS model Uvmini-1240 SHIMADZU. Valorile absorbanțelor au fost măsurate la lungimile de undă a absorbânței maxime astfel: 270 nm pentru fenol, 280 nm pentru p-CP și 3-AP, 317 nm pentru p-NP, 217 nm pentru DMP și 218 nm pentru TMP.

Cantitatea de poluant adsorbită, q_t (mg g⁻¹) a fost calculată în concordanță cu ecuația (2.1), în timp ce eficiența eliminării, R (%), a fost calculată cu ecuația (2.2).

4.3.4. Rezultate și discuții

4.3.4.1. Caracterizarea nanocompozitelor obținute

Câteva caracteristici ale adsorbantilor folosiți [257] sunt prezentate în tabelul 4.13.

Tabelul 4.13. Caracteristicile probelor obținute [257]

Simbolul probei	Aria suprafeței specifice S_{BET} [m ² g ⁻¹]	Aria microporilor [m ² g ⁻¹]	Volumul microporilor [cm ³ g ⁻¹]	Diametrul porilor[nm]	Compoziția fazală XRD
M1-C3	622,4	390,9	0,178	5,4	Fe ₃ O ₄
M1-C10	813,5	505,6	0,234	4,4	Fe ₃ O ₄
Cărbune	890,0	568,8	0,264	4,4	-

4.3.4.2. Studiul adsorbției

4.3.4.2.1. Efectul naturii poluantului

Studiile au fost efectuate în următoarele condiții: masa de adsorbant 1 g L⁻¹, concentrația inițială a poluantului, C₀, 100 mg L⁻¹, temperatura 25°C, timp de contact 6 h, viteza de agitare 200 rpm. Influența naturii poluantului asupra capacității de adsorbție este prezentată în Tabelul 4.14.

Tabelul 4.14. Efectul naturii poluantului asupra capacității de adsorbție

Adsorbant	Adsorbit	Solubilitatea la 25°C (g L ⁻¹)	pK _a	R (%)
M1-C3	Fenol	83	9,95	65,2
	p-CP	24	9,42	91,8
	3-AP	35	4,30	75,5
	p-NP	16	7,15	96,9
	DMP	10	10,59	90,3
M1-C10	TMP	1,2	10,88	95,7
	Fenol	83	9,95	73,9
	p-CP	24	9,42	95,0
	3-AP	35	4,30	89,1
	p-NP	16	7,15	98,2
	DMP	10	1,59	97,8
	TMP	1,2	10,88	98,4

Așa cum se observă din tabelul 4.14, ambii adsorbanti prezintă eficiență mai ridicată în cazul derivaților fenolului comparativ cu fenolul. Acest comportament a

fost corelat cu valoarea solubilității la 25°C și valoarea pK_a a poluanților, factori ce au o influență semnificativă asupra procesului de adsorbție [258].

Pentru valori practic egale ale acidității, pK_a , (fenolul comparativ cu p-CP, respectiv DMP comparativ cu TMP) ambii adsorbanti prezintă o capacitate mai ridicată de eliminare pentru poluantul cu solubilitate mai scăzută.

p-CP prezintă o solubilitate mult mai scăzută (24 g L^{-1}) comparativ cu fenolul (83 g L^{-1}), din acest motiv eficiența eliminării acestuia este mult mai ridicată. TMP este mai puțin solubil ($1,2 \text{ g L}^{-1}$) comparativ cu DMP (10 g L^{-1}) iar eficiența eliminării lui este mai ridicată. În cazul poluanților cu solubilitate similară, o capacitate mai mare de eliminare poate fi observată pentru poluantul cu valoare pK_a mai scăzută.

4.3.4.2.2. Efectul raportului magnetită/cărbune activ

Efectul raportului magnetită/cărbune activ asupra eficienței eliminării poluanților investigați este prezentat în figura 4.33.

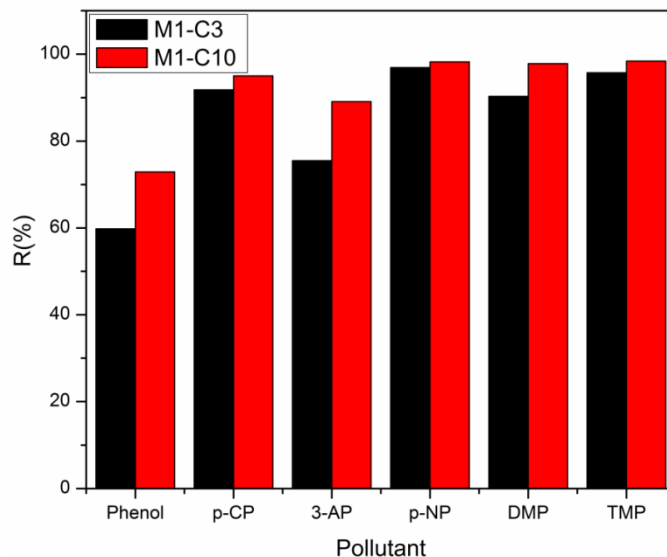


Figura 4.33. Efectul raportului magnetită/cărbune asupra eficienței eliminării poluanților investigați.

Din datele prezentate în tabelul 4.14 și figura 4.33 poate fi observat faptul că adsorbantul M1-C10, cu conținut mai ridicat de cărbune (1/10) prezintă o capacitate de eliminare mai ridicată pentru fenol, respectiv pentru derivații fenolului comparativ cu adsorbantul M1-C3 care are un conținut mai scăzut de cărbune (1/3). Acest comportament poate fi corelat cu aria suprafeței specifice care este mult mai ridicată pentru adsorbantul M1-C10 ($813.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) comparativ cu M1-C3 ($622.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Totuși, creșterea semnificativă a conținutului de cărbune în cazul adsorbantului M1-C10 nu conduce la o creștere semnificativă a eficienței eliminării; din acest motiv nu este justificată folosirea unui adsorbant cu un conținut mai ridicat de cărbune datorită costurilor mai ridicate și a magnetizației mai slabe care necesită folosirea unui magnet mai puternic pentru separarea fazelor. Din acest motiv, următoarele

studii de adsorbție au fost efectuate folosind doar adsorbantul M1-C3 și poluanții fenol, 3 – AP și p-NP.

4.3.4.2.3. Influența concentrației inițiale

Figura 4.34 prezintă efectul concentrației inițiale a poluantului asupra procesului de adsorbție.

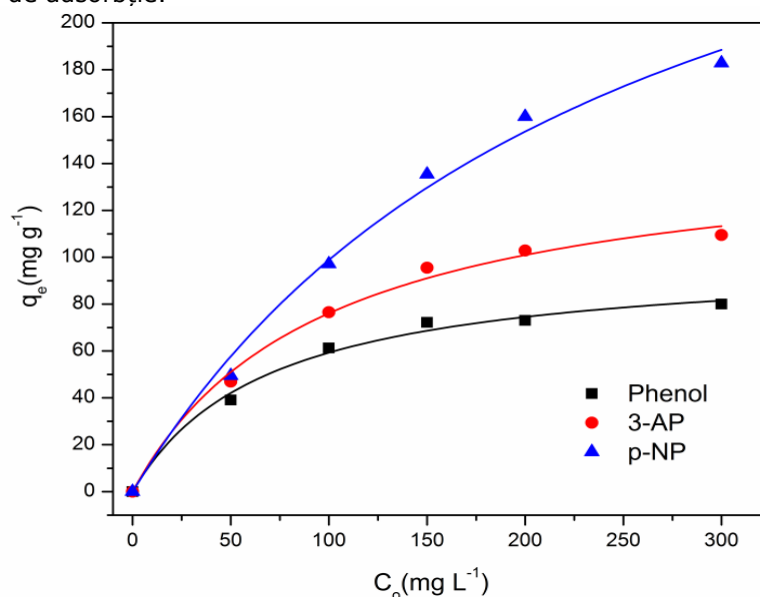


Figura 4.34. Efectul concentrației inițiale asupra adsorbției fenolului, 3-AP și a p-NP folosind adsorbantul M1-C3.

În cazul fenolului, cantitatea adsorbită la echilibru crește continuu pentru concentrații cuprinse între 0-150 mg L⁻¹ după care aceasta rămâne constantă. Acest comportament poate fi explicat pe baza saturării suprafeței adsorbantului cu fenol.

În cazul p-nitrofenolului, se poate observa creșterea continuă a cantității adsorbite la echilibru pe tot intervalul de concentrații, confirmând faptul că adsorbantul M1-C3 prezintă cea mai mare capacitate de adsorbție pentru p-nitrofenol, în concordanță cu rezultatele anterioare (Fig. 4.33 și Tabelul 4.14).

4.3.4.2.4. Influența timpului de contact

În figura 4.35 este prezentat efectul timpului de contact asupra adsorbției fenolului, a p-nitrofenolului și a 3-aminofenolului în cazul folosirii adsorbantului M1-C3.

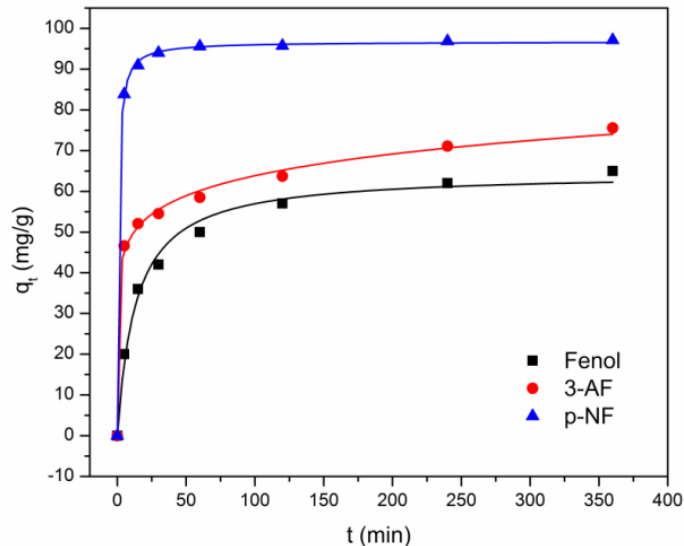


Figura 4.35. Efectul timpului de contact asupra adsorbției fenolului, 3-AP și p-NP folosind adsorbantul M1-C3.

Poate fi observată creșterea rapidă a cantității de poluant adsorbită în primele 20 min (Fig. 4.35), care poate fi atribuită numărului mare de centre active vacante disponibile pe suprafața adsorbantului la începutul procesului de adsorbție; apoi, procesul de adsorbție devine mai lent până la atingerea echilibrului. Se poate observa că echilibrul a fost atins foarte repede în cazul p-NP (aproximativ 30 min) comparativ cu 3-AP și fenolul (aproximativ 240 min).

4.3.4.2.5. Cinetica de adsorbție

Cinetica adsorbției celor trei poluanți pe adsorbantul M1-C3 a fost studiată după modelul de pseudo-ordin doi (ec. 2.4).

Reprezentarea grafică a funcției $t/q=f(t)$ în cazul adsorbției fenolului, 3-AP și p-NP pe adsorbantul M1-C3 este redată în figura 4.36, iar valorile parametrilor cinetici sunt prezentați în tabelul 4.15.

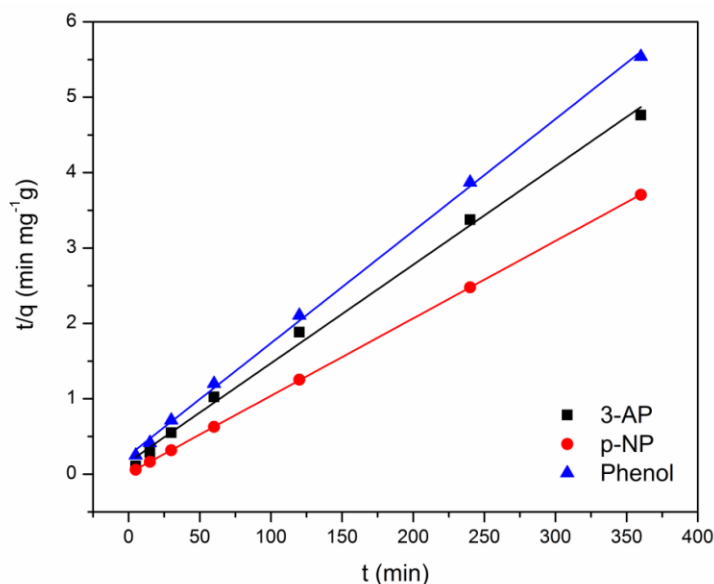


Figura 4.36. Dependenta $t/q=f(t)$ pentru adsorbția fenolului, 3-AP și p-NP pe adsorbantul M1-C3.

Tabelul 4.15. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare pentru modelul de pseudo-ordinul doi

Poluant	Concentrația inițială, C_0 [mg L ⁻¹]	$k_2 \cdot 10^3$ [g mg ⁻¹ min ⁻¹]	q_e [mg g ⁻¹]		R^2
			Experimental	Calculat	
Fenol	100	0,88	65,2	67,3	0,99878
3-AP	100	1,05	75,6	76,4	0,99575
p-NP	100	8,79	97,1	97,4	0,99999

Coeficienții de corelare aproape unitari și valorile experimentale q_e foarte apropiate de cele calculate indică faptul că cinetica adsorbției celor trei poluanți pe adsorbantul M1-C3 este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi.

Constanta de viteză a procesului de adsorbție în cazul p-NP este de aproximativ 10 ori mai mare decât în cazul fenolului și de aproximativ 8 ori mai mare decât în cazul 3-AP. Aceste rezultate sunt în perfectă concordanță cu timpul scurt necesar atingerii echilibrului în cazul p-NP comparativ cu fenolul și 3-AP.

4.3.4.2.6. Izoterme de adsorbție

Datele experimentale pentru adsorbția celor trei poluanți pe adsorbantul M1-C3 au fost verificate cu izotermele Langmuir (ec. 2.8), Freundlich (ec. 2.9), Redlich-Peterson (ec. 2.10) și Sips (ec. 2.11) și sunt prezentate în figurile 4.37-4.39.

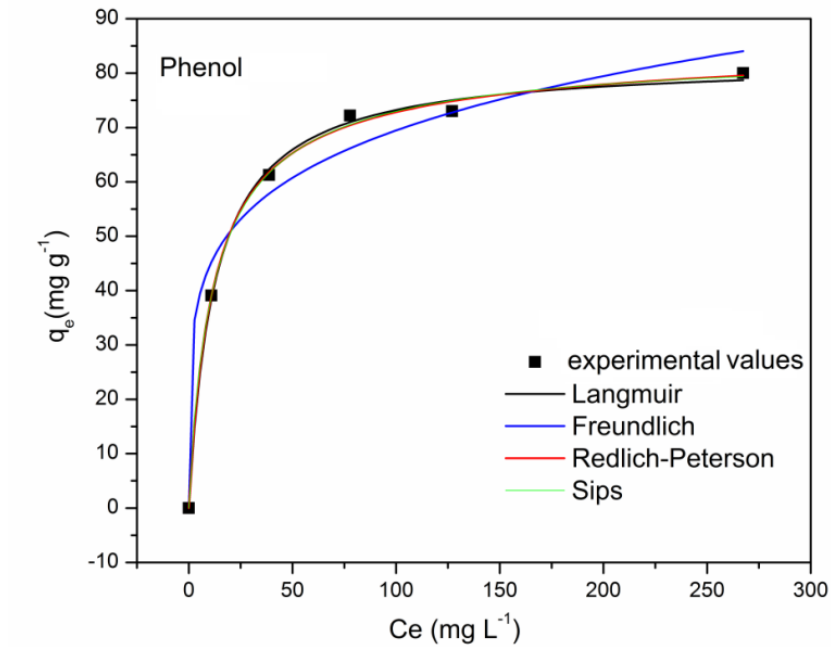


Figura 4.37. Izotermele pentru adsorbția fenolului pe nanocompozitul M1-C3.

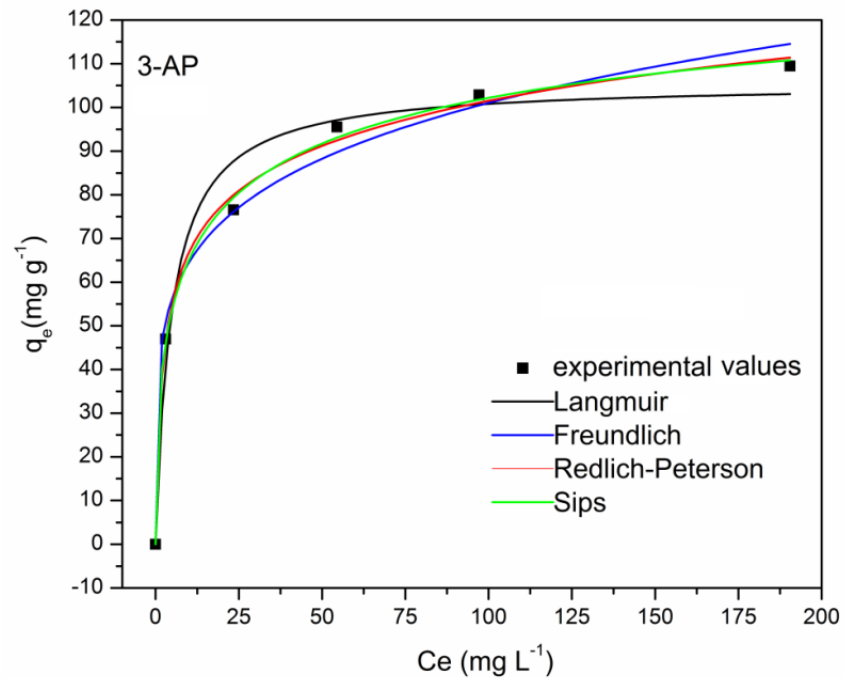


Figura 4.38. Izotermele pentru adsorbția 3-AP pe nanocompozitul M1-C3.

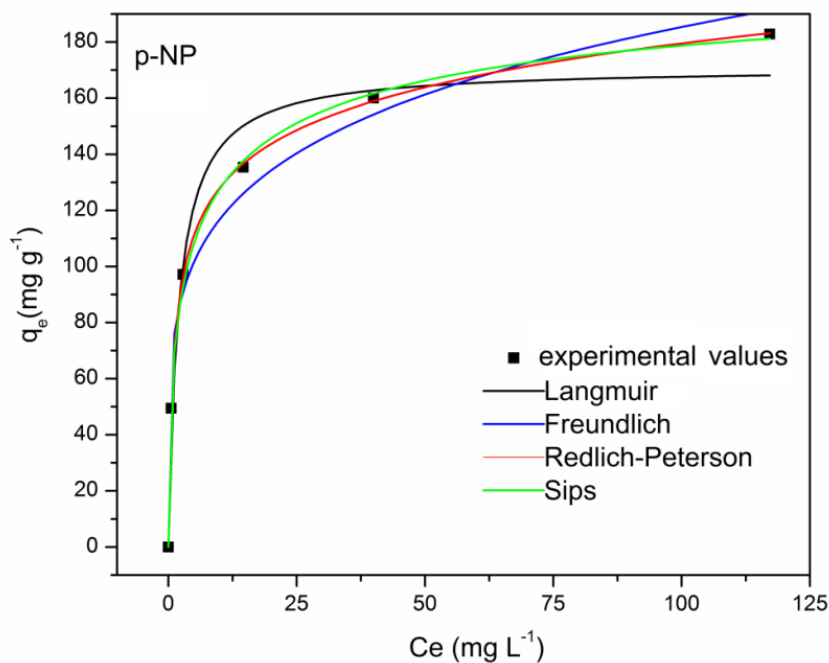


Figura 4.39. Izotermele pentru adsorbția p-NP pe nanocompozitul M1-C3.

Parametri izotermelor calculați prin regresie neliniară și coeficienții de corelare obținuți în urma adsorbției fenolului, 3-AP și p-NP pe compozitul M1-C3 sunt prezentați în tabelul 4.16.

Tabelul 4.16. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelare pentru adsorbția fenolului, 3-AP și p-NP pe adsorbantul M1-C3

Izoterma	Parametrii	Poluant		
		Fenol	3-AP	p-NP
Langmuir	K_L [L mg ⁻¹]	0,08	0,21	0,49
	q_m [mg g ⁻¹]	82,34	105,62	170,99
	R^2	0,99762	0,96998	0,96831
Freundlich	K_F [((mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n})g ⁻¹)]	28,50	41,2	73,58
	n	5,17	5,13	4,98
	R^2	0,9718	0,98823	0,97478
Redlich-Peterson	K_{RP} [L mg ⁻¹]	7,32	53,13	183,06
	a_{RP} [(L mg ⁻¹) ^β]	0,10	0,94	1,75
	$β$	0,97	0,87	0,88
	R^2	0,9975	0,99457	0,99978
Sips	K_S [L mg ⁻¹]	0,10	0,28	0,43
	q_m [mg g ⁻¹]	84,53	146,75	215,99
	n	0,90	0,28	0,52
	R^2	0,99737	0,99668	0,99732

Așa cum se observă din figura 4.37 și tabelul 4.16 în cazul fenolului, izoterma Langmuir ($R^2=0,99762$) descrie cel mai bine adsorbția acestuia pe

nanocompozitul M1-C3. Capacitatea maximă de adsorbție a fenolului pe M1-C3 este $82,34 \text{ mg g}^{-1}$. Adsorbția 3-AP pe adsorbantul M1-C3 este descrisă cel mai bine de izoterma Sips ($R^2=0,99668$) iar adsorbția p-NP este descrisă cel mai bine de izoterma Redlich-Peterson ($R^2=0,99978$). Comparând capacitățile maxime de adsorbție obținute cu izoterma Langmuir, respectiv din izoterma Sips pentru cei trei poluanți, a fost confirmată creșterea capacității maxime de adsorbție a M1-C3 în ordinea: fenol<3-AP<p-NP.

Valoarea parametrului n din izoterma Freundlich, cuprinsă între 4,98 și 5,17, indică faptul că adsorbția celor trei poluanți pe adsorbantul M1-C3 este favorizată. În cazul adsorbției fenolului pe cărbune activ, în literatură au fost raportate valori n cuprinse între 2,793 și 6,821 [105].

4.4. Concluzii

- ✓ S-a realizat un studiu privind obținerea unor nanocompozite magnetice, oxid de fier/cărbune, folosind diferite metode de sinteză (solvotermală și combustie) și diferite condiții de sinteză.
- ✓ Nanocompozitele obținute au fost caracterizate și testate ca materiale adsorbante pentru o gamă largă de poluanți și anume: coloranți anionici (MO), coloranți cationici (MB), fenol și derivați ai fenolului cum sunt p-clorfenol, 3-aminofenol, p-nitrofenol, dimetil-fenol și trimetil-fenol.
- ✓ S-a realizat un studiu privind adsorbția unui singur poluant (MO respectiv fenol) și adsorbția simultană a ambilor poluanți (MO și fenol).
- ✓ Au fost preparate nanocompozite maghemită/cărbune cu raport molar variind între 1/1 și 1/2 prin metoda solvotermală folosind KOH ca și precipitant și 1,2-propandiol ca și solvent.
- ✓ Dublarea conținutului de cărbune de la proba MNP2 la proba MNP3 a determinat creșterea ariei suprafeței specifice a probelor de la $189,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ la $394,06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- ✓ S-a demonstrat că eficiența eliminării MO și a fenolului poate fi semnificativ îmbunătățită prin creșterea conținutului de cărbune activ din nanopulberile magnetice ceea ce poate fi corelat cu suprafața specifică mult mai ridicată a adsorbantului MNP3 comparativ cu MNP2. Astfel, pentru o masă de adsorbant de 2 g L^{-1} , eficiența de eliminare a MO a fost de 99% în cazul adsorbantului MNP3 și de 67% în cazul adsorbantului MNP2.
- ✓ S-a demonstrat că adsorbția MO și a fenolului este descrisă de o cinetică de pseudo-ordin doi, atât în cazul folosirii unui singur poluant (MO sau fenol), cât și în cazul folosirii unui amestec de poluanți (MO și fenol).
- ✓ În cazul adsorbției unui singur poluant s-a demonstrat că ambii adsorbanți prezintă o capacitate de adsorbție de 1,7 ori mai ridicată în cazul MO decât în cazul fenolului, ceea ce poate fi explicat pe baza solubilității mult mai scăzute a MO (5 g L^{-1}) în apă comparativ cu cea a fenolului (83 g L^{-1}).
- ✓ Dintre cele patru izoterme investigate, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson și Sips, în cazul adsorbției în sistem simplu, datele de echilibru sunt corelate cel mai bine de izoterma Langmuir, atât pentru MO cât și pentru fenol pe adsorbantii MNP2 și MNP3. Capacitatea maximă de adsorbție în strat monomolecular a fost $72,68 \text{ mg L}^{-1}$, respectiv $42,34 \text{ mg L}^{-1}$, pentru adsorbția MO respectiv a fenolului pe adsorbantul MNP3. Procesul de

adsorbție simultană în sistem binar MO-Ph este descris cel mai bine de izoterma Langmuir, iar în sistemul binar Ph-MO este descris de izoterma Sips.

- ✓ În ceea ce privește adsorbția simultană a celor doi poluanți, s-a stabilit că adsorbția MO nu este practic afectată de prezența fenolului, în timp ce capacitatea de adsorbție a fenolului este redusă semnificativ de prezența MO. Acest comportament a fost explicat pe baza atracțiilor mult mai puternice dintre moleculele de MO și suprafața adsorbantului, implicând atât interacțiuni electrostatice cât și ne-electrostatice, pe când mecanismul de adsorbție al fenolului nu implică interacțiuni electrostatice.
- ✓ Studiile de desorbție efectuate atât în cazul folosirii unui singur poluant (MO sau fenol) cât și în cazul folosirii unui amestec de poluanți (MO și fenol) au demonstrat o bună capacitate de regenerare și reutilizare a pulberii MNP3.
- ✓ S-a demonstrat că prin folosirea dietilaminei în loc de KOH, ca agent de precipitare, în cadrul metodei solvotermale, s-au obținut nanocompozite magnetice oxid de fier/cărbune a căror caracteristici texturale și proprietăți adsorbitive nu sunt practic modificate.
- ✓ Analiza FTIR a evidențiat prezența magnetitei ca fază principală alături de maghemită în toate probele, aceasta fiind într-o proporție mai mare în cazul nanocompozitelor cu cărbune. Spectrele Mössbauer au evidențiat tranziția completă, în timp, a magnetitei în maghemită.
- ✓ Nanocompozitele sintetizate au fost investigate ca și materiale adsorbante pentru eliminarea unui colorant cationic (albastru de metil) din soluții apoase, demonstrându-se îmbunătățirea eficienței de eliminare a acestuia odată cu creșterea conținutului de cărbune din probe.
- ✓ Studiile cinetice au evidențiat că procesul de adsorbție a albastrului de metil este descris de modelul de pseudo-ordin doi, iar datele de echilibru au fost corelate cu izoterma Redlich – Peterson.
- ✓ Studiile de adsorbție au demonstrat creșterea capacității maxime de adsorbție a MB ca urmare a creșterii conținutului de cărbune din nanocompozite; astfel, capacitatea maximă de adsorbție a albastrului de metil, stabilită pe baza izotermei Langmuir a crescut de la 34,81 mg g⁻¹ în cazul adsorbantului Fe_xO_y/C la 60,84 mg g⁻¹ în cazul adsorbantului Fe_xO_y/2C.
- ✓ S-a demonstrat eficiența folosirii nanocompozitelor magnetită/cărbune activ sintetizate prin metoda combustiei pentru eliminarea fenolului și a derivaților acestuia din soluții apoase.
- ✓ Creșterea conținutului de carbon de la 1:3 pentru M1-C3 la 1:10 pentru M1-C10 a condus la o creștere a eficienței eliminării atât în cazul fenolului cât și a derivaților acestuia. Acest comportament poate fi explicat prin creșterea ariei suprafeței specifice pentru adsorbantul M1-C10.
- ✓ A fost demonstrat faptul că ambii adsorbanti, M1-C3 și M1-C10, cu conținut diferit de cărbune activ, prezintă o capacitate ridicată de adsorbție pentru poluanții mai puțin solubili și cu valori pK_a mai scăzute.
- ✓ Creșterea concentrației inițiale a poluantului a determinat creșterea cantității adsorbite la echilibru; mai puțin în cazul fenolului și mai mult în cazul p-NP.
- ✓ Procesul de adsorbție este foarte rapid; timpul de contact necesar pentru atingerea echilibrului a fost de aproximativ 30 min pentru p-NP și 240 min pentru fenol și 3-AP, în cazul folosirii M1-C3 ca adsorbant.
- ✓ Cinetica procesului de adsorbție a fenolului, 3-AP și p-NP pe adsorbantul M1-C3 este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi. S-a stabilit că viteza procesului de adsorbție crește în ordinea: fenol < 3-AP < p-NP.

- ✓ Procesul de adsorbție a fenolului este descris cel mai bine de izoterma Langmuir, adsorbția 3-AP de izoterma Sips, iar adsorbția p-NP de izoterma Redlich-Peterson. Comparând capacitățile maxime de adsorbție obținute din izoterma Langmuir respectiv din izoterma Sips pentru cei trei poluanți, este confirmată creșterea capacității de adsorbție a adsorbantului M1-C3 în ordinea: fenol<3-AP<p-NP.
- ✓ S-a demonstrat că atât metoda solvotermală cât și metoda combustiei sunt metode simple, ieftine și eficiente de obținere a nanocompozitelor magnetice oxid de fier/cărbune, ce prezintă capacitate de adsorbție remarcabilă pentru eliminarea unei game largi de poluanți din soluții apoase.
- ✓ Combinația unică dintre capacitatea de adsorbție ridicată, capacitatea de separare excelentă, timpul scurt necesar pentru atingerea echilibrului și prețul de cost scăzut al acestora reprezintă caracteristici care indică faptul că nanocompozitele magnetice oxid de fier/cărbune studiate sunt materiale adsorbante excelente cu potențial pentru tratarea apelor reziduale la scară industrială.

5. Sinteza, caracterizarea și testarea unor copolimeri ca adsorbanti pentru eliminarea unor poluanți din soluții apoase

Adsorbantii polimerici, inclusiv copolimerii polistiren-divinilbenzen sunt considerați inerti din punct de vedere chimic, stabili, cu capacitate ridicată de adsorbție, eficienți, selectivi, cu costuri relativ reduse și toxicitate limitată [259-261]. Capacitatea de adsorbție a adsorbantilor polimerici pentru un poluant specific poate fi îmbunătățită prin introducerea de grupări funcționale speciale în matricea adsorbantului [261].

În acest capitol s-a urmărit sinteza, caracterizarea și testarea unui copolimer stiren-divinilbenzen funcționalizat cu grupări carboxil ca adsorbant pentru eliminarea unor poluanți din soluții apoase. S-a urmărit testarea copolimerului obținut ca adsorbant pentru eliminarea p-nitrofenolului (p-NP), colorantului metil orange (MO) și a 3-aminofenolului (3-AP) din soluții apoase [262, 263].

5.1. Sinteza copolimerului stiren-divinilbenzen funcționalizat

Materialele folosite pentru prepararea polymerului funcționalizat sunt: copolimer stiren-6.7% divinilbenzen clorometilat (Purolite Victoria România), acid 2-hidroxi-5-metoxibenzoic (Sigma-Aldrich, 98%), carbonat de potasiu (Sigma-Aldrich, 99%), iodură de tetraetilamoniu (Merck, 98%), dimetilformamidă (Sigma-Aldrich, 99%), acetonă, metanol și dietil eter (Chimopar, 99%).

Copolimerul funcționalizat (CP-F) a fost preparat pornind de la copolimerul stiren- divinilbenzen clorometilat (cu 6.7% divinilbenzen) (CP-N) în concordanță cu o metoda prezentată în literatură (Figura 5.1) [264]:

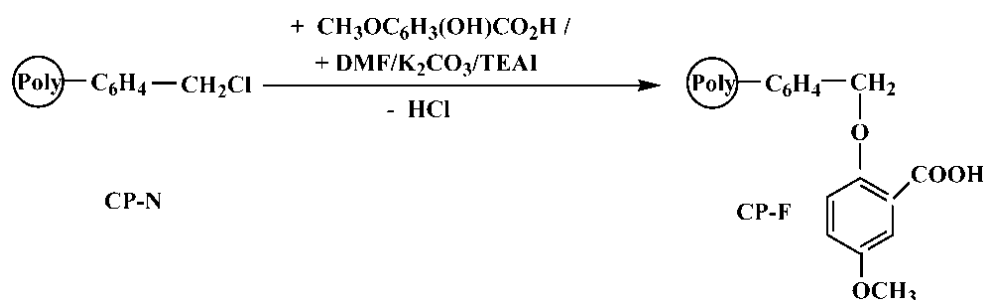


Figura 5.1. Procedura de preparare a adsorbantului polimeric CP-F.

Pe scurt, 5 g de copolimer stiren-6.7% divinilbenzen clorometilat (CP-N), 100 mL soluție apoasă (30%) carbonat de potasiu, 0,2 moli iodură de tetraetilamoniu (TEAI), acid 2-hidroxi-5-metoxibenzoic și 40 mL dimetilformamidă au fost adăugate într-un balon cu fund rotund de 250 mL prevăzut cu un condensator de reflux, agitator mecanic și termometru. Amestecul s-a menținut sub agitare timp de 24 ore la 95°C [264].

După răcire, granulele de polimer au fost separate prin filtrare, spălate cu apă distilată fierbinte (3x20 mL), metanol (3x20 mL), acetonă (3x20 mL) și în final cu dietil eter (3x20 mL) apoi uscate la 50°C timp de 24 h.

5.2. Caracterizarea polimerilor

Comportamentul termic al polimerilor a fost studiat folosind un aparat Netzsch STA 449C, în atmosferă de aer, cu un debit de 20 mL min⁻¹. Curbele TG-DSC au fost înregistrate în intervalul 25-1000°C, cu o viteză de încălzire de 10 K min⁻¹, utilizând creuzete de alumină.

Spectrele FTIR au fost înregistrate folosind un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în intervalul 400-4000 cm⁻¹, folosind tehnica pastilării în KBr și o rezoluție de 4 cm⁻¹. Izotermele de adsorbție – desorbție a N₂ au fost înregistrate cu un aparat Micromeritics ASAP 2020, la 77 K după ce probele au fost degazate la 50°C în vid pentru 24 h. Aria suprafeței specifice a polimerilor, S_{BET}, a fost calculată prin metoda BET (Brunauer - Emmet - Teller), iar distribuția porilor a fost calculată din curbele de desorbție folosind metoda Barret - Joyner - Hallenda (BJH). Morfologia probelor a fost studiată prin microscopie electronică de baleaj (SEM), folosind un microscop FEI Quanta FEG 250. Analiza elementală a fost efectuată prin analiză de energie dispersivă cu raze - X (EDX) folosind un instrument FEI Inspect S.

5.3. Experimente de adsorbție

Experimentele de adsorbție au fost efectuate într-un agitator termostatat, la 25°C, cu o viteză de agitare de 200 rpm, lucrându-se la pH-ul natural al soluției.

Concentrația poluanților în soluția apoasă a fost monitorizată cu un spectrofotometru UV-VIS model UVmini-1240 SHIMADZU, la lungimea de undă corespunzătoare maximului de adsorbție: 317 nm pentru p-NP, 464 nm pentru MO și 280 nm pentru 3-AP.

Capacitatea maximă de adsorbție a fost calculată folosind ecuația (2.1), respectiv randamentul de eliminare al poluanților a fost determinat folosind ecuația (2.2).

5.4. Rezultate și discuții

5.4.1. Caracterizarea polimerilor

Spectrele FTIR ale polimerului nefuncționalizat (stiren-divinilbenzen clorometilat (CP-N)) și al celui funcționalizat (CP-F) sunt prezentate comparativ în figura 5.2.

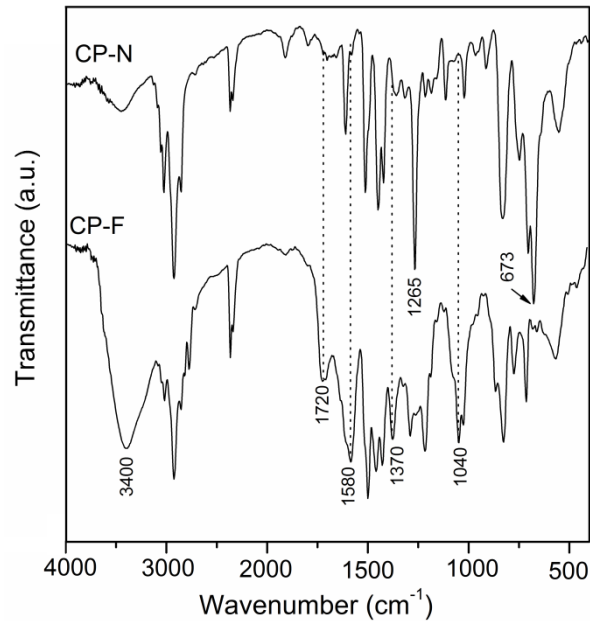


Figura 5.2. Spectrele FTIR ale polimerilor CP-N și CP-F.

Din figura 5.2 se pot observa benzile suplimentare apărute în spectrul polimerului funcționalizat CP-F comparativ cu spectrul polimerului nefuncționalizat CP-N, ceea ce confirmă funcționalizarea polimerului.

Prezența grupărilor $-\text{COOH}$ pe suprafața polimerului CP-F sunt confirmate de banda localizată la 1720 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor de întindere $\text{C}=\text{O}$ în aril- COOH și de benzile localizate la 1580 și 1370 cm^{-1} atribuite vibrațiilor de întindere $\text{C}=\text{O}$ în grupările $-\text{COO}^-$, care lipsesc din spectrul polimerului CP-N. Banda localizată la 1040 cm^{-1} în spectrul polimerului CP-F este atribuită vibrațiilor de întindere $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [265]. Banda largă de la 3400 cm^{-1} , atribuită vibrațiilor de întindere $-\text{OH}$, este mult mai intensă în spectrul CP-F comparativ cu CP-N, în timp ce benzile localizate la 1265 și 673 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor $-\text{CH}_2\text{Cl}$ și $\text{C}-\text{Cl}$ [265, 266], scad în intensitate ca rezultat al funcționalizării polimerului CP-N.

Curbele DSC și TG/DTG pentru cei doi polimeri (CP-F și CP-N) sunt prezentate în figura 5.3.

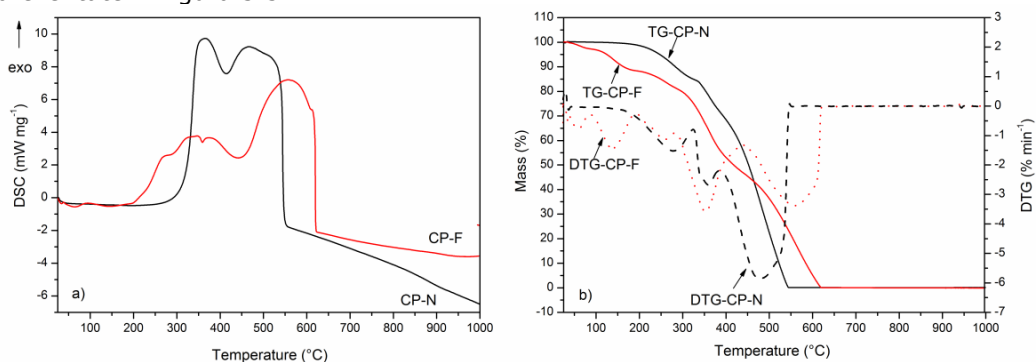


Figura 5.3. Curbele DSC (a) și TG/DTG (b) pentru polimerii CP-N și CP-F.

Curba DSC (Fig. 5.2(a)) prezintă un efect exoterm puternic în intervalul 320 – 550°C pentru polimerul CP-N și respectiv, 200 – 650°C pentru polimerul CP-F, atribuit degradării oxidative a celor doi polimeri. Poate fi observat efectul exoterm mai larg în cazul polimerului CP-F comparativ cu CP-N, acompaniat cu pierderea de masă în mai multe etape, așa cum rezultă din curbele TG-DTG (Fig. 5.2(b)). Acest comportament este în concordanță cu structura mai mare a polimerului CP-F ca rezultat al funcționalizării.

Izotermele de adsorbție – desorbție ale N₂ și distribuția dimensiunii porilor pentru cei doi adsorbanți sunt prezentate în figura 5.4.

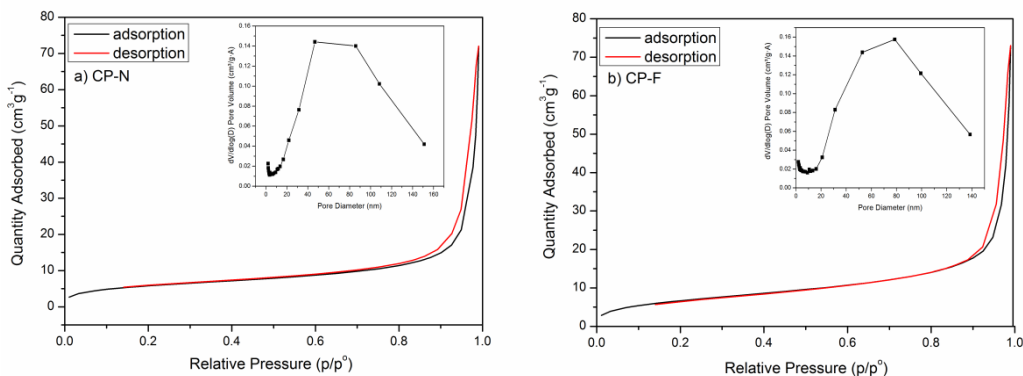


Figura 5.4. Izotermele de adsorbție – desorbție ale N₂ și distribuția porilor (inserată) pentru: polimerii CP-N (a) și CP-F (b).

Se poate observa că ambii adsorbanți prezintă izoterme de tipul II cu histerază H3, în concordanță cu clasificarea IUPAC. Distribuția dimensiunii porilor calculată prin metoda BJH, din datele de desorbție (inserată în figura 5.3) evidențiază prezența macroporilor în ambii adsorbanți, CP-N și CP-F. Caracteristicile celor doi polimeri sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5. 1. Caracteristicile polimerilor CP-N și CP-F

Proba	Aria suprafeței specifice BET [m ² g ⁻¹]	Diametrul mediu al porilor [nm]	Volumul cumulat al porilor [cm ³ g ⁻¹]
CP-F	25,21	17,98	0,114
CP-N	21,47	22,57	0,112

Din tabelul 5.1 se pot observa proprietățile foarte asemănătoare ale celor doi polimeri, nefuncționalizat (CP-N) și funcționalizat (CP-F), în ceea ce privește aria suprafeței specifice, diametrul mediu al porilor și volumul cumulat.

Comparând imaginile SEM pentru polimerii CP-N (Figura 5.5) și CP-F (Figura 5.6), poate fi observată creșterea diametrului particulelor în cazul polimerului CP-F ca urmare a funcționalizării. Funcționalizarea polimerului CP-F cu grupări carboxil a fost dovedită de asemenea de conținutul mai mare de oxigen al polimerului CP-F, așa cum rezultă din spectrul EDX (Figura 5.6).

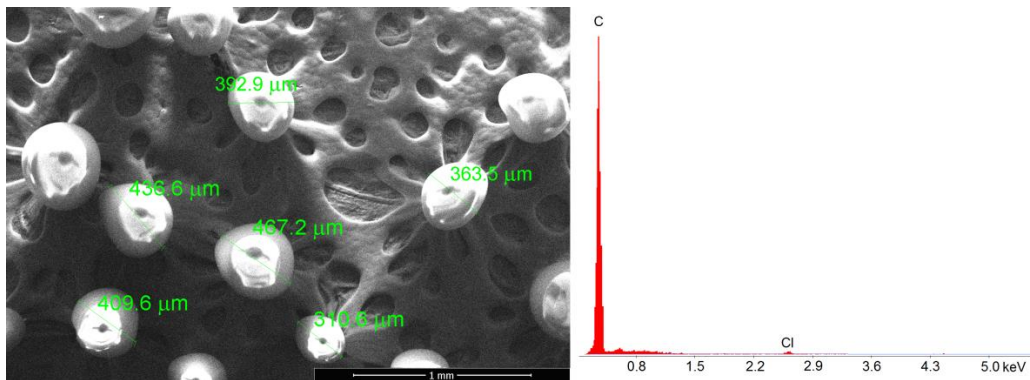


Figura 5.5. Analiza SEM – EDX pentru polimerul CP-N.

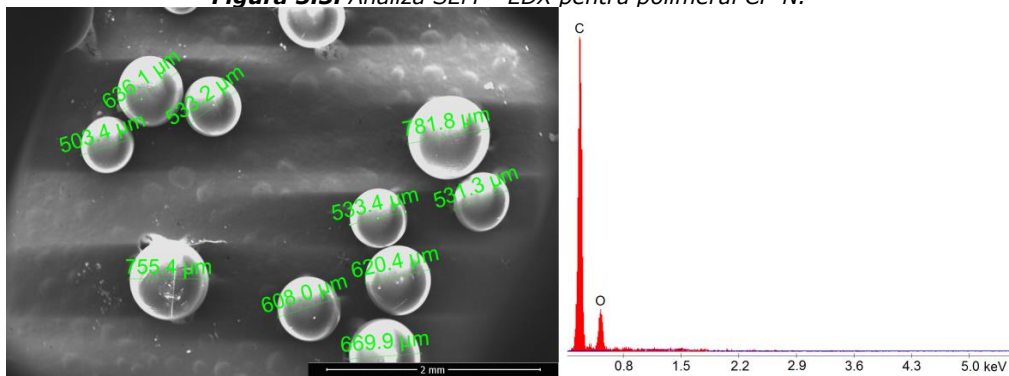


Figura 5.5. Analiza SEM – EDX pentru polimereul CP- F.

5.4.2. Adsorbția p-NP din soluții apoase

p-Nitrofenolul este un acid slab ($pK_a=7.15$ la 25°C) iar echilibrul de ionizare în soluții apoase este prezentat în figura 5.7.

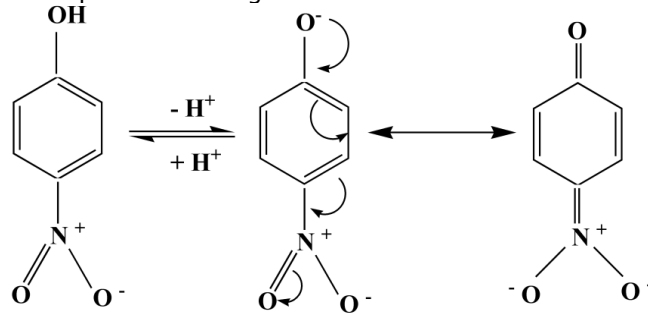


Figura 5.7. Echilibrul de ionizare al p-NP în soluții apoase

Toate experimentele de adsorbție au fost efectuate la pH-ul natural al soluțiilor ($\text{pH}=5.5$) când p-NP este în formă neionizată [267-269].

5.4.2.1. Influența concentrației inițiale și mecanismul de adsorbție

Efectul concentrației inițiale asupra cantității de p-NP adsorbite la echilibru pe polimerii CP-N și CP-F este prezentată în figura 5.8. (cantitatea de adsorbant 2 g L⁻¹)

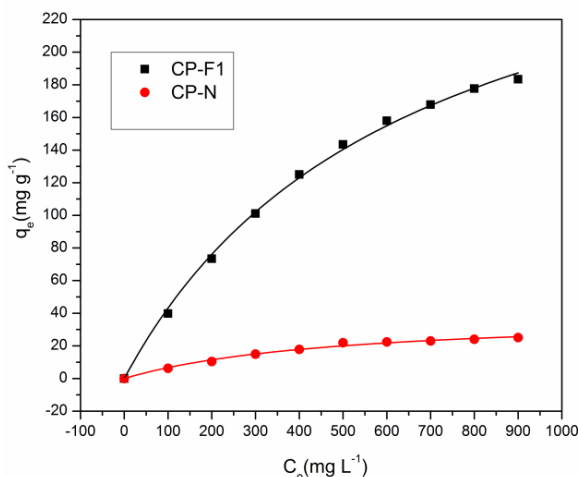


Figura 5.8. Efectul concentrației inițiale asupra adsorbției p-NP pe polimerii CP-F și CP-N.

Din figura 5.8 se observă că în urma funcționalizării, polymerul CP-F prezintă o capacitate de adsorbție mult mai mare decât polymerul CP-N nefuncționalizat pe întreg intervalul de concentrații inițiale. Astfel, în timp ce cantitatea adsorbită la echilibru de adsorbantul CP-N crește nesemnificativ, până la 25 mg g^{-1} pentru o concentrație inițială de 900 mg L^{-1} p-NP, în cazul polymerului CP-F, ca urmare a funcționalizării, cantitatea adsorbită la echilibru crește până la 183 mg g^{-1} pentru aceeași concentrație inițială de p-NP. În concordanță cu datele raportate în literatură [266, 270], printre multitudinea de factori care influențează capacitatea adsorbantilor de a elimina diferiți poluanți din soluții apoase, interacțiunile adsorbant-adsorbit joacă un rol major. Interacțiunile hidrofobe, forțele van der Waals, legăturile de hidrogen și interacțiunile electrostatice sunt considerate forțele cele mai importante care conduc procesul de adsorbție al compușilor fenolici pe adsorbânți polimerici [266, 271– 274].

Având în vedere că aria suprafeței specifice BET și structura poroasă a polimerilor CP-N și CP-F sunt practic similare (Tabelul 5.1) iar singura diferență este prezența grupărilor carboxil pe suprafața polymerului CP-F ca urmare a funcționalizării, diferența mare dintre capacitățile de adsorbție ale celor doi polimeri poate fi explicată pe baza mecanismului de adsorbție a p-NP.

Zolfagari și colaboratorii [269] consideră că la $\text{pH} \leq 6$, p-NP prezintă un model planar și astfel poate fi adsorbit cu ușurință de polymerul CP-N prin interacțiuni $\pi - \pi$ între nucleul benzenic al p-NP și nucleul benzenic al CP-N. Astfel adsorbția p-NP pe polymerul nefuncționalizat CP-N are loc ca urmare a interacțiunilor $\pi - \pi$, ilustrate schematic în figura 5.9.

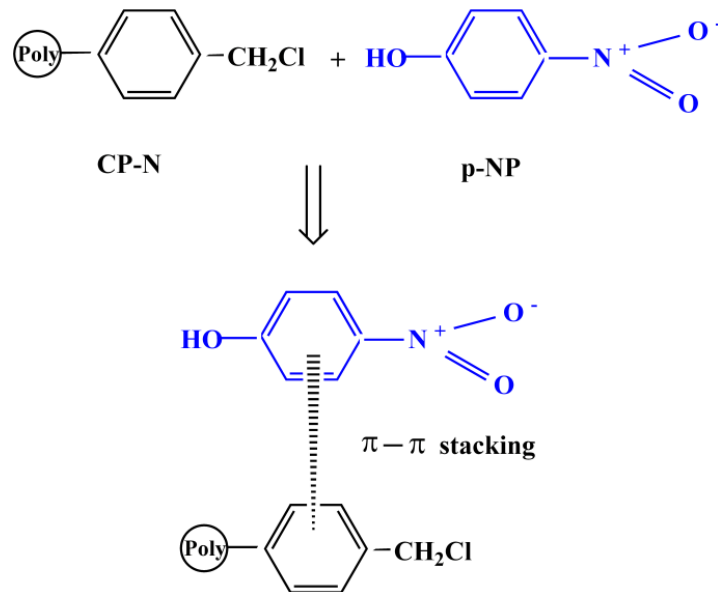


Figura 5.9. Ilustrarea schematică a posibilelor interacțiuni dintre p-NP și adsorbantul CP-N.

În cazul polimerului CP-F, rezultat prin funcționalizarea polimerului CP-N cu grupări carboxil, adsorbția p-NP este controlată de asemenea de interacțiuni n- π ilustrate în figura 5.10(a). Pe lângă interacțiunile n- π se pot forma însă cu ușurință și legături de hidrogen, ilustrate în figura 5.10(b).

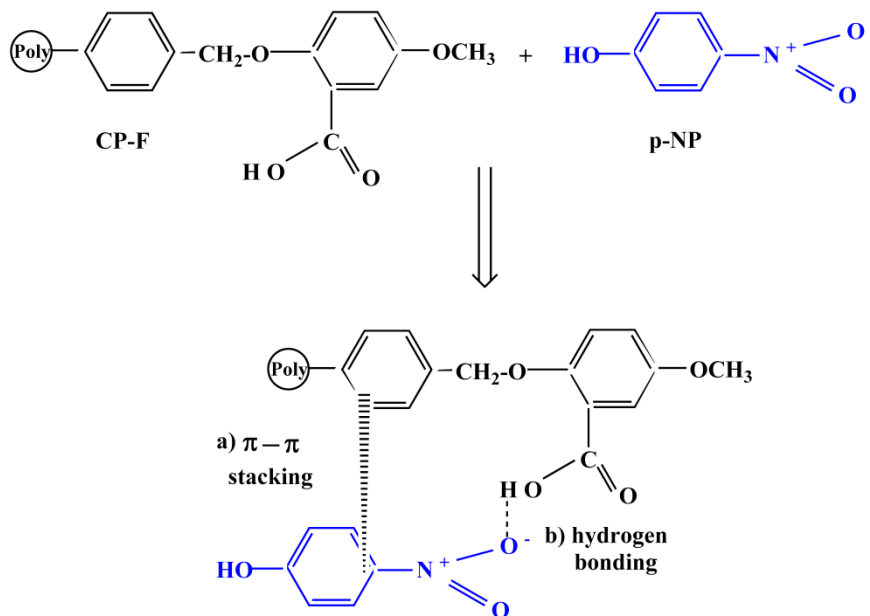


Figura 5.10. Ilustrarea schematică a posibilelor legături dintre p-NP și adsorbantul CP-N (a) interacțiuni n- π , (b) legături de hidrogen.

Așa cum este raportat în literatură [269, 271, 272, 275], legăturile de hidrogen trebuie luate în considerare și între grupările C=O din CP-F și grupările OH din p-NP respectiv între grupările OH din CP-și grupările OH din p-NP.

Prin urmare, legăturile de hidrogen sunt principalele forțe ce conduc la adsorbția p-NP pe adsorbantul CP-F. În consecință, prezența grupărilor carboxil, ca urmare a funcționalizării polimerului CP-N, permit formarea legăturilor de hidrogen care pot explica creșterea semnificativă a capacității de adsorbție a polimerului CP-F comparativ cu polimerul CP-N.

Considerând capacitatea foarte scăzută de adsorbție a p-NP pe polimerul CP-N, studiile viitoare de adsorbție au fost efectuate doar pe adsorbantul CP-F.

5.4.2.2. Influența timpului de contact

Efectul timpului de contact asupra cantității de p-NP adsorbită pe polimerul CP-F este prezentată în figura 5.11. Experimentele au fost efectuate pornind de la o concentrația inițială de 100 mg L^{-1} p-NP și o masă de adsorbant de 2 g L^{-1} .

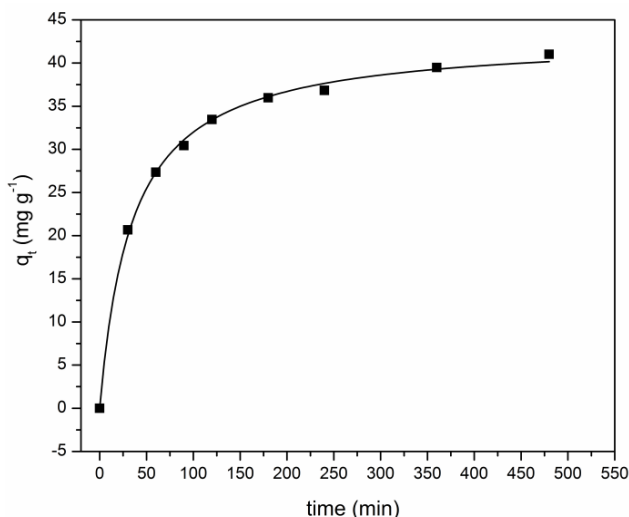


Figura 5.11. Efectul timpului de contact asupra cantității de p-NP adsorbite pe polimerul CP-F.

Din figura 5.11 se observă că procesului de adsorbție se desfășoară practic în două etape: una rapidă în care 88% din cantitatea de p-NP este adsorbită în primele 180 min și apoi una lentă în care restul de 12% este adsorbit în următoarele 300 min. Acest comportament poate fi explicat pe baza numărului mare de centre active disponibile pe suprafața adsorbantului CP-F, centre care se ocupă gradual în timp ca rezultat al procesului de adsorbție. Se poate observa că echilibrul a fost atins după 8 h.

5.4.2.3. Influența masei de adsorbant

Efectul masei de adsorbant CP-F asupra adsorbției p-NP (concentrația inițială 100 mg L^{-1}) este prezentată în figura 5.12.

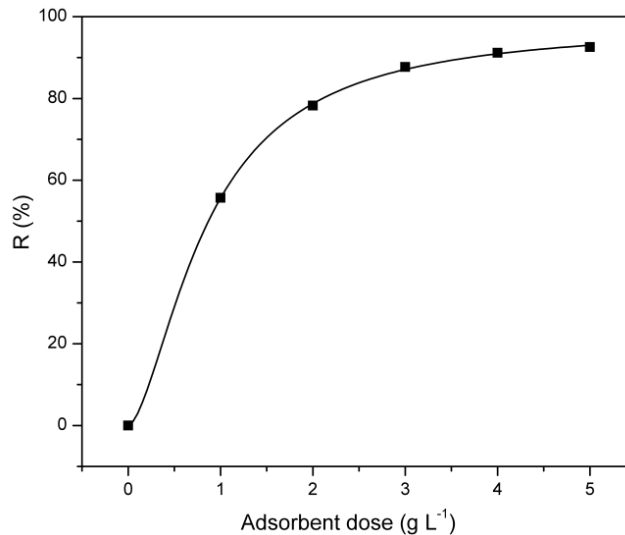


Figura 5.12. Efectul masei de CP-F asupra adsorbției p-NP.

Așa cum se observă din figura 5.12, eficiența eliminării p-NP pe CP-F crește cu creșterea masei de adsorbant, ceea ce poate fi explicat pe baza creșterii numărului de centre active disponibile pe suprafața adsorbantului. Poate fi observată o creștere importantă a eficienței eliminării p-NP de la 56% la 88% ca urmare a creșterii masei de adsorbant de la 1 la 3 g L⁻¹; apoi creșterea masei de adsorbant de la 3 la 5 g L⁻¹ conduce la o creștere a eficienței de eliminare doar de la 88 % la 92%. În continuare, studiile de adsorbție au fost efectuate folosind o masă de adsorbant de 2 g L⁻¹.

5.4.2.4. Studii cinetice

Informații referitoare la parametri cinetici și mecanismul adsorbției p-NP pe adsorbantul CP-F au fost obținute prin prelucrarea datelor experimentale folosind patru modele cinetice: pseudo-ordinul 1 (ec. 2.3) [94], pseudo-ordinul doi (ec. 2.4) [95], ecuația Elovich (ec. 2.5) [96] și modelul difuziei între particule propus de Weber și Morris (ec.2.6) [97]. Experimentele cinetice au fost efectuate la 25°C, concentrația inițială de p-NP a fost 100 mg L⁻¹ și masa de adsorbant de 2 g L⁻¹.

Fiecare model cinetic a fost verificat prin regresie liniară folosind software-ul ORIGIN 8.

Reprezentările grafice rezultate din prelucrarea datelor experimentale sunt redate în figura 5.13 iar parametri cinetici sunt prezentați în tabelul 5.2.

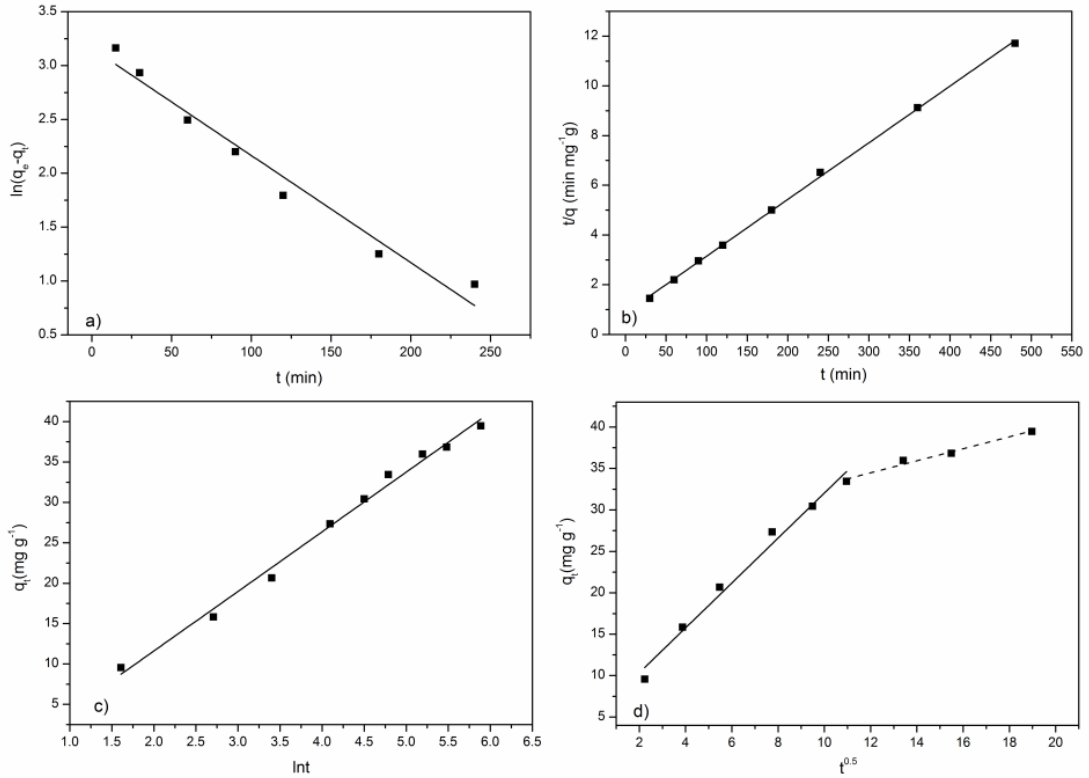


Figura 5.13. Cinetica adsorbției p-NP pe CP-F: (a) pseudo-ordinul unu, (b) pseudo-ordinul doi, (c) ecuația Elovich, (d) difuzia între particule.

Tabelul 5.2. Parametri cinetici pentru adsorbția p-NP pe adsorbantul CP-F

Modelul cinetic	Parametri cinetici	
Pseudo-ordin unu	$q_{e,calc}$ [mg g^{-1}]	23,6
	$q_{e,exp}$ [mg g^{-1}]	41,2
	$k_1 \cdot 10^3$ [min^{-1}]	9,95
	R^2	0,96502
Pseudo-ordin doi	$q_{e,calc}$ [mg g^{-1}]	43,8
	$q_{e,exp}$ [mg g^{-1}]	41,2
	$k_2 \cdot 10^4$ [$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$]	6,02
	h [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$]	1,15
	R^2	0,99925
Modelul Elovich	a [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$]	4,82
	β [g mg^{-1}]	0,14
	R^2	0,99102
Modelul difuziei între particule (a doua porțiune liniară)	k_i [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$]	0,72
	c [mg g^{-1}]	25,8
	R^2	0,97348

Dependența liniară a funcției $t/q=f(t)$ (Fig. 5.11(b)), valoarea coeficientului de corelare, R^2 , aproape unitară și valoarea q_e calculată foarte apropiată de valoarea q_e experimentală (Tabelul 5.2) indică faptul că adsorbția p-NP pe polimerul CP-F este descrisă cel mai bine de modelul de pseudo-ordin doi. Rezultate similare au fost raportate în literatură pentru adsorbția p-NP pe fibre de cărbune activ [268], turbă braziliană [276], cenușă zeolitică [277], adsorbant pe bază de metacrilat [275], rășini funcționalizate cu grupări formaldehidă carboxil [278].

În ceea ce privește modelul Weber și Morris, se observă că reprezentarea funcției $q_t=f(t^{0.5})$ (Fig. 5.11(d)) nu este liniară pe tot intervalul de timp, așa cum descrie ecuația (2.6), ceea ce înseamnă că mecanismul de adsorbție a p-NP pe polimerul CP-F nu este controlat numai de difuzia intraparticule. Pot fi observate două regiuni liniare care indică faptul că procesul de adsorbție se desfășoară în două etape [279]. Prima porțiune liniară, în intervalul 5-120 min, poate fi datorată difuziei foarte rapide a moleculelor de p-NP din soluție pe suprafața adsorbantului. A doua porțiune liniară, după 120 min, poate fi datorată difuziei moleculelor de p-NP în centrele active prezente pe suprafața adsorbantului [276, 280, 281].

5.4.2.5. Izoterme de adsorbție

Studiul izotermelor de adsorbție oferă informații importante cu privire la afinitățile dintre adsorbant și adsorbit, proprietățile suprafeței adsorbantului și performanțele acestuia în procesul de adsorbție. Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul celor mai folosite izoterme: Langmuir (ec. 2.8) [104], Freundlich (ec. 2.9) [104], Redlich-Peterson (ec. 2.10) [105] și Sips (ec. 2.11) [105].

Parametri celor patru izoterme au fost calculați prin regresie neliniară, folosind software-ul ORIGIN 8.

Rezultatele obținute în urma reprezentării celor patru izoterme sunt redată în figura 5.14, iar valorile parametrilor teoretici, coeficienții de corelare (R^2) și valorile χ^2 sunt prezentate în tabelul 5.3.

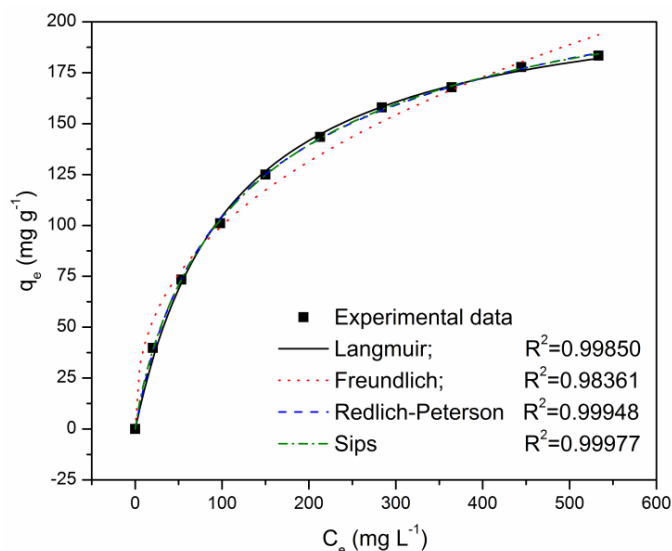


Figura 5.14. Izotermele adsorbției p-NP pe CP-F.

Tabelul 5.3. Parametri izotermelor pentru adsorbția p-NP pe CP-F

Izoterma	Parametri	
Langmuir	q_m [mg g ⁻¹]	219,45
	K_L [L mg ⁻¹]	0,00911
	R^2	0,99850
	χ^2	5,81674
Freundlich	K_F [((mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n})g ⁻¹)]	16,22
	n	2,5319
	R^2	0,98361
	χ^2	63,596
Redlich-Peterson	K_{RP} [L mg ⁻¹]	2,43
	a_{RP} [(L mg ⁻¹) ^{β}]	0,0209
	b	0,90166
	R^2	0,99948
	χ^2	2,02729
Sips	q_m [mg g ⁻¹]	243,37
	K_S [L mg ⁻¹]	0,0143
	n	0,8571
	R^2	0,99977
	χ^2	0,89892

Comparând valorile R^2 și χ^2 pentru izotermele analizate (Tabelul 5.3), se observă ca izoterma Sips este cea mai potrivită pentru descrierea adsorbției p-NP pe polimerul CP-F. Este cunoscut faptul că izoterma Sips este o ecuație empirică [105], o combinație a izotermelor Langmuir și Freundlich. Pentru $n=1$, ecuația (2.11) se reduce la izoterma Langmuir (ec. 2.8) iar pentru concentrații de echilibru mai scăzute, apropiate de 0, izoterma Sips se reduce la izoterma Freundlich (ec. 2.9). Rezultatele noastre sugerează faptul că adsorbția p-NP pe CP-F corespunde unei combinații a izotermelor Langmuir și Freundlich, mai apropiată de modelul Langmuir ținând cont de valoarea $n = 0.8571$, care este apropiată de $n=1$.

Valoarea exponentului n din izoterma Freundlich oferă de asemenea informații cu privire la procesul de adsorbție. În concordanță cu datele din literatură [104], valori pentru n cuprinse în intervalul 2-10 indică o adsorbție bună. Din tabelul 5.3 se observă că valoarea $n=2.5319$ ceea ce indică faptul că CP-F este un bun adsorbant pentru eliminarea p-NP.

Trebuie remarcată de asemenea capacitatea maximă de adsorbție a polimerului CP-F rezultată din izoterma Sips de 243.37 mg g⁻¹, care este mai mare comparativ cu alte rezultate raportate în literatură pentru adsorbția p-NP pe diferiți adsorbanti (Tabelul 5.4).

Tabelul 5. 4. Comparație cu privire la eliminarea p-NP folosind diferiți adsorbanti

Adsorbant	q_m [mg g ⁻¹]	Masa de adsorbant [g L ⁻¹]	Timp de echilibru	Condiții de adsorbție	Referințe
Adsorbant zeolitic	91,99	-	4 h	T=30	[277]
	82,71				
	55,04				
Rășină XAD-4	43,54	2	20 h	T=27	[278]
	46,06			T=32	
	45,19			T=37	
Rășină funcționalizată cu grupări formaldehidă carboxil (HJ-1)	192,7	2	20 h	T=27	[278]
	189,8			T=32	
	183,5			T=37	
Turbă braziliană	23,39	2	4 h	pH=8	[276]
				T=15	
Hidroxizi dubli nichel-aluminiu	77,7	0.1	24 h	T=30	[282]
Adsorbant pe bază de metacrilat	49,75	2	10 min	pH=12	[275]
				T=25	
Adsorbant pe bază de metacrilat	17,64			pH=6	
				T=25	
Cărbune activ (AC)	91	2	15 min	pH=4	[280]
Cărbune activ magnetic (MAC)	85			T=25	
Ciclodextrin incorporat în cărbune activ	28,57	0.9	3 h	pH=10	[269]
				T=25	
	40			pH=6	
				T=25	
CP-F	243,37	2	8 h	pH=5.5	Studiul prezent [262]
				T=25	

5.4.3. Adsorbția colorantului metil orange din soluții apoase

5.4.3.1. Efectul concentrației inițiale

Efectul concentrației inițiale, în intervalul 100 – 600 mg L⁻¹, asupra adsorbției MO pe copolimerul funcționalizat CP-F este prezentat în figura 5.15. Masa de adsorbant folosită a fost de 2 g L⁻¹.

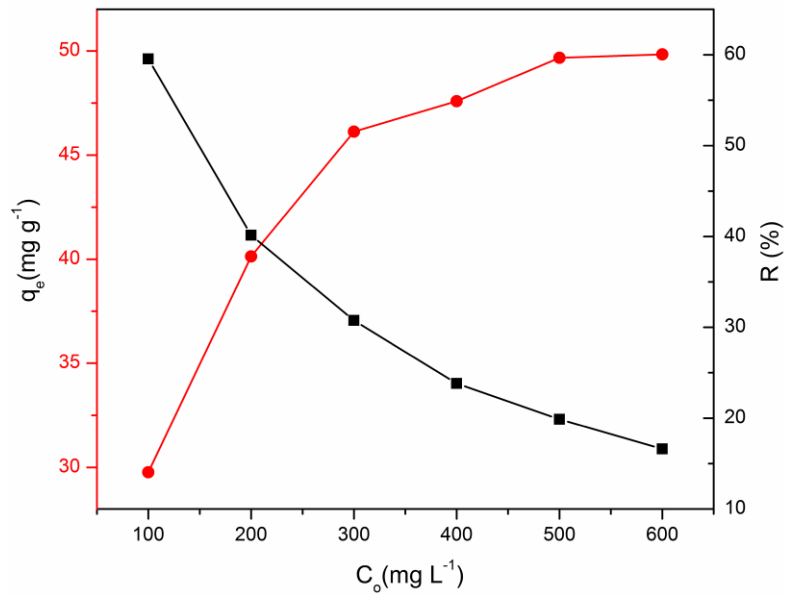


Figura 5.15. Efecul concentrației inițiale asupra adsorbției MO pe CP-F.

Rezultatele sunt în concordanță cu datele din literatură, arătând creșterea cantității de MO adsorbită la echilibru și scăderea procentului de poluant eliminat cu creșterea concentrației inițiale, ceea ce indică faptul că eliminarea MO este dependentă de concentrație [258].

5.4.3.2. Influența timpului de contact

Cantitatea de MO adsorbită pe CP-F în funcție de timpul de contact este prezentată în figura 5.16. ($C_0=100$ mg L⁻¹, $m=2$ g L⁻¹).

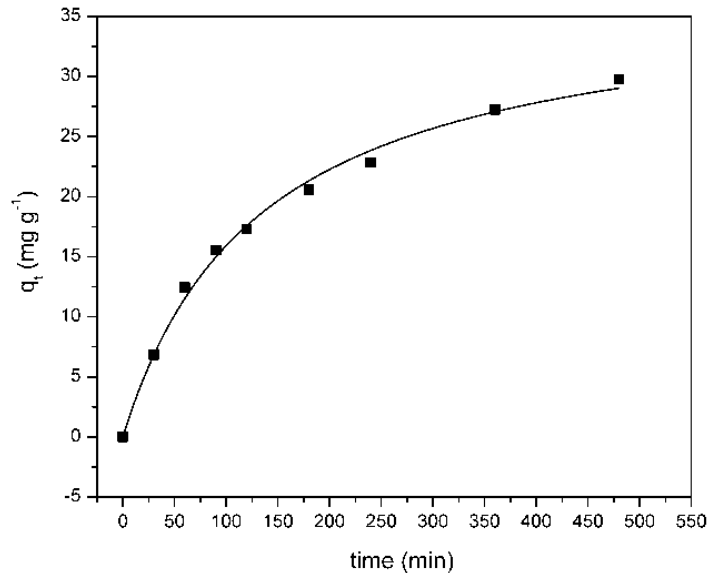


Figura 5.16. Efectul timpului de contact asupra adsorbției MO pe adsorbantul CP-F.

Se poate observa creșterea rapidă a cantității de MO adsorbită în primele 200 min ale procesului de adsorbție. Acest comportament poate fi explicat pe baza numărului mare de centre active libere, disponibile pe suprafața copolimerului CP-F, centre care se ocupă în timp ca urmare a procesului de adsorbție. Din figura 5.16 rezultă că echilibrul de adsorbție este atins după 6 h.

5.4.3.3. Studii cinetice

Experimentele cinetice au fost efectuate la 25°C , concentrație inițială 100 mg L^{-1} MO și 2 g L^{-1} adsorbant.

Datele experimentale au fost prelucrate cu patru modele cinetice: Lagergren pseudo – ordinul unu (ec. 2.3), pseudo – ordinul doi (ec. 2.4), ecuația Elovich (ec. 2.5) și modelul difuziei între particule (ec. 2.6) propusă de Weber și Morris. Dreptele rezultate în urma prelucrării datelor experimentale sunt redată în figura 5.17 iar valorile parametrilor cinetici sunt prezentate în tabelul 5.5.

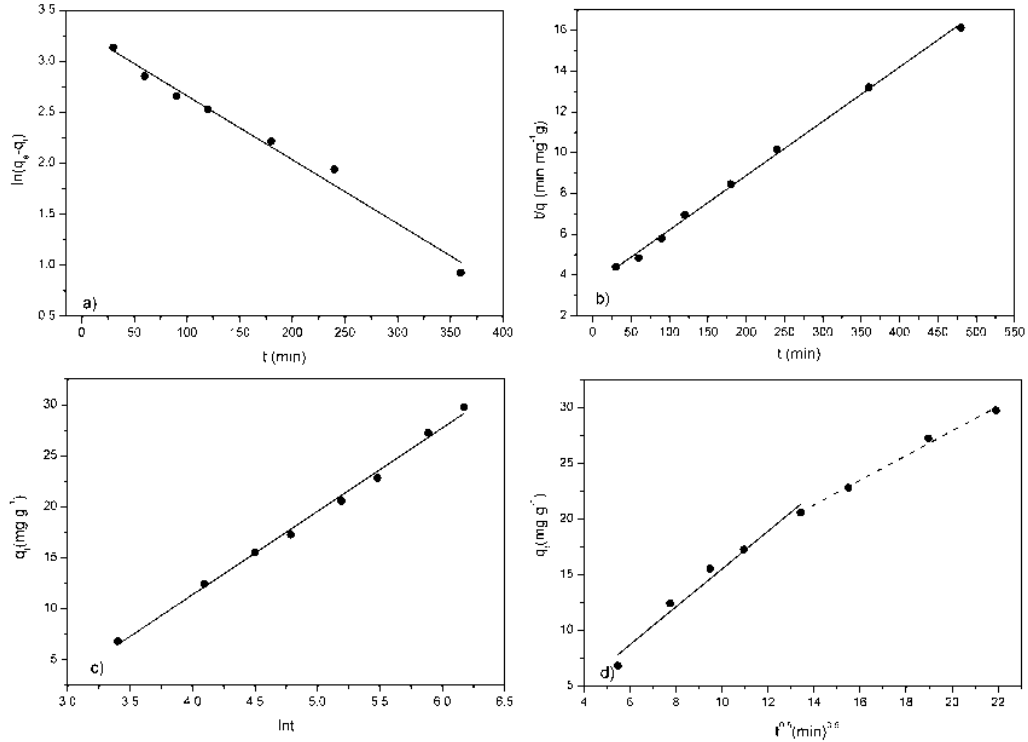


Figura 5.17. Cinetica adsorbției MO pe CP-F: (a) pseudo – ordinul unu, (b) pseudo – ordinul doi, (c) ecuația Elovich, (d) modelul difuziei între particule

Tabelul 5.5. Parametrii cinetici pentru adsorbție MO pe adsorbantul CP-F

Modelul cinetic	Parametrii cinetici	
Pseudo-ordin unu	$q_{e,calc}$ [$mg\ g^{-1}$]	26,84
	$q_{e,exp}$ [$mg\ g^{-1}$]	29,77
	$k_1 \cdot 10^2$ [min^{-1}]	6,28
	R^2	0,98205
Pseudo-ordin doi	$q_{e,calc}$ [$mg\ g^{-1}$]	37,56
	$q_{e,exp}$ [$mg\ g^{-1}$]	29,77
	$k_2 \cdot 10^4$ [$g\ mg^{-1}\ min^{-1}$]	2,00
	R^2	0,99733
Modelul Elovich	α [$mg\ g^{-1}\ min^{-1}$]	0,60
	β [$g\ mg^{-1}$]	0,12
	R^2	0,99484
Modelul difuziei între particule (a doua porțiune liniară)	k_i [$mg\ g^{-1}\ min^{-0.5}$]	1,10
	c [$mg\ g^{-1}$]	5,83
	R^2	0,99147

Din figura 5.17 se observă dependența liniară a funcției $t/q=f(t)$ precum și valoarea aproape unitară a coeficientului de corelare R^2 (tabelul 5.5) ceea ce indică faptul că cinetica adsorbției MO pe polimerul CP-F este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi. Reprezentarea funcției $q_t =f(t^{0.5})$ nu este liniară pe tot intervalul,

cea ce înseamnă că mecanismul de adsorbție al MO pe adsorbantul CP-F nu este controlat numai de difuzia între particule.

5.4.2.4. Izoterme de adsorbție

Datele experimentale de echilibru au fost prelucrate după cele mai utilizate izoterme: Langmuir (ec. 2.8), Freundlich (ec. 2.9) și Redlich-Peterson (ec. 2.10). Corelarea datelor experimentale de echilibru cu ecuațiile celor trei izoterme este redată în figura 5.18, iar parametri teoretici ai izotermelor împreună cu coeficienții de corelare, R^2 , și valorile χ^2 sunt prezentate în tabelul 5.6.

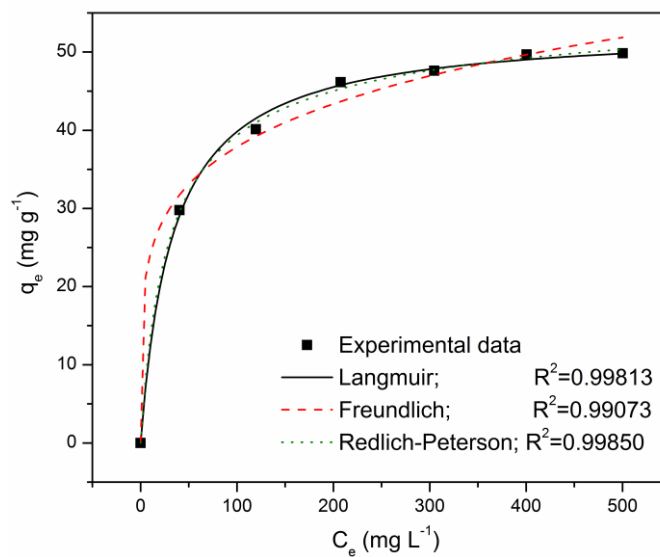


Figura 5.18. Izotermele de adsorbție a MO pe adsorbantul CP-F.

Tabelul 5.6. Parametri izotermelor pentru adsorbția MO pe adsorbantul CP-F

Izoterma	Parametri	
Langmuir	q_m [mg g ⁻¹]	53,12
	K_L [L mg ⁻¹]	0,030
	R^2	0,99813
	χ^2	0,60769
Freundlich	K_F [((mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n})g ⁻¹)]	15,41
	n	5,120
	R^2	0,99073
	χ^2	3,01319
Redlich-Peterson	K_{RP} [L mg ⁻¹]	1,947
	a_{RP} [(L mg ⁻¹) ^{β}]	0,049
	β	0,954
	R^2	0,9985
	χ^2	0,48748

Comparând valorile R^2 și χ^2 ale izotermelor analizate (Tabelul 5.6), rezultă că modelul Redlich-Peterson descrie cel mai bine adsorbția MO pe adsorbantul CP-F. Din tabelul 5.6 se poate observa capacitatea maximă de adsorbție rezultată din izoterma Langmuir care este 53.12 mg g^{-1} , valoare mai mare comparativ cu alte rezultate prezentate în literatură referitoare la adsorbția MO pe alți adsorbanti [231].

5.4.4. Adsorbția 3-aminofenolului din soluții apoase

Capacitatea de adsorbție a copolimerului funcționalizat (CP-F) pentru eliminarea 3-aminofenolului (3-AP) a fost investigată și comparată cu cea a copolimerului stiren-divinilbenzen utilizat ca precursor în sinteză (CP-N).

5.4.4.1. Influența concentrației inițiale

În figura 5.19 este prezentată influența concentrației inițiale a 3-AP asupra capacității de adsorbție pentru copolimerul funcționalizat CP-F comparativ cu copolimerul nefuncționalizat CP-N, folosind o masă de adsorbant de 2 g L^{-1} .

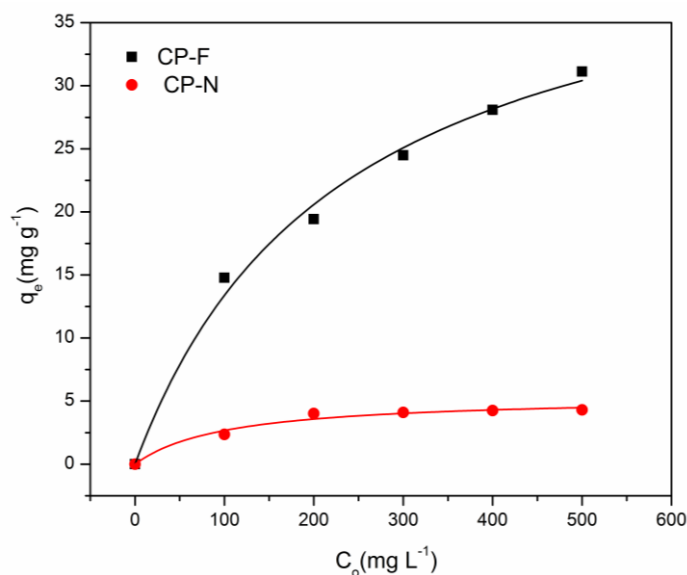


Figura 5.19. Influența concentrației inițiale a 3-AP asupra capacității de adsorbție a adsorbantilor CP-F și CP-N.

Din figura 5.19 se observă creșterea cantității de 3-AP adsorbite la echilibru pe copolimerul funcționalizat CP-F, cu creșterea concentrației inițiale între 100 și 600 mg L^{-1} . În ceea ce privește copolimerul nefuncționalizat CP-N se observă că acesta nu prezintă practic capacitate de eliminare a 3-AP pe întreg intervalul de concentrații inițiale. Din acest motiv, în continuare pentru studiile de adsorbție s-a folosit ca și adsorbant doar copolimerul funcționalizat CP-F.

5.4.4.2. Influența timpului de contact

Eficiența eliminării 3-AP pe adsorbantul CP-F în funcție de timpul de contact, pornind de la o concentrației inițiale de 100 mg L^{-1} și masa de adsorbant de 2 g L^{-1} , este prezentată în figura 5.20.

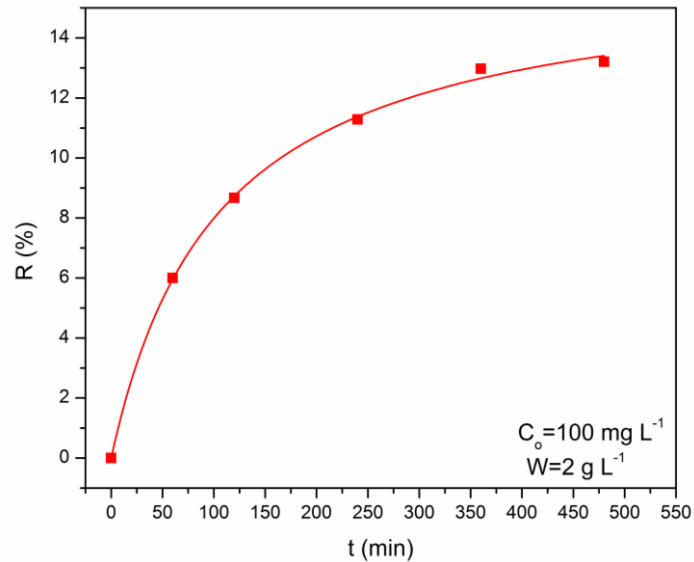


Figura 5.20. Influența timpului de contact asupra eficienței eliminării 3-AP pe adsorbantul CP-F.

Din figura 5.20 se observă creșterea rapidă a eliminării 3-AP în primele 250 min ca urmare a numărului mare de centre active libere, disponibile pe suprafața adsorbantului. Echilibrul de adsorbție a fost atins după aproximativ 350 min.

5.4.4.3. Studii cinetice

Cinetica adsorbției 3-AP pe copolimerul CP-F a fost investigată folosind următoarele modele: pseudo-ordinul unu (Fig. 5.21), pseudo-ordinul doi (Fig. 5.22), ecuația Elovich (Fig. 5.23) și modelul difuziei între particule (Fig. 5.24).

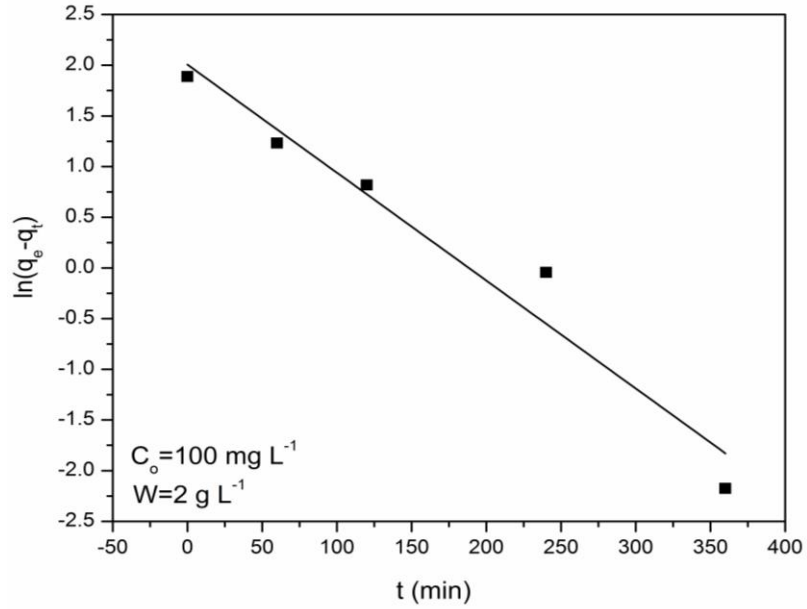


Figura 5.21. Dependența $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ pentru adsorbția 3-AP pe adsorbantul CP-F.

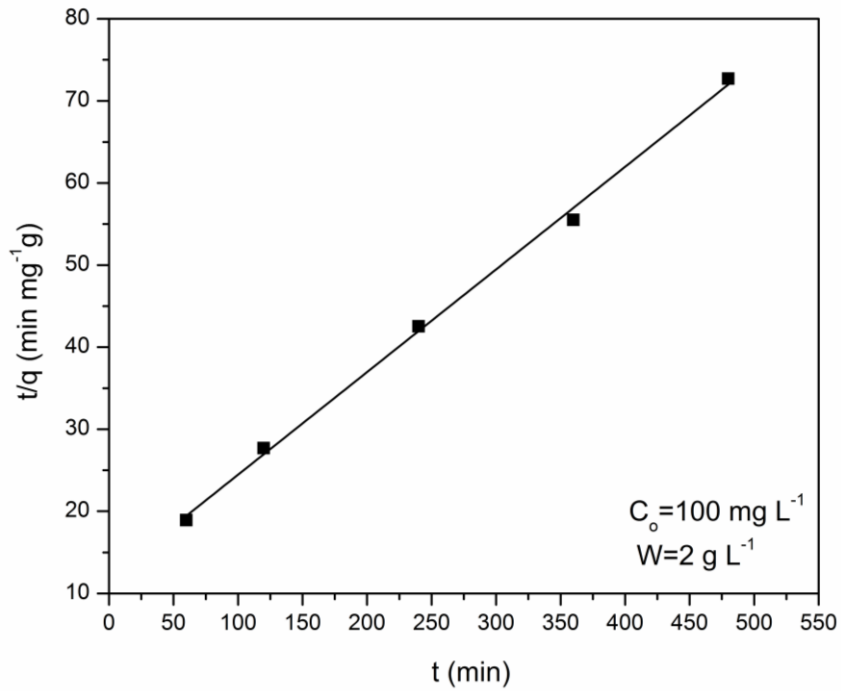


Figura 5.22. Dependența $t/q = f(t)$ pentru adsorbția 3-AP pe adsorbantul CP-F.

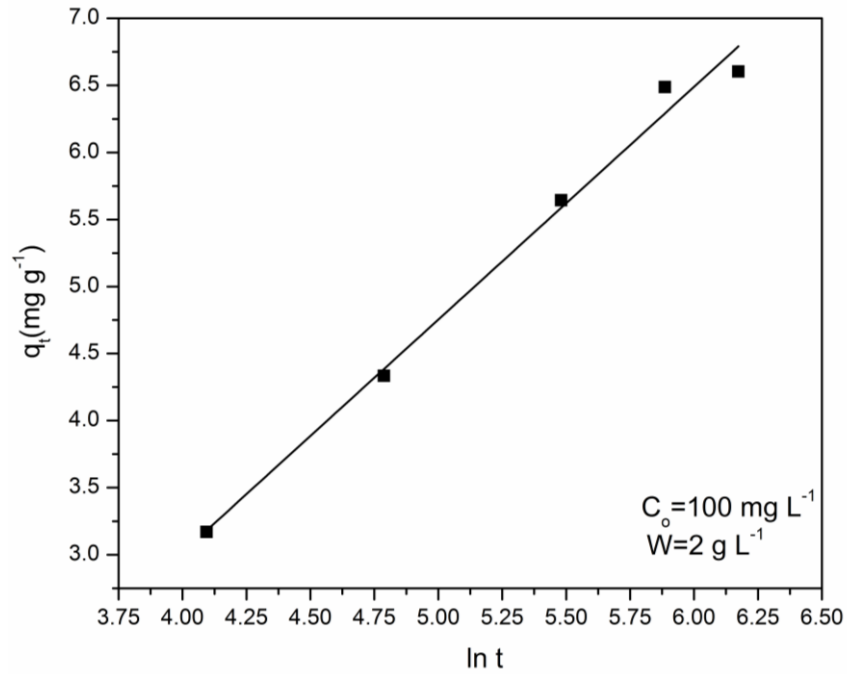


Figura 5.23. Dependenta $q_t=f(\ln t)$ pentru adsorbția 3-AP pe adsorbantul CP-F.

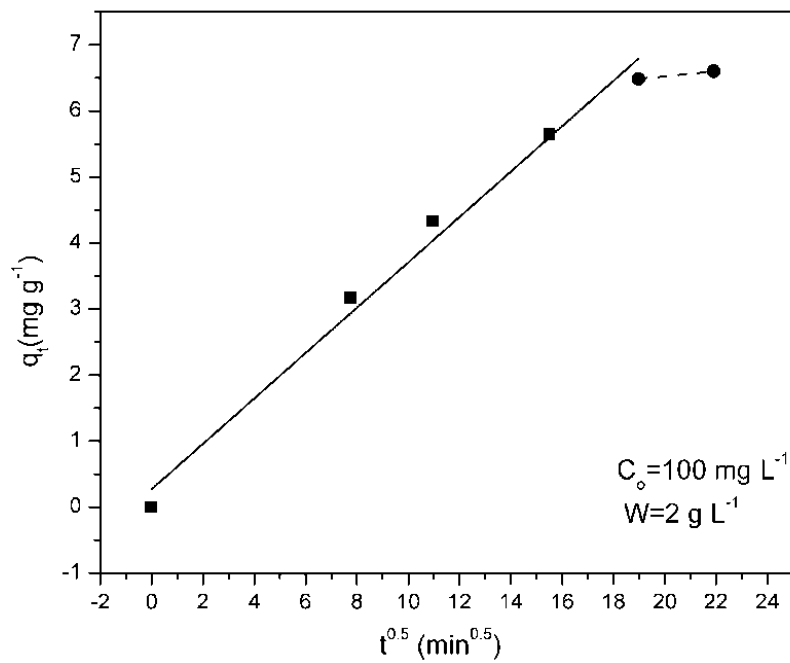


Figura 5.24. Dependenta $q_t=f(t^{0.5})$ pentru adsorbția 3-AP pe copolimerul CP-F.

Valorile parametrilor cinetici, și coeficienții de corelare, R^2 , pentru adsorbția 3-AP pe copolimerul CP-F sunt prezentate în tabelul 5.7.

Tabelul 5.7. Parametri cinetici obținuți pentru adsorbția 3-AP pe copolimerul CP-F

Modelul cinetic	Parametrii cinetici	
Pseudo-ordinul unu	$q_{e,calc}$ [$mg\ g^{-1}$]	7,43
	$q_{e,exp}$ [$mg\ g^{-1}$]	6,60
	$k_1 \cdot 10^2$ [min^{-1}]	1,06
	R^2	0,94384
Pseudo-ordinul doi	$q_{e,calc}$ [$mg\ g^{-1}$]	7,99
	$q_{e,exp}$ [$mg\ g^{-1}$]	6,60
	$k_2 \cdot 10^3$ [min^{-1}]	1,31
	h [$mg\ g^{-1}\ min^{-1}$]	0,08
	R^2	0,99725
Modelul Elovich	a [$mg\ g^{-1}\ min^{-1}$]	0,034
	β [$g\ mg^{-1}$]	0,58
	R^2	0,98785
Modelul difuziei interparticule(a doua porțiune liniară)	k_i [$mg\ g^{-1}\ min^{-0.5}$]	0,31
	c [$mg\ g^{-1}$]	0,51
	R^2	0,95593

Valoarea coeficientului de corelare R^2 , aproape unitar pentru modelul de pseudo-ordinul doi comparativ cu celelalte modele cinetice, indică faptul că cinetica adsorbției 3-AP pe adsorbantul CP-F este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi.

5.4.4.3. Izoterme de adsorbție

Datele experimentale de echilibru pentru adsorbția 3-AP pe adsorbantul CP-F au fost verificate cu ajutorul izotermelor Langmuir (ec. 2.8) și Freundlich (ec. 2.9), prin reprezentarea grafică a funcției $q_e=f(C_e)$ (Fig. 5.25).

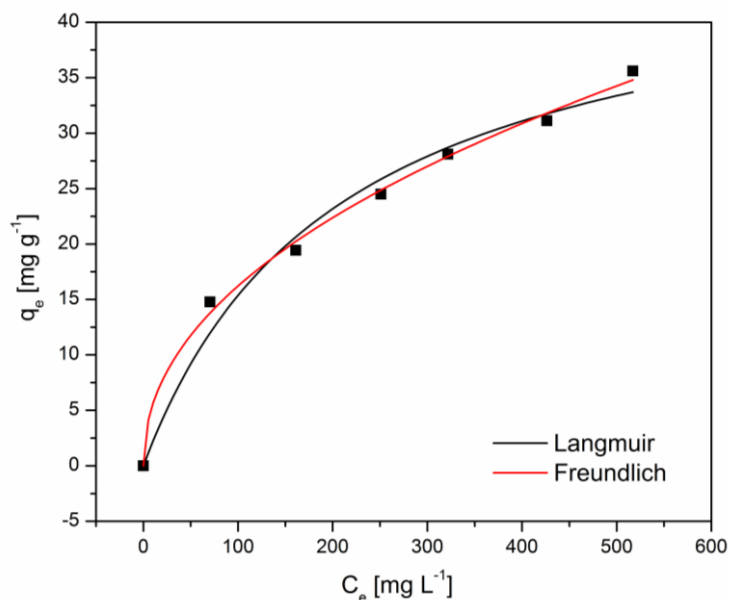


Figura 5.25. Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție a 3-AP pe adsorbantul CP-F.

Parametri izotermelor și coeficienții de corelare pentru adsorbția 3-AP pe adsorbantul CP-F sunt prezentați în tabelul 5.8.

Tabelul 5.8. Parametrii izotermelor de adsorbție și coeficienții de corelare pentru adsorbția 3-AP pe copolimerul CP-F

Modelul izotermei	Parametri	
Langmuir	q_m [mg g ⁻¹]	47,19
	K_L [L mg ⁻¹]	0,00483
	R^2	0,97809
	χ^2	3,119988
Freundlich	K_F [((mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n})g ⁻¹)]	1,90841
	n	2,15234
	R^2	0,99585
	χ^2	0,59057

Comparând valorile coeficienților de corelare pentru cele două izoterme, rezultă că modelul Freundlich descrie cel mai bine procesul de adsorbție, confirmând natura eterogenă a suprafeței adsorbantului.

Capacitatea maximă de adsorbție calculată cu ajutorul izotermei Langmuir este de 47,19 mg g⁻¹.

5.5. Regenerarea și reutilizarea adsorbantului

Posibilitatea de regenerare și reutilizare a polimerului CP-F a fost investigată doar în cazul adsorbției p-nitrofenolului.

Evoluția culorii polimerului CP-F în timpul procesului de adsorbție a p-NP este ilustrată în figura 5.26.

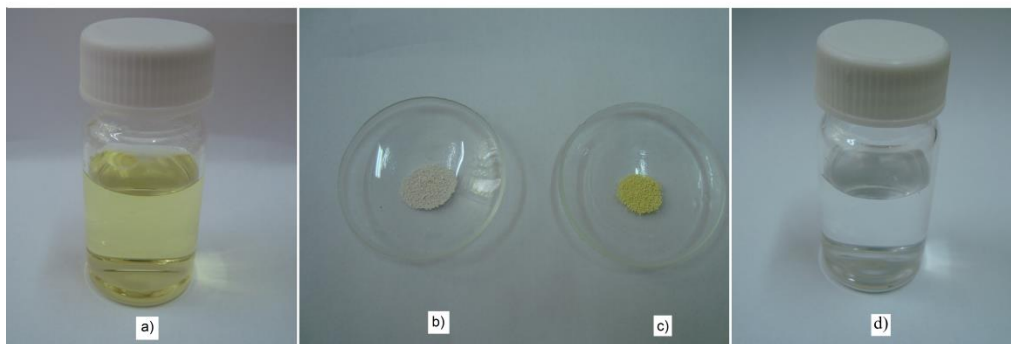


Figura 5.26. Imaginile fotografice pentru: (a) soluția de p-NP ($C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$); (b) polimerul CP-F înaintea adsorbției; (c) polimerul CP-F după adsorbție ($m=3 \text{ g L}^{-1}$); (d) soluția de p-NP după adsorbție.

Așa cum se observă (figura 5.26), culoarea albă a polimerului de dinaintea adsorbției devine galbenă după adsorbție (ca și culoarea inițială a soluției de p-NP), ceea ce confirmă ca polimerul se încarcă cu p-NP ca rezultat al adsorbției. În același timp, soluția inițială de p-NP de culoare galbenă devine incoloră după procesul de adsorbție.

Capacitatea de regenerare și reutilizare a unui adsorbant este o proprietate importantă datorită faptului că astfel, procesul de adsorbție devine mai economic și ecologic.

În scopul stabilirii condițiilor optime pentru regenerarea și reutilizarea polimerului CP-F, investigațiile au fost efectuate folosind o soluție de 100 mg L^{-1} p-NP și cantitate de adsorbant de 2 (proba S2), 3 (proba S3), 4 (proba S4) și 5 g L^{-1} (proba S5). Ca și eluent pentru desorbție s-a folosit soluție $0,5 \text{ M HCl}$. După ce primul ciclu de adsorbție a fost complet, a fost colectat adsorbantul CP-F încărcat cu p-NP, spălat cu apă distilată și uscat la 50°C timp de 2 h. Pentru desorbția p-NP s-au turnat 5 mL soluție $0,5 \text{ M HCl}$ peste adsorbantul încărcat cu p-NP și agitat 2 h. În scopul de-a investiga efectul timpului de agitare asupra eficienței regenerării și reutilizării adsorbantului CP-F, a fost efectuat alt experiment folosind 3 g L^{-1} adsorbant pentru care timpul de agitare al adsorbantului încărcat cu poluant și al eluentului a fost 4 h (proba S6). După desorbție, adsorbantul a fost spălat din nou cu apă distilată, uscat și reutilizat în următorul ciclu de adsorbție.

Capacitatea de regenerare și reutilizare a polimerului CP-F a fost evaluată în trei cicluri consecutive de adsorbție – desorbție.

Influența masei de adsorbant și a intervalului de timp al desorbției asupra eficienței eliminării p-NP în cele trei cicluri a fost investigată, iar rezultatele sunt prezentate în figura 5.27.

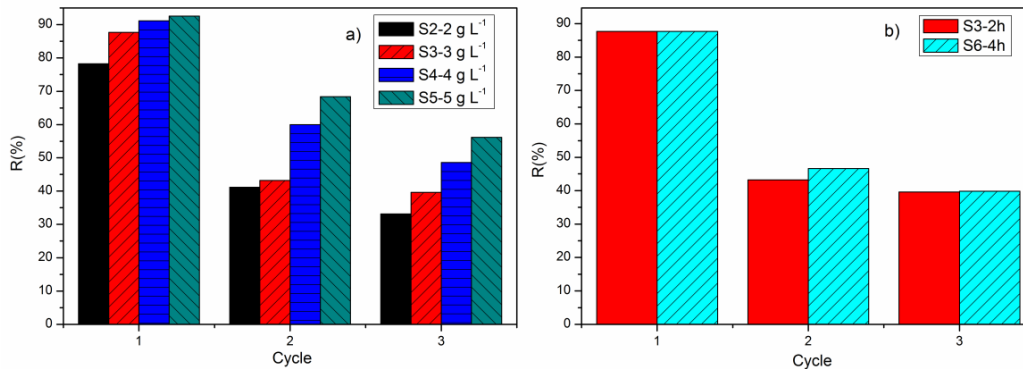


Figura 5.27. Eficiența eliminării p-NP în cele trei cicluri de adsorbție: (a) folosind mase diferite de CP-F, (b) folosind 3 g L⁻¹ adsorbant și diferite intervale de timp pentru desorbție.

Se poate observa (figura 5.27) scăderea continuă a eficienței eliminării de la ciclul 1 la ciclul 3 pentru toate probele. În același timp, odată cu creșterea cantității de adsorbant crește eficiența eliminării p-NP. Cea mai bună eficiență de eliminare după cele trei cicluri de adsorbție-desorbție a fost dovedită folosind 5 g L⁻¹ adsorbant (proba S5). În acest caz, eficiența eliminării scade în cele trei cicluri de la 92% la 56% în timp ce în cazul probei S3, scăderea a fost de la 88% la 40%. Referitor la influența intervalului de timp al desorbției, poate fi observat (Fig. 27 (b)) faptul că, practic eficiența eliminării p-NP nu este influențată de acest parametru. O îmbunătățire ușoară poate fi observată de la ciclul 1 la ciclul 2 prin creșterea intervalului de desorbție de la 2 h la 4 h dar după cele trei cicluri, ambele probe, S3 și S6, prezintă aceeași capacitate de eliminare a p-NP. Pentru a îmbunătății capacitatea de regenerare și reutilizare a polimerului CP-F pentru mai multe cicluri de adsorbție-desorbție, în viitor vor fi investigați și alți eluenți pentru desorbție.

5.6. Concluzii

- ✓ A fost demonstrată fezabilitatea funcționalizării suprafeței copolimerului clormetilat stiren-divinilbenzen, pentru îmbunătățirea adsorbției p-NP, MO și a 3-AP din soluții apoase. Prezența grupărilor carboxilice pe suprafața copolimerului CP-F, ca urmare a funcționalizării, are ca rezultat creșterea semnificativă a capacității de adsorbție, comparativ cu polimerul nefuncționalizat.
- ✓ S-a discutat mecanismul adsorbției p-NP pe copolimerul nefuncționalizat (CP-N) și respectiv pe cel funcționalizat cu grupări carboxilice (CP-F), evidențiind clar faptul că formarea cu ușurință a legăturilor de hidrogen reprezintă principala explicație.
- ✓ S-a demonstrat că prin creșterea masei de copolimer funcționalizat, CP-F, de la 1 g L⁻¹ la 5 g L⁻¹, crește eficiența eliminării p-NP de la 56% la 92%.
- ✓ S-a stabilit că cinetica adsorbției p-NP pe CP-F este descrisă de modelul de pseudo-ordinul doi iar datele la echilibru s-au corelat cu izotermele Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson și Sips în următoarea ordine: Sips > Redlich-Peterson > Langmuir > Freundlich.
- ✓ Capacitatea maximă de adsorbție a polimerului CP-F rezultată din izoterma Sips a fost 243.34 mg g⁻¹, care este mai ridicată comparativ cu alte rezultate raportate în literatură cu privire la adsorbția p-NP pe diferiți adsorbanți.

- ✓ S-a demonstrat că, copolimerul stiren-divinilbenzen funcționalizat cu grupări carboxilice prezintă o bună capacitate de adsorbție și pentru alți poluanți cum sunt colorantul anionic MO și 3-aminofenolul.
- ✓ Studiile cinetice au indicat faptul că atât adsorbția MO cât și a 3-AP pe copolimerul funcționalizat urmează modelul de pseudo – ordinul doi.
- ✓ S-a stabilit că izoterma Redlich – Peterson descrie cel mai bine adsorbția MO pe copolimerul CP-F în timp ce adsorbția 3-AP este descrisă de izoterma Freundlich.
- ✓ Comparând capacitățile maxime de adsorbție obținute din izoterma Langmuir pentru cei trei poluanți: p-NP ($219,45 \text{ mg g}^{-1}$), MO ($53,12 \text{ mg g}^{-1}$) și 3-AP ($47,19 \text{ mg g}^{-1}$) se poate observa că cea mai bună capacitate de adsorbție a polimerului CP-F a fost obținută în cazul eliminării p-NP.
- ✓ Studiile de regenerare și reutilizare a polimerului CP-F au stabilit că eficiența eliminării p-nitrofenolului, după trei cicluri adsorbție – desorbție, crește cu creșterea cantității de adsorbant în timp ce intervalul de timp al desorbției nu are practic nici o influență.
- ✓ Rezultatele din acest studiu demonstrează posibilitatea utilizării cu succes a copolimerului clometilat stiren-divinilbenzen, funcționalizat cu grupări carboxilice, ca adsorbant pentru eliminarea p-NP, MO și a 3-AP din soluții apoase, dar și capacitatea bună de regenerare și reutilizare, ceea ce sugerează potențiala utilizare a acestuia la scară largă.

6. Concluzii generale

Obiectivele propuse în cadrul tezei au fost îndeplinite în totalitate, rezultând următoarele concluzii:

➤ **Concluzii privind sinteza unor pigmenti luminescenti prin metoda combustiei și testarea acestora în vopsele**

S-a preparat și caracterizat SrAl_2O_4 nedopat și dopat cu ioni de Eu și Dy, prin metoda combustiei.

Aluminatul de stronțiu dopat cu ioni de Eu și Dy obținut prin metoda combustiei a fost testat în vederea obținerii de vopsele cu proprietăți luminescente pentru marcaje industriale.

SrAl_2O_4 nedopat s-a preparat prin metoda combustiei utilizând două abordări diferite: cea clasică, ce implică utilizarea unui singur combustibil (uree sau glicină) și o abordare originală, care se bazează pe utilizarea unui amestec de combustibili (uree și glicină).

S-a demonstrat că în cazul utilizării unui singur combustibil, uree sau glicină, temperatura dezvoltată în sistem este insuficientă pentru a permite obținerea SrAl_2O_4 direct în urma reacției de combustie, fiind necesare tratamente termice ulterioare.

Abordarea originală a amestecului de combustibili (uree și glicină) a avut ca efect creșterea considerabilă a temperaturii în sistem, aceasta fiind mult mai apropiată de temperatura adiabatică calculată. În urma reacției s-a obținut un amestec de $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ și $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$, demonstrându-se că prin adăugarea unei mici cantități de H_3BO_3 în soluția precursoră a rezultat $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ca fază unică, direct din reacția de combustie, fără alte procese suplimentare.

S-a evidențiat importanța majoră a selecției combustibilului adecvat, prin luarea în considerare a abilității sistemelor azotat metalic – combustibil de a genera concentrația critică de gaze cu potențial combustibil, care ulterior conduce la combustie și la formarea compușilor doriți fără tratamente termice ulterioare.

S-a obținut direct din reacția de combustie, SrAl_2O_4 dopat cu Eu și Dy, utilizând amestecul de combustibili, uree și glicină, cu un exces de uree în scopul asigurării unei atmosfere reducătoare.

Pigmentul obținut prezintă o emisie de culoare verde, acesta păstrându-și proprietățile luminescente și după încetarea excitației cu lumină din domeniul UV.

S-a demonstrat că prin includerea pigmentului sintetizat într-o rășină epoxidică se obțin vopsele cu proprietăți luminescente ce pot fi utilizate cu succes pentru marcaje industriale și semnale de avertizare.

➤ **Concluzii privind sinteza, caracterizarea și testarea unor nanocompozite oxid de fier/cărbune ca adsorbanti pentru eliminarea unor poluanți din soluții apoase**

S-au sintetizat nanocompozite magnetice, oxid de fier/cărbune, folosind diferite metode de sinteză (solvothermală și combustie) și diferite condiții de sinteză în scopul obținerii de materiale adsorbante care să prezinte atât o capacitatea de adsorbție ridicată cât și proprietăți magnetice.

S-a demonstrat că nanocompozitele magnetice oxid de fier/cărbune obținute prezintă o bună capacitate de adsorbție pentru o gamă largă de poluanți și anume: coloranți anionici (MO), coloranți cationici (MB), fenol și derivați ai fenolului cum sunt p-clorfenol, 3-aminofenol, p-nitrofenol, dimetil-fenol și trimetil-fenol.

Nanocompozitele maghemită/cărbune cu raport molar variind între 1/1 și 1/2, obținute prin metoda solvotermală folosind KOH ca și precipitant și 1,2-propandiol ca și solvent au fost investigate ca materiale adsorbante atât pentru eliminarea unui singur poluant, MO respectiv fenol, cât și pentru eliminarea simultană a ambilor poluanți MO și fenol.

Experimentele de adsorbție au demonstrat că eficiența eliminării MO și a fenolului crește considerabil prin creșterea conținutului de cărbune activ în nanopulberile magnetice ca urmare a creșterii ariei suprafeței specifice de la 189.42 m² g⁻¹ (proba MNP2) la 394.06 m² g⁻¹ (proba MNP3) ca urmare a dublării conținutului de cărbune din probe.

Studiile cinetice au indicat că adsorbția MO și a fenolului este descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi, atât în cazul folosirii unui singur poluant (MO sau fenol), cât și în cazul folosirii unui amestec de poluanți (MO și fenol).

S-a demonstrat că indiferent de conținutul de cărbune din nanocompozite, acestea prezintă o capacitate de adsorbție de 1,7 ori mai ridicată în cazul MO decât în cazul fenolului, ceea ce poate fi explicat pe baza solubilității mult mai scăzute a MO (5 g L⁻¹) în apă comparativ cu cea a fenolului (83 g L⁻¹).

Dintre cele patru izoterme investigate, în cazul adsorbției în sistem simplu, modelul izotermei Langmuir, a descris cel mai bine procesul de adsorbție atât pentru MO cât și pentru fenol pe adsorbantii MNP2 și MNP3. Capacitatea maximă de adsorbție în strat monomolecular a fost 72,68, respectiv 42,34 mg L⁻¹, pentru adsorbția MO respectiv a fenolului pe adsorbantul MNP3 cu cel mai mare conținut de cărbune.

Studiile privind adsorbția simultană a celor doi poluanți, au stabilit că adsorbția MO nu este practic afectată de prezența fenolului, în timp ce capacitatea de adsorbție a fenolului este redusă semnificativ de prezența MO. Această comportare poate fi explicată pe baza mecanismului diferit al adsorbției celor doi poluanți, respectiv pe baza atracțiilor mult mai puternice dintre moleculele de MO și suprafața adsorbantului, implicând atât interacțiuni electrostatice cât și ne-electrostatice, în timp ce mecanismul de adsorbție al fenolului nu implică interacțiuni electrostatice.

Studiile de desorbție realizate au demonstrat o bună capacitate de regenerare și reutilizare a adsorbantului MNP3 atât în cazul folosirii unui singur poluant (MO sau fenol) cât și în cazul folosirii unui amestec de poluanți (MO și fenol).

S-a demonstrat că proprietățile adsorbitive și caracteristicile texturale ale nanocompozitelor magnetice oxid de fier/cărbune sunt practic nemodificate prin folosirea dietilaminei în loc de KOH, ca agent de precipitare, în cadrul metodei solvotermale.

S-a demonstrat capacitatea ridicată de adsorbție a nanocompozitelor sintetizate și pentru eliminarea colorantului cationic MB, capacitate ce crește cu creșterea conținutului de carbon din probe.

Studiile cinetice au indicat că procesul de adsorbție a MB este descris de modelul de pseudo-ordin doi iar datele de echilibru se corelează cu izoterma Reddlich-Peterson.

Prin dublarea conținutului de cărbune din probe, capacitatea maximă de adsorbție a MB, stabilită pe baza izotermei Langmuir a crescut de la 34,81 mg g⁻¹ la 60,84 mg g⁻¹.

S-a demonstrat eficiența utilizării nanocompozitelor magnetită/cărbune, sintetizate prin metoda combustiei, pentru eliminarea fenolului și a derivaților acestuia din soluții apoase.

Prin creșterea conținutului de carbon de la 1:3 pentru M1-C3 la 1:10 pentru M1-C10, eficienței eliminării atât în cazul fenolului cât și a derivaților acestuia a crescut considerabil ca urmare a creșterii ariei suprafeței specifice de la $622,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ la $813,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

S-a evidențiat că indiferent de aria suprafeței specifice a adsorbantilor investigați, capacitatea de adsorbție a acestora este mai ridicată pentru poluanții mai puțin solubili și cu valori pK_a mai scăzute.

Studiile cinetice au demonstrat că adsorbția fenolului, 3-AP și p-NP pe adsorbantul M1-C3 este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi iar viteza procesului de adsorbție crește în ordinea: fenol < 3-AP < p-NP.

S-a stabilit că procesul de adsorbție a fenolului este descris cel mai bine de izoterma Langmuir, a 3-AP de izoterma Sips, iar a p-NP de izoterma Redlich-Peterson. În cazul adsorbantului M1-C3, capacitatea maximă de adsorbție crește în ordinea: fenol < 3-AP < p-NP.

S-a demonstrat că, spre deosebire de alte metode prezentate în literatură, ce presupun mai multe etape, condiții severe de sinteză și materii prime scumpe sau toxice, atât metoda solvotermală cât și metoda combustiei, investigate în acest studiu, sunt metode simple, ieftine și eficiente de obținere a nanocompozitelor magnetice oxid de fier/cărbune, ce prezintă capacitate de adsorbție remarcabilă pentru eliminarea unei game largi de poluanți din soluții apoase.

Nanocompozitele sintetizate prezintă capacitate de separare excelentă, timp scurt necesar pentru atingerea echilibrului de adsorbție, preț de cost scăzut, și capacitate de regenerare și reutilizare în multiple cicluri adsorbție-desorbție, indicând faptul că acestea sunt materiale adsorbante excelente, cu potențial de eliminare a unei game largi de poluanți din ape reziduale, la scară industrială.

➤ **Concluzii privind sinteza, caracterizarea și testarea unor copolimeri ca adsorbanți pentru eliminarea unor poluanți din soluții apoase**

S-a demonstrat eficiența funcționalizării dirijate a suprafeței copolimerului clormetilat stiren-divinilbenzen pentru creșterea capacității de adsorbție a acestuia pentru un poluant specific, ca urmare a interacțiunilor specifice implicate în procesul de adsorbție.

S-a demonstrat fezabilitatea funcționalizării suprafeței copolimerului clormetilat stiren-divinilbenzen cu grupări carboxilice ceea ce a avut ca rezultat îmbunătățirea adsorbției p-NP, MO și a 3-AP din soluții apoase.

S-a evidențiat faptul că prezența grupărilor carboxilice, ca rezultat al funcționalizării, a permis formarea legăturilor de hidrogen, care sunt principalul responsabil pentru capacitatea ridicată de adsorbție a polimerului CP-F.

Creșterea masei de adsorbant funcționalizat, CP-F, de la 1 g L^{-1} la 5 g L^{-1} , a condus la creșterea eficienței eliminării p-NP de la 56% la 92%.

Studiile cinetice au stabilit că adsorbția p-NP, MO și a 3-AP pe polimerul CP-F este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi.

S-a stabilit în cazul adsorbției p-NP pe CP-F, că datele experimentale la echilibru se corelează cu cele patru izoterme investigate, în ordinea: Sips > Redlich-Peterson > Langmuir > Freundlich.

S-a stabilit că adsorbția MO pe copolimerul CP-F este descrisă de izoterma Redlich – Peterson iar adsorbția 3-AP este descrisă de izoterma Freundlich.

S-au stabilit capacitățile maxime de adsorbție obținute din izoterma Langmuir pentru cei trei poluanți: p-NP (219, 45 mg g⁻¹), MO (53,12 mg g⁻¹) și 3-AP (47,19 mg g⁻¹) care demonstrează că cea mai bună capacitate de adsorbție a fost obținută în cazul eliminării p-NP.

Studiile de regenerare și reutilizare a polimerului CP-F au stabilit că, după trei cicluri adsorbție – desorbție, eficiența eliminării p-nitrofenolului crește cu creșterea masei de adsorbant în timp ce intervalul de timp al desorbției nu are practic nicio influență.

S-a evidențiat posibilitatea utilizării cu succes a copolimerului funcționalizat cu grupări carboxilice, ca adsorbant pentru eliminarea p-NP, MO și a 3-AP din soluții apoase, dar și capacitatea bună de regenerare și reutilizare, ceea ce îl recomandă ca adsorbant pentru eliminarea unor poluanți din ape reziduale la scară largă.

S-a demonstrat că marele avantaj al adsorbanților polimeri constă în posibilitatea unei funcționalizări dirijate a suprafeței în scopul asigurării unor interacțiuni puternice între adsorbant și un poluant specific ce au ca rezultat creșterea semnificativă a capacității de eliminare a acestora din soluții apoase.

6.1. Contribuții originale

- S-a sintetizat pentru prima dată aluminat de stronțiu prin metoda combustiei, prin utilizarea unui amestec de combustibili (uree și glicină), fără tratamente termice suplimentare.
- S-a demonstrat importanța alegerii combustibilului adecvat, prin luarea în considerare a abilității sistemelor azotat metalic – combustibil de a genera concentrația critică de gaze cu potențial combustibil, care ulterior conduce la combustie și la formarea compușilor doriți.
- S-a obținut un pigment luminescent pe bază de aluminat de stronțiu dopat cu Eu și Dy, prin metoda combustiei, utilizând un amestec de combustibili (uree și glicină).
- Pigmentul luminescent obținut a fost testat cu succes în vederea obținerii de vopsele cu proprietăți luminescente pentru marcaje industriale și marcaje de semnalizare.
- S-au sintetizat nanocompozite oxid de fier/cărbune activ prin metoda solvotermală utilizând KOH ca agent de precipitare, fără tratamente termice suplimentare.
- Nanocompozitele oxid de fier/cărbune obținute prin metoda solvotermală, utilizând ca agent de precipitare KOH, au fost testate ca materiale adsorbante pentru eliminarea MO și a fenolului din soluții apoase, atât în sistem simplu, cât și în cazul adsorbției simultane.
- S-a demonstrat că prin creșterea cantității de cărbune activ se poate îmbunătăți considerabil capacitatea de adsorbție a nanocompozitelor.
- S-au sintetizat nanocompozite oxid de fier/cărbune prin metoda solvotermală, utilizând dietilamina ca agent de precipitare, fără tratamente suplimentare.
- Nanocompozitele oxid de fier/cărbune activ sintetizate prin metoda solvotermală, folosind ca agent de precipitare dietilamina, au fost utilizate cu succes pentru eliminarea MB din soluție apoase.
- S-a evidențiat că proprietățile adsorbitive și caracteristicile texturale ale nanocompozitelor magnetice oxid de fier/cărbune sunt practic nemodificate

- prin folosirea dietilaminei în loc de KOH, ca agent de precipitare, în cadrul metodei solvotermale.
- S-a demonstrat creșterea capacității de adsorbție cu creșterea cantității de cărbune activ pentru eliminarea fenolului și a unor derivați ai fenolului utilizând adsorbanți pe bază de oxid de fier/cărbune, cu conținut diferit de cărbune activ, obținuți prin metoda combustiei.
- S-a demonstrat o capacitate ridicată de adsorbție a nanocompozitelor magnetice oxid de fier/cărbune pentru poluanții mai puțin solubili și cu valori pK_a mai scăzute.
- S-a evidențiat capacitatea de regenerare și reutilizare a nanocompozitelor magnetice oxid de fier/cărbune în multiple cicluri adsorbție-desorbție.
- S-a demonstrat importanța funcționalizării suprafeței copolimerului clormetilat stiren-divinilbenzen, pentru îmbunătățirea adsorbției p-NP, MO și a 3-AP din soluții apoase.
- S-a demonstrat posibilitatea creșterii capacității de adsorbție a polimerilor prin funcționalizarea dirijată a suprafeței ca urmare a interacțiunilor puternice între adsorbant și un poluant specific.

Caracterul original al tezei de doctorat este susținut de 6 lucrări științifice publicate în reviste ISI, 1 lucrare științifică trimisă spre publicare la o revistă ISI, 2 lucrări publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale și 2 lucrări comunicate la conferințe internaționale.

O parte a cercetărilor efectuate în cadrul tezei au fost finanțate în 2 proiecte de cercetare:

- POSDRU/159/1.5/S/137070 (2014), cofinanțat din Fondul Social European „Investește în oameni”, în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013;
- Grantul Autorității Naționale Române pentru Cercetare Științifică și Inovare, CNCS – UEFISCDI, în cadrul Programului Resurse Umane - Tineri Echipa de cercetare" (2014), număr proiect PN-II-RU-TE-2014-4-1587.

Bibliografie

1. A. Jain, A. Kumar, S. J. Dhoble, D. R. Peshwe „ Persistent luminescence: An insight”, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, Vol. 65, pp. 135 – 153, 2016
2. J. Kaur, R. Shrivastava, B. Jaykumar, N. S. Suryanarayana „Studies on the persistent luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} -doped SrAl_2O_4 phosphors: a review”, *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 40, pp. 317-373. 2014
3. G. Blasse, B. C. Gramaier „Luminescent materials”, Springer-Verlag, 1994.
4. P. Atkins, J de Paula, *Physical Chemistry*, 10th Edition, Oxford University Press, 2014.
5. R. I. Lazău, R. Ianoş „Micro și nanomateriale. Materiale multifuncționale inteligente”, Ed. Politehnica, Timișoara, 2013.
6. K. Vand den Eeckhout, P. F. Smet, D. Poelman „Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: A Review”, *Materials*, Vol. 3, pp. 2536-2566, 2010
7. W. Hoogstraaten, H. A. Klasens „Some properties of zinc sulfide activated with copper and cobalt”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 100, pp. 366-375, 1953
8. W. Lehmann „Activators and coactivators in calcium sulfide phosphors”, *J. Lumin.*, pp. 5-87. 1972
9. H. Aizawa, H. Uchiyama, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, H. Ishizawa, E. Toba „Fibre-optic thermometer using sensor materials with long fluorescence lifetime”, *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 15, pp. 1484 - 1489, 2004
10. M. Akiyama, C. N. Xu, Y. Liu, J. K. Nonaka „ Influence of Eu, Dy co-doped strontium aluminate composition on mechanoluminescence intensity”, *J. Lumin.*, Vol. 97, pp. 13 - 18, 2002
11. H. K. Chang, I. W. Lunggoro, T. Ogi, K. Okuyama „ Direct synthesis of barium magnesium aluminate blue phosphor particles via a flame route”, *Mater Lett*, Vol. 59, pp. 1183 – 1187, 2005
12. M. Nazarov, M. G. Brik, D. Spassky, B. Tsukerbat „Crystal field splitting of 5d strates and luminescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor”, *J. Lumin.*, Vol. 182, pp. 79-86, 2017
13. P. Boutinaud, D. Boyer, A. Perthue, R. Mahiou, E. Cavalli, M.G. Brik „Spectroscopic investigation on SrAl_2O_4 polymorphs”, *J. Lumin.*, Vol. 159, pp. 158-165, 2015
14. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama „A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, pp. 2670-2673, 1996
15. Z. Qiu, Y. Zhou, M. Lu, A. Zhang, Q. Ma „Combustion synthesis of long-persistent luminescence $\text{MAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+} \text{R}^{3+}$ (M= Sr, Ba, Ca, R=Dy, Nd, La) nanoparticles and luminescence mechanism research”, *Acta Mater.*, Vol. 55, pp. 2615-2620, 2007
16. H. Wang, X. Liang, K. Liu, Q. Zhou, P. Chen, J. Wang, J. Li „Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors co-doped with Dy^{3+} , Tm^{3+} , Si^{4+} and optimization of co-doping amount by response surface method”, *Opt. Mater.*, Vol. 53, pp. 94-100. 2016
17. D. V. Sampaio, N.R.S. Souza, J. C. A. Santos. D. C. Silva, E. J. S. Fonseca, C. Kucera, B. Faugas, J. Ballato, R. S. Silva „Translucent and persistent luminescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ceramics”, *Ceram. Int.*, Vol. 42, pp. 4306-4312, 2016

18. R. E. Rojas-Hernandez, M. A. Rodriguez, F. Rubio-Marcos, A. Serrano, J. F. Fernandez "Designing nanostructured strontium aluminate particles with high luminescence properties", *J. Mater. Chem. C*, 3, pp.1268-1276, 2015
19. R. E. Rojas-Hernandez, M. A. Rodriguez, J. F. Fernandez, "Role of the oxidizing agent to complete the synthesis of strontium aluminate based phosphors by the combustion method" *RSC Adv.* 5, pp. 3104-3112, 2015
20. H. Du, W. Shan, L. Wang, D. Xu, H. Yin, Y. Chen "Optimization and complexing agent-assisted synthesis of green $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors through sol-gel process", *J. Lumin.*, Vol. 176, pp. 272-277, 2016
21. Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, J. Zhang, Z. Zheng, X. Lu "The characterisation and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 ", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 70, pp. 156-156, 2001
22. P. Pathak, R. Kurchania "Study of photoluminescence and thermoluminescence properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4 (\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ phosphor synthesized by solution combustion method", *Radiat. Phys. and Chem.*, Vol. 127, pp. 56-61, 2016
23. F. B. Dejene, M. Tsega "Blue-red emitting $\text{BaAl}_x\text{O}_y: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanophosphors synthesized using solution combustion method: The effect of boric acid", *Optik*, Vol. 127, pp. 1975-1979, 2016
24. E. Nakazawa, Y. Murazaki, S. Saito "Mechanism of the persistent phosphorescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ and SrAl_2O_4 co-doped with rare earth ions", *J. Appl. Phys.*, Vol. 100, p. 113113, 2006
25. G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, M. Smargiassi "Systematic investigation of the parameters that influence the luminescence properties of photoluminescent pigments", *J. Lumin.*, Vol. 175, pp. 141-148, 2016
26. T. Katsumata, K. Sasajima, T. Babas, S. Komuro, T. Morikawa "Characteristics of strontium aluminate crystals used for long-duration phosphors", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp. 416-416, 1998
27. J. Zhang, Z. Zhang, T. Wang, W. Hao "Preparation and characterization of a new long afterglow indigo phosphor $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Nd}, \text{Eu}$ ", *Mater. Lett.*, Vol. 57, pp. 4315-4318, 2003
28. C. Chang, W. Li, X. Hunag, Z. Wang, X. Chen, X. Qian, R. Guo, Y. Ding, D. Mao "Photoluminescence and afterglow behavior of $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{EY}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ in $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ matrix" *J. Lumin.*, Vol. 130, pp. 347-350, 2010
29. T. Zhou, Z. Song, L. Bian, Q. Ren, Q. Liu "Synthesis and luminescence properties of europium activated $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ system", *J. Rare Earth.*, Vol. 30(7), pp. 632-636, 2012
30. P. Zhang, M. Xu, Z. Zheng, B. Sun, Y. Zhang "Microwave synthesis and characterisation of new red afterglow phosphor $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6: \text{Eu}$ ", *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, Vol. 16, pp. s423-s425, 2006
31. T. Wanjun, C. Donghua, W. Ming "Luminescence studies on $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor crystals", *Opt. Laser. Technol.*, Vol. 41, pp. 81-84, 2009
32. T. Justel, H. Bechtel, W. Mayr, D. U. Wiechert "Blue emitting $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ with blue body color", *J. Lumin.*, Vol. 104, pp. 137-143, 2003
33. F. Clabau, X. Rocquefelte, T. Le Mercier, P. Deniard, S. Jobic, M-H Whangbo "Formulation of phosphorescence mechanism in inorganic solids based on a new model of defect conglomeration", *Chem. Mater.*, Vol. 18 (14), pp. 3212, 2006

34. S. Han, Y. Wang, W. Zeng, W. Chen „An outlook of rare-earth activated persistent luminescence mechanism”, *J. Rare Earth.*, Vol. 34 (3), pp. 245-250, 2016
35. Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, X. Wang, J. Zhang „Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor”, *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 20, pp. 1505-1506, 2001
36. L. Jiang, C. Chang, D. Mao „Luminescence properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phosphors activated by Eu^{2+} , Dy^{3+} and Nd^{3+} ”, *J. Alloy Compd.*, Vol. 360, pp. 193-197, 2003
37. T. Aitasalo, D. Hreniak, J. Holsa, T. Laamanen, M. Latusaari, J. Niittykoski, F. Pelle, W. Strek „Persistent luminescence of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ”, *J. Lumin.*, Vol. 122-123, pp. 110-112, 2007
38. Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, C. W. Nan „Luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} activated $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based (R=Ca, Sr, Ba) phosphors”, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 348, pp. 76-79, 2003
39. J. Y. Kuang, Y. L. Liu, J. X. Zhang „Effect of RE^{3+} as co-dopant in blue-emitting long-lasting phosphors $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}:\text{Eu}^{2+}$ ”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, pp. 5500-5503, 2006
40. Y. Wang, Z. Wang, P. Zhang, Z. Hong, X. Fan, G. Qian „Preparation of Eu^{2+} and Dy^{3+} co-activated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ -based phosphor and its optical properties”, *Mater. Lett.*, Vol. 58, pp. 3308-3311, 2004
41. Y. Ding, Y. Zhang, Z. Wang, W. Li, D. Mao, H. Han, C. Chang „Photoluminescence of Eu single doped and Eu/Dy codoped $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ phosphors with long persistence”, *J. Lumin.*, Vol. 126, pp. 294-299, 2009
42. L. Jiang, C. Chang, D. Mao, B. Zhang „A new long persistent blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ prepared by sol-gel method”, *Mater. Lett.*, Vol. 58, pp. 1825-1829, 2004
43. N. Lakshminarasimhan, U. V. Varadaraju „Luminescence and afterglow in $\text{Sr}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ [RE=Ce, Nd, Sm and Dy] phosphors - Role of co-dopants in search for afterglow”, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 43, pp. 2946-2953, 2008
44. X. J. Wang, D. Jia, W. M. Yen „ Mn^{2+} activated green, yellow and red persistent phosphors”, *J. Lumin.*, Vol. 34, pp. 102-103, 2003
45. D. Jia „Enhancement of long-persistence by Ce co-doping in $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}_{3+}$ red phosphor”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153, pp. H198-H201, 2006
46. C. Guo, Q. Tang, D. Huang, C. Zhang, Q. Su „Influence of co-doping different rare earth ions on $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ (RE=Ln) phosphors”, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 68, pp. 217-223, 2007
47. P. F. Smet, N. Avci, D. Poelman „Red persistent luminescence in $\text{Ca}_2\text{SiS}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ ”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 156, pp. H243-H248, 2009
48. R. Pang, C. Li, L. Shi, Q. Su „A novel blue-emitting long-lasting pyrophosphate phosphor $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Y}^{3+}$ ”, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 70, pp. 303-306, 2009
49. R. Pang, C. Li, S. Zhang, Q. Su „Luminescent properties of a new blue long-lasting phosphor $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Y}^{3+}$ ”, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 113, pp. 215-218, 2009
50. L. Liu, C. Li, S. Wang, Q. Su „Redshift phenomenon of the excitation light of long life emission phosphor”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, pp. 241107 - 241109, 2006

51. K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, D. Poelman „Persistent luminescence in rare-earth codoped $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ ”, *J. Lumin.*, Vol. 129, pp. 1140-1143, 2009
52. L. Zhang, C. Li, Q. Su „A new blue phosphorescence glass-ceramic: Rare-earth-doped calcium aluminoborate”, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 408, pp. 875-878, 2006
53. L. Zhang, C. Li, Q. Su „Long lasting phosphorescence in Eu^{2+} and Ce^{3+} codoped strontium borate glasses”, *J. Rare Earth.*, Vol. 24, pp. 196-198, 2006
54. Y. Murayama, N. Takeuchi, Y. Aoki, T. Matsuzawa „Phosphorescent Phosphor” US Patent, 5424006, 1995.
55. H. Yamamoto, T. Matsuzawa „Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} ”, *J. Lumin.*, Vol. 72-74, pp. 287 – 289, 1997
56. C. Clementi, F. Rosi, A. Romani, R. Vivani, B. G. Brunetti, C. Miliani „Photoluminescence properties of zinc oxide in paints: a study of the effect of self-absorption and passivation”, *Appl. Spectros.*, Vol. 66(10), pp. 1233-124, 2012
57. Z. He, X-J Wang, J. Yen „Investigation on charging processes and phosphorescent efficiency of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ ”, *J. Lumin.*, Vol. 119-120, pp. 309 – 313, 2006
58. C. Gomez-Solis, S. L. Peralta-Arriaga, L. M. Torres-Martinez, I. Juarez-Ramirez, L. A. Diaz-Torres „Photocatalytic activity of MAl_2O_4 (M=Mg, Sr and Ba) for hydrogen production”, *Fuel*, Vpl. 188, pp. 197-204, 2017
59. D. S. Kshatri, A. Khare „Characterization and optical properties of Dy^{3+} doped nanocrystalline $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ phosphor”, *J. Alloy. and Compd.*, Vol. 588, pp. 488-495, 2014
60. J. Tao, H. Pan, H. Zhai, J. Wang, L. Li, J. Wu. „Controls of tricalcium phosphate single-crystal formation from its amorphous precursor by interfacial energy”, *Cryst. Growth. Des.*, Vol. 9, pp. 3154 – 3160, 2009
61. M. V. Rezende, P. J. Montes, F. M. Soares, C. dos Santos, M. E. Valerio „Influence of co-dopant in the europium reduction in SrAl_2O_4 host”, *J. Synchrotron. Radiat.*, Vol. 21, p. 143 – 148, 2014
62. Q. Xiao, L. Xiao, Y. Liu, X. Chen, Y. Li „Synthesis and luminescence properties of needle-like $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor via a hydrothermal coprecipitation method”, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 71, pp. 1026 – 1030, 2010
63. R. Aroz, V. Lennikov, R. Cases, M. L. Sanjuan, G. F. de la Fuente, E. Munoz „Laser synthesis and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32, p. 4363 – 4369, 2012
64. H. Tanaka, A. V. Gubarevich, H. Wada, O. Odawara „Process stages during solution combustion synthesis of strontium aluminates”, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, Vol. 22, pp. 151 – 156, 2013
65. R. Rosa, P. Veronesi, C. Leonelli „A review on combustion synthesis intensification by means of microwave energy”, *Chem. Eng. Process.*, Vol. 71, pp. 2-18, 2013
66. I. Lazău, R. Ianoș, C. Păcurariu „Sinteza și procesarea micro și nanomaterialelor”, Ed. Politehnica, Timișoara, 2011
67. T. Peng, L. Huajun, H. Yang, C. Yan „Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ phosphor nanometer powder by sol – gel processes and its optical properties”, *Mat. Chem. Phys.*, Vol. 85, pp. 68 – 72, 2004

68. D. Haranath, V. Shanker, H. Chander, P. Sharma „Studies on the decay characteristics of strontium aluminate phosphor on thermal treatment“, *Mat. Chem. Phys.*, Vol. 78, pp. 6 – 10, 2002
69. J. Li, Q. Wu, J. Wu „Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods, Handbook of Nanoparticles“, DOI 10.1007/978-3-319-13188-7_17-1, Springer International Publishing, Switzerland, 2015.
70. X. Y. Chen, S. P. Bao, Y. C. Wu „Controlled synthesis and luminescent properties of Eu^{2+} (Eu^{3+}), Dy^{3+} - doped $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ phosphors by hydrothermal treatment and postannealing approach“, *J. Solid State Chem.*, Vol. 183, pp. 2004 – 2011, 2010
71. M. Sun, Z.-J. Li, C.-L. Liu, H.-X. Fu, J.-S. Shen, H.-W. Zhang „Persistent luminescent nanoparticles for super – long time in vivo and in situ imaging with repeatable excitation“, *J. Lumin.*, Vol. 145, pp. 838 – 842, 2014
72. Z. Xue, S. Deng, Y. Liu „Synthesis and luminescence properties of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} nanosheets“, *Physica B*, Vol. 407, pp. 3808 – 3812, 2012
73. I. Ali, H.Y. Aboul – Enein „Chiral pollutants: distribution, toxicity and analysis by chromatography and capillary electrophoresis“, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2004
74. C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace, A. Bhatnagar „Role of nanomaterials in water treatment applications: A review“, *Chem. Eng. J.*, Vol. 306, pp. 1116-1137, 2016
75. I. Ali, T. A. Khan, M. Asim „Removal of arsenic from water by electrocoagulation and electro dialysis techniques“, *Sep. Purif. Rev.*, Vol. 40, pp. 25-42, 2011
76. T. A. Saleh, V. K. Gupta „Column with CNT/magnesium oxide composite for lead (II) removal from water“, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 19, pp. 1224-1228, 2012
77. E.-S.Z. El-Ashtoukhy, Y. O. Fouad „Liquid - liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant“, *Alexandria Eng. J.*, Vol. 54, pp. 77-81, 2015
78. G. Busca, S. Berardinelli, C. Rellini, L. Arrighi „Technologies for the removal of phenol from fluice streams: A short review of recent developments“, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 160, pp. 265 – 288, 2008
79. J. Tian, P. Tian, G. Ning, H. Pang, Q. Song, H. Cheng, H. Fang „Synthesis of porous MgAl_2O_4 spinel and its superior performance for organic dye adsorption“, *RSC Adv.*, Vol. 7, pp. 5123 – 5130, 2015
80. A. G. Fane, R. Wang, M. X. Hu „Synthetic membranes for water purification: status and future“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, pp. 3368-3386, 2015
81. K. Yang, B. Xing „Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water“, *Environ. Pollut.*, Vol. 145, pp. 529-537, 2004
82. I. S. M. Sanady „Health damage due to pollution in Hungary“ Proceedings of the Rome Symposium, Wallingford, Oxfordshire, UK : International Association of Hydrological Sciences, 1995
83. C. Liu, S. Ge, J. Yang, Y. Xu, M. Zhao, L. Xiong, Q. Sun „Adsorption mechanism of polyphenols onto starch nanoparticles and enhanced antioxidant activity under adverse conditions“, *J. Funct. Foods*, Vol. 26, pp. 632-644, 2016
84. G. Z. Kyzas, P. I. Sifaka, E. G. Pavlidou, K. J. Chrissafis, D. N. Bikiaris „Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the

- simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures", *Chem. Eng. J.*, Vol. 259, pp. 438-448, 2015
85. D. O. Coonery „Adsorption design for wastewater treatment”, Ed. Lewis Publishers, USA, 1999
 86. S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola „Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review”, *Sustainable Materials and Technologies*, Vol. 9, pp. 10-40, 2016
 87. Md. Ahmaruzzaman „Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review”, *Adv. Colloid Interface Sc.*, Vol. 143, pp. 48-67, 2008
 88. M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang „Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review” *Adv. Colloid Interface Sc.*, Vol. 209, pp. 172-184, 2014
 89. B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait „Removing of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies”, *Appl. Clay. Sci.*, Vol. 42 (3-4), pp. 583-590, 2009
 90. W. Liu, C. Yao, M. Wang, J. Ji., L. Ying, C. Fu „Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow C-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites”, *Environ. Prog. Sust. Energ.*, Vol. 32 (3), pp. 655-66, 2012
 91. Y. Bulut, H. Aydin „A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells”, *Desalin.*, Vol. 194 (1), pp. 259-267, 2006
 92. M. A. M. Salleh, D. A. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, A. Idriss „Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review”, *Desalination*, Vol. 280 (1), pp. 1-13, 2011
 93. J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Idmadji „Equilibrium and kinetic studies on adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 162, pp. 616-645, 2009
 94. R. L. Tseng, F. C. Wu, R. S. Juang „Characteristics and application of Lagergren`s first-order equation for adsorption kinetics”, *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.*, Vol. 41, pp. 661-669, 2010
 95. Y. S. Ho, G. McKay „Pseudo-second order model for sorption process”, *Process Biochem.*, Vol. 34, pp. 451-465, 1999
 96. F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang „Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 150, pp. 366-373, 2009
 97. W. J. Weber, J. Morris „Kinetics of adsorption on carbon from solution”, *J. Sanit. Eng. Div.*, Vol. 89, pp. 31 – 60, 1963
 98. Moussavi G., Mahmoudi M „Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 168, pp. 806 – 812, 2009
 99. S. K. Giri, N. N. Das, G.C. Pradhan „Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution”, *Colloid. Surf.*, Vol. 389 A, pp. 43 – 49, 2011
 100. V. C. Srivastava, M. M. Swamy, I. D. Mall, B. Prasad, I. M. Mishra „Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics”, *Colloid. Surf.*, Vol. 272 A, pp. 86-104, 2006
 101. F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P. M. Barot, G. Crini „Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a

- single component system: error analysis", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 157, pp. 34-46, 2008
102. M. I. El-Khairy „Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 158, pp. 73-87, 2008
103. G. Z. Kyzas, K. A. Matis „Nanoadsorbents for pollutants removal: a review", *J. Molec. Liq.*, Vol. 203, pp. 159-168, 2015
104. O. Hamdaoui, E. Naffrechoux „Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameters models and equations allowing determination of thermodynamic parameters", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 147, pp. 381 – 394, 2007
105. O. Hamdaoui, E. Naffrechoux „Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two-parameters", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 147, pp. 401 – 411, 2007
106. D. H. K. Reddy, Y.-S. Yun „Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?", *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 315, pp. 90-111, 2016
107. J. Gomez-Pastora, E. Bringas, I. Ortiz „Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications", *Chem. Eng. J.*, Vol. 256, pp. 187-204, 2014
108. S. Pacheco, M. Medina, F. Valencia, J. Tapia „Removal of inorganic mercury from polluted water using structured nanoparticles", *J. Environ. Eng.*, Vol. 132, pp. 342-349, 2006
109. A. Khaleel, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde „Nanocrystalline metal oxides as new adsorbents for air purification", *Nanostruct. Mater.*, Vol. 11, pp. 459-468, 1999
110. P. G. Tratnyek, R. L. Johnson „Nanotechnologies for environmental cleanup", *Nano Today*, Vol. 1, pp. 44-48, 2006
111. A. Jusoh, L. Su Shiung, N. A. Ali, M. J. M. M. Noor „EuroMed 2006A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead", *Desalination*, Vol. 206, pp. 9-16, 2007
112. P. Sharma, H. Kaur, M. Sharma, V. Sahore „A review on application of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste", *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 183, pp. 151-195, 2011
113. P. Devi, A. K. Saroha „Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review", *Sci. Total Environ.*, Vol. 578, pp. 16-33, 2017
114. L. H. Velazquez-Jimenez, A. Pavlik, J. R. Rangel-Mendez „Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water", *Ind. Crop. Prod.*, Vol. 43, pp. 200-206, 2013
115. A. Aygun, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman „Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells, and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 66, pp. 189-195, 2003
116. X. Li, Y. Tang, Z. Xuan, Y. Liu, F. Luo „Study on the preparation of orange peel cellulose adsorption of Cd²⁺ from aqueous solution", *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 55, pp. 69-75, 2007
117. D. Yadav, M. Kapur, P. Kumar, M. K. Mondal „Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue", *Process. Saf. Environ. Prot.*, Vol. 94, pp. 402-409, 2015

118. G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee „Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solution”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 92, pp. 263-274, 2002
119. C. Namasivayam, R. Radhika, S. Suba „Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coil pith”, *Waste Manag.*, Vol. 21, pp. 381-387, 2001
120. D. N. Mbui, P. M. Shiundu, R. M. Ndonye, G. N. Kamau „Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin”, *J. Environ. Monit.*, Vol. 4, pp. 978-984, 2002
121. A. Bhatnagar, M. Sillanpaa „Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbent for water treatment: a review”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 175 (2-3), pp. 277-296, 2010
122. A. K. Jain, V. K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas „Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 101, pp. 31-42, 2003
123. S. Bibi, A. Farooqi, K. Hussain, N. Haider „Evaluation of industrial based adsorbents for simultaneous removal of arsenic and fluoride from drinking water”, *J. Clean. Prod.*, Vol. 87, pp. 882-896, 2015
124. A. Bhatnagar „Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 139B, pp. 93-102, 2007
125. L. Nielsen, T. J. Bandosz „Analysis of sulfamethoxazole and trimethoprim adsorption on sewage sludge and fish waste derived adsorbents”, *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 220, pp. 58-72, 2016
126. I. Ali, M. Asim, T. A. Khan „Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from waste water”, *J. Environ. Manag.*, Vol. 113, pp. 170-183, 2012
127. A. Li, Q. Zhang, J. Chen, Z. Fei, C. Long, W. Li „Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4”. *React. Funct. Polym.*, Vol. 49, pp. 225-233, 2001
128. J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, Jin. Zhang, Jia. Zhang, R. Han, Q. Xu „Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 259, pp. 53-61, 2015
129. D. Z. Zagkalis, A. I. Vavourakis, M. E. Kornaros, C. A. Paraskeva „Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 285, pp. 69-76, 2015
130. G. P. Rao, C. Lu, F. Su „Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review”, *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 58, pp. 224-231, 2007
131. M. B. Seymour, C. Su, Y. Gao, Y. Lu, Y. Li „Characterisation of carbon nanoions for heavy metal ion remediation”, *J. Nanopart. Res.*, Vol. 14, pp. 1-13, 2012
132. K. Yang, L. Zhu, B. Xing „Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 1855-1861, 2006
133. D. Clifford, P. Chu, A. Lau., „Thermal regeneration of powdered activated carbon (PAC) and PAC-biological sludge mixtures”, *Water Res.*, Vol. 17, pp. 1125-1138, 1983
134. Ihsanullah, H. A. Asmaly, T. A. Saleh, T. Laoui, V. K. Gupta, M. A. Atieh „Enhanced adsorption of phenols from liquids by aluminium oxide/carbon

- nanotubes: comprehensive study from synthesis to surface properties", *J. Molec. Liq.*, Vol. 206, pp. 179-182, 2015
135. A. Stafiej, K. Pyrzyńska „Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes”, *Microchem. J.*, Vol. 89, pp. 29-33, 2008
 136. C. Lu, C. Liu „Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 81, pp. 1932-1940, 2006
 137. K. Anitha, S. Namsani, J. K. Singh „Removing of heavy metal ions using a functionalized single-walled carbon nanotube: a molecular dynamics study”, *J. Phys. Chem.*, Vol. A 119, pp. 8349-8358, 2015
 138. S. Wang, C. W. Ng, W. Wang, Q. Li, Z. Hao „Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 197, pp. 34-40, 2012
 139. D. Zhao, W. Zhang, C. Chen, X. Wang „Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes”, *Procedia Environ. Sci.*, Vol. 18, pp. 890-895, 2013
 140. A. Mehrizad, M. Aghaie, P. Gharbani, S. Dastmalchi, M. Monajjemi, K. Zare „Comparation of 4-chloro-2-nitrophenol adsorption on single-walled and multi-walled carbon nanotubes”, *Iran J. Environ. Health. Sci. Eng.*, Vol. 9(1), pp. 5, 2012
 141. F. Yu, Y. Wu, X. Li, J. Ma „Kinetic and thermodynamic studies of toluene, ethylbenzene, and m-xylene adsorption from aqueous solution onto KOH-activated multiwalled carbon nanotubes”, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 60, pp. 12245-12253, 2012
 142. R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka „Graphene as a new sorbent in analytical chemistry”, *Trends. Anal. Chem.*, Vol. 51, pp. 33-43, 2013
 143. A. Agrawal, K. K. Sahu „Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 137, pp. 915-924, 2006
 144. R. D. Ambashta, M. Sillanpää „Water purification using magnetic assistance: A review”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 180, pp. 38-49, 2010
 145. C. Su „Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 322, pp. 48-84, 2017
 146. S. C. N. Tang, I. M. C. Lo „Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications”, *Water Research*, Vol. 47, pp. 2613-2632, 2013
 147. R. Tholkappiyan, K. Vishista „Combustion synthesis of Mg–Er ferrite nanoparticles: Cation distribution and structural, optical, and magnetic properties”, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol. 40, pp. 631-642, 2015
 148. G. Aravind, D. Ravinder, V. Nathaniel „Structural and Electrical Properties of Li–Ni Nanoferrites Synthesised by Citrate Gel Autocombustion Method” *Phys. Res. Int.*, pp. 1-11, 2014
 149. S. Kumar, R. R. Nair, P. B. Pillai, S. N. Gupta, M. A. R. Iyengar, A. K. Sood „Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water”, *ACS Appl. Mater. Interface*, Vol. 6, pp. 17426-17436, 2014
 150. L. Ai, H. Y. Huang, Z. L. Chen, X. Wei, J. Jiang „Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 156, pp. 243-249, 2010

151. P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, C. L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, X. Huang, G. X. Xie, Z. F. Liu „Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review”, *Sci. Total Environ.*, Vol. 424, pp. 1-10, 2012
152. J. Yin, R. Chen, Y. Ji, C. Zhao, G. Zhao, H. Zhang „Adsorption of phenols by magnetic polysulfone microcapsules containing tributyl phosphate”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 157, pp. 466-474, 2010
153. E. Tombacz, R. Turcu, V. Socoliuc, L. Vekes. „Magnetic iron oxides nanoparticles: recent trends in design and synthesis of magnetic responsive nanosystems”, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 468, pp. 442-45, 2015
154. X. Sun, L. Yang, Q. Li, Z. Liu, T. Dong, H. Liu „Polyethylenimine-functionalized poly(vinyl alcohol) magnetic microspheres as a novel adsorbent for rapid removal of Cr(VI) from aqueous solution”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 262, pp. 101-108, 2015
155. K. Raja, M. M. Jaculine, M. Jose, S. Verma, A. A. M. Prince, K. Ilangovan, K. Sethusankar, S. J. Das „Sol - gel synthesis and characterisation of α -Fe₂O₃ nanoparticles”, *Superlattice. Microstruct.*, Vol 86, pp. 306-312, 2015
156. X. Xin, Q. Wei, J. Yang, L. Yan, R. Feng, G. Chen, B. Du, H. Li „Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 184, pp. 132-140, 2012
157. L. Zeng, M. Xie, Q. Zhang, Y. Kang, X. Guo, H. Xiao, Y. Peng, J. Luo „Chitosan/organic rectorite composite for the magnetic uptake of methylene blue and methyl orange”, *Carbohydr. Polym.*, Vol. 123, pp. 89-98, 2015
158. A. Bee, L. Obeid, R. Mbolantenaina, M. Welschbillig, D. Talbot „Magnetic chitosa/clay beads: at adsorbent for the removal of cationic dye from water”, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 421, pp. 59-64, 2017
159. A. Pourjavadi, M. Abedin-Moghanaki „Ultrafast and efficient removal of cationic dyes using a magnetic nanocomposite based on functionalized cross-linked poly(methacrylate)”, *React. Funct. Polym.*, Vol. 105, pp. 95-102, 2016
160. B. Chen, S. Fang, T. Chen, Y. Xion, M. Duan „Preparation of compound P(MMA-AA-EA)/Fe₃O₄ superparamagnetic nanoparticles and their performance in selective adsorption of azo dye”, *Adv. Powder Technol.*, Vol. 27, pp. 2462-2469, 2016
161. Y. Zhou, L. Sun, H. Wang, W. Liang, J. Yang, L. Wang, S. Shuang „Investigation on the uptake and release ability for β -cyclodextrin functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles by methylene blue”, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 170, pp. 83-89, 2016
162. X. Gao, Y. Zhang, Y. Dai, F. Fu „High-performance magnetic carbon materials in dye removal from aqueous solutions”, *J. Solid State Chem.*, Vol. 239, pp. 265-273, 2016
163. Z. Jiang, Y. Li „Facile synthesis of magnetic hybrid Fe₃O₄/MIL-101 via heterogeneous coprecipitation assembly for efficient adsorption of anionic dyes”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, Vol. 59, pp. 373-379, 2016
164. Y. Tai, L. Wang, J. Gao, W. A. Amer, W. Ding, H. Yu „Synthesis of Fe₃O₄@poly(methyl methacrylate-co-divinylbenzene) magnetic porous microspheres and their application in the separation of phenol from aqueous solutions”, *J. Colloid Inter. Sci.*, Vol. 360, pp. 731-738, 2011

165. S. R. Jain, K. C. Adiga „A new approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxidizer mixtures”, *Combustion Flame*, Vol. 40, pp. 71-79, 1981
166. R. Ianoş, **R. Istratie**, C. Păcurariu, R. Lazău „Solution combustion synthesis of strontium aluminate, SrAl_2O_4 , powders: single-fuel versus fuel-mixture”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 18, pp. 1150-1157, 2016
167. P. Escribano, M. Marchal, M. L. Sanjuan, P. Alonso – Gutierrez, B. Julian, E. Cordoncillo „Low - temperature synthesis of SrAl_2O_4 by a modified sol - gel route: XRD and Raman characterization”, *Solid State Chem.*, Vol. 178, pp. 1978 – 1987, 2005
168. C. M. B. Henderson, D. Taylor „The structural behaviour of the nepheline family: (1) Sr and Ba aluminates (MAl_2O_4)”, *Mineral. Mag.*, Vol. 45, pp. 111 – 127, 1982
169. H. Matsuo, K. Ikeda, S. Hata, H. Nakashima, H. Yamada, C. N. Xu „Phase transformation behaviour and pseudo elastic deformation in SrAl_2O_4 ”, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 5775, pp. S507 - S516, 2013
170. V. P. Singh, S. B. Rai, H. Mishra, C. Rath „Stabilization of high temperature hexagonal phase of SrAl_2O_4 at room temperature: role of ZnO”, *Dalton Transactions*, Vol. 43, pp. 5309 – 5316, 2014
171. A. Nag, T. R. N. Kutty „Roles of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} ”, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 354, pp. 221 – 231, 2003
172. M. Suba, I. Lazău, C. Păcurariu „Behaviour of alkaline-earth metal nitrate-fuel binary mixtures in solution combustion synthesis”, *Environ. Eng. Manag. J.*, Vol. 11, pp. 661 – 667, 2012
173. P. Ptacek, E. Bartonickova, J. Svec, T. Opravil, F. Soukal, F. Frajkorova „The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO_3 polymorphs”, *Ceram. Int.*, Vol. 52, pp. 115 – 126, 2015
174. M. R. Karim, M. A. Rahman, M. A. J. Miah, H. Ahmad, M. Yahagisawa, M. Ito „Synthesis of γ -alumina particles and surface characterization”, *Open Colloid Sci. J.*, Vol. 4, pp. 32 – 36, 2011
175. T. M. H. Costa, M. R. Gallas, E. V. Benvenuti, J. A. H. da Jorda „Study of nanocrystalline γ - Al_2O_3 produced by high-pressure compaction”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 103, pp. 4278 – 4284, 1999
176. T., Theophanides. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Ed. In Tech, Croatia, 2012.
177. P. Tarte „Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristics vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra”, *Spectrochem. Acta Part A: Molec. Spectr.*, Vol. 23, pp. 2127 – 2143, 1967
178. A. E. Lavat, M. Grasselli, E. G. Lovecchio „Effect of α and γ polymorphs of alumina on the preparation of MgAl_2O_4 - spinel - containing refractory cements”, *Ceram. Int.*, Vol. 36, pp. 15 – 21, 2010
179. F. Stenger, M. Gotzinger, P. Jakob, W. Peukert „Mechanochemical changes in nanosized α - Al_2O_3 during wet dispersing in stirred media mills”, *Part. Part. Syst. Char.*, Vol. 21, pp. 31 – 38, 2004
180. G. J. Speight „Lange’s Handbook of Chemistry, 16th edn”, Ed. McGraw-Hill, New York, 2005.
181. O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann „Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd”, Ed. Springer-Verlag, 1991.

182. R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu „The synthesis of some oxides using the combustion method. Study of the reactivity of different metal nitrates-fuels mixtures” , Romanian J. Mater., Vol. 36, pp. 102 – 119, 2006
183. K. C. Patil, M. S. Hegde, T. (Mimani) Rattan, S. T. Aruna „Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications”, Ed. World Scientific Publishing, Singapore , 2008
184. F. Granados-Correa, J. Bonfiacio -Martinez „Combustion synthesis process for the rapid preparation of high-purity SrO powders”, Material. Sci. -Poland, Vol. 32, pp. 682 – 687, 2014
185. R. Saldana Garces, J. Torres Torres, A. Flores Valdes „Synthesis of SrAl₂O₄ and Sr₃Al₂O₆ at high temperatures, starting from mechanically activated SrCO₃ and Al₂O₃ in blends of 3:1 molar ratio”, Ceram. Int., Vol. 38, pp. 889-894, 2012
186. C. Chang, D. Mao, J. Shen, C. Feng „Preparation of long persistent SrO-2Al₂O₃ ceramics and their luminescent properties”, Alloy. Comp., Vol. 348, pp. 224-230, 2003
187. T. Bandy, N. van Vegten, R. Verel, Y. Jiang, M. Yulikov, T. Kohn, G. Jeschke, A. Baiker „SrO-Al₂O₃ mixed oxides:A promising class of catalysts for oxidative coupling of methane”, J. Catalys., Vol. 281, pp. 241-253, 2011
188. D. S. Kshatri, A. Khare, P. Jha „Effects of Dy concentration on luminescent properties of SrAl₂O₄: Eu phosphors”, Optik, Vol. 124, pp. 2974-2978, 2013
189. S. Y. Kaya, E. Karacaoglu, B. Karasu „Effect of Al/Sr ratio on the luminescence properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors”, Ceram. Int, Vol. 38, pp. 3701-3706, 2012
190. B. M. Mothudi, O. M. Ntwaeaborwa, J. R. Botha, H. C. Swart „Photoluminescence and phosphorescence properties of MAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ (M=Ca, Ba, Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500°C”, Physica B, Vol. 404, pp. 4440-4444, 2009
191. T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, C. Yan „Combustion synthesis and photoluminescence of SrAl₂O₄: Eu, Dy phosphor nanoparticles”, Mater. Lett., Vol. 58, pp. 352-356, 2004
192. C. Guo, L. Luan, D. Huang, Q. Su, Y. Lv „Study on the stability of phosphor SrAl₍₂₎O₍₄₎: Eu²⁺, Dy³⁺ in water and method to improve its moisture resistance”, Mater. Chem. Phys., Vol. 106, pp. 268-272, 2007
193. J. Lin, Y. Huang, J. Zhang, F. Shi, S. Wei, J. Gao, Z. Huang, X. Ding, C. Tang „Fabrication of BN nanosheets-coated SrAl₂O₄:Eu²⁺ as a new water-resistant phosphor by a one-pot method”, Mater. Chem. Phys., Vol. 108, pp. 440-444, 2008
194. X. Lu „Silica encapsulation study on SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors”, Mater. Chem. Phys., Vol. 93, pp. 526-530, 2005
195. I. Mihalea, A. Ercuta „Structural relaxation in Fe₇₀Cr_{10.5}P_{11.5}Mn_{1.5}C_{6.5} amorphous alloy”, J. Optoelectron Adv. Mater., Vol. 5, pp. 245 – 250, 2003
196. J. Tang, M. Myers, K. A. Bosnick, L. E. Brus „Magnetite Fe₃O₄ nanocrystals: spectroscopic observation of aqueous oxidation kinetics”, J. Phys. Chem., Vol. 107 B, pp. 7501-7506, 2003
197. J. R. Correa, D. Canetti, R. Castillo, J. C. Llopiz, J. Dufour „Influence of the precipitation pH of magnetite in the oxidation process to maghemite”, Mater. Res. Bull., Vol. 41, pp. 703 – 713, 2006
198. K. Haneda, A. H. Morrish „Magnetite to maghemite transformation in ultrafine particles”, J. de Physique Colloque Cl, Vol. 38, pp. 321 – 323, 1977

199. Y. Nakatani, M. Matsuoka „Some electrical properties of γ - Fe_2O_3 ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 22, pp. 233 – 239, 1983
200. Y. S. Ho, „Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear equations”, *Water. Res.*, Vol. 40, pp. 119 – 125, 2006
201. K. Y. Foo, B. H. Hameed „Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 156, pp. 2-10, 2010
202. M. Stoia, **R. Istrate**, C. Păcurariu „Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 125, pp. 1185-1198. 2016
203. H. Namduri, S. Nasrazadani „Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry”, *Coros. Sci.*, Vol. 50, pp. 2493 – 2497, 2008
204. A. Ercuta, M. Chirita „Highly crystalline porous magnetite and vacancy-ordered maghemite nanocrystals of rhombohedral habit”, *J. Cryst. Growth.*, Vol. 380, pp. 182 – 186, 2013
205. S. Basavaraj, D. S. Balaji, M. D. Bedre, D. Raghunandan, P. M. Prithviraj Swamy, A. Venkataraman „Solvothermal synthesis and characterization of acicular γ - Fe_2O_3 nanoparticles”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 34, pp. 1313 – 1317, 2011
206. Y.-S. Li, J. S. Church, A. L. Woodhead „Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modification”, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 324, pp. 1543 – 1550, 2012
207. A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schut „Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 46, pp. 1222 – 1224, 2007
208. L. Xie, R. Jiang, F. Zhu, H. Liu, G. Ouyang „Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation”, *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 406 (2), pp. 377 – 399, 2004
209. W. Kim, C.-Y. Suh, S. -W. Cho, K.-M. Roh, H. Kwon, K. Song, I.-J. Shon „A new method for the identification and quantification of magnetite-maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique”, *Talanta*, Vol. 94, pp. 348 – 352, 2012
210. J. A. R. Guevara, A. I. Martinez, A. O. Anaya, L. De Los Santos - Valladares, L. L. Felix, A. B. Dominguez „Structural and magnetic properties of monophasic maghemite (γ - Fe_2O_3) nanocrystalline powder”, *Adv. Nanoparticles*, Vol. 3, pp. 114 – 121, 2014
211. **R. Istrate**, M. Stoia, C. Păcurariu, C. Lacovei „Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites”, *Arabian J. Chem.*, 2016, , DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.12.012
212. H. Lepp „Stages in the oxidation of magnetite”, *Am. Mineralog.*, Vol. 42, pp. 679 – 681, 1957
213. S. P. Sidhu „Transformation of trace element-substituted magnetite to hematite”, *Clay. Clay. Miner.*, Vol. 36, pp. 31 – 38, 1988
214. S. Asuha, Y. W. Gao, W. Deligeer, M. Yu, B. Suyala, S. Zhao „Adsorptive removal of methyl orange using mesoporous maghemite”, *J. Poros. Mater.*, Vol. 18, pp. 581 – 587, 2011
215. H. Chen, J. Zhao, J. Wu, G. Dai „Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 192, pp. 246 – 254, 2011

216. M. Belhachemi, F. Addoun „Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons”, *Appl. Water. Sci.*, Vol. 1, pp. 111 – 117, 2011
217. C. Moreno - Castila „Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials”, *Carbon*, Vol. 42, pp. 83 – 94, 2004
218. M. A. Bavio, A. G. Lista „Synthesis and characterization of hybrid-magnetic nanoparticles and their application for removal of arsenic from groundwater”, *Sci. World. J.*, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/387458>, 2013
219. S. Zhang, P. Li, Y. Zhou, G. Han, G. Li, B. Xu, T. Jiang „Adsorption of lignite humic acid onto magnetite particle surface”, *J. Cent. South. Univ.*, Vol. 19, pp. 1967 – 1972, 2012
220. A. H. Al-Muhtaseb, K. A. Ibrahim, A. B. Albadarin, O. Ali-Khashman, G. M. Walker, N. M. Ahmad „Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly(methyl methacrylate) (PMMA)”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 168, pp. 691 – 699, 2011
221. R. Tovar-Gomez, D. A. Rivera-Ramirez, V. Hernandez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, C. J. Duran-Valle, M. A. Montes-Moran „Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using Ca(PO₃)₂-modified carbon”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 199, pp. 290 – 300, 2012
222. V. Makrigianni, A. Giannakas, Y. Deligiannakis, I. Konstantinou. „Adsorption of phenol and methylene blue from aqueous solution by pyrolytic tire char: equilibrium and kinetic studies”, *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 3, pp. 574 – 582, 2015
223. B. Tanhaei, A. Ayatia, M. Lahtinen, M. Sillanpaa „Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 259, pp. 1-10, 2015
224. R. Tovar-Gomez, M. R. Moreno -Virgen, J. Moreno-Perez, A. Bonilla-Petriciolet, V. Hernandez-Montoya, C. J. Duran-Valle „Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems”, *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 93, pp. 755 – 772, 2015
225. E. P. Ortega, R. L. Ramos, J. F. Flores-Cano „Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 225, pp. 535-546, 2013
226. B. Agarwal, C. Balo Majumder, P. K. Thakur „Simultaneous coadsorbative removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon”, *Chem. Eng. J.*, 288, pp. 655 – 664, 2013
227. D. Wu, P. Zheng, P. R. Chang, X. Ma „Preparation and characterization of magnetic rectorite/iron oxide nanocomposites and its application for the removal of the dyes”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 174, pp. 489 – 494, 2011
228. M. Shariati-Rad, M. Irandoust, S. Amri, M. Feyzi, F. Fa`fari „Magnetic solid phase adsorption, preconcentration and determination of methyl orange in water samples using silica coated magnetic nanoparticles and central composite design”, *Int. Nano. Lett.*, Vol. 4, pp. 91 – 101, 2014
229. H. Y. Zhu, R. Jiang, Y.Q. Fu, J. H. Jiang, L. Xiao „Preparation, characterization and dye adsorption properties of γ -Fe₂O₃/SiO₂/chitosan composite”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 258, pp. 1337-1344, 2011
230. H. Y. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, W. Li „A novel magnetically separable Y-Fe₂O₃/crosslinked chitosan adsorbent: preparation, characterization and

- adsorption application for removal of hazardous azo dye", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 179, pp. 251-257, 2010
231. X. Luo, L. Zhang „High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 171, pp. 340-347, 2009
232. Y. Xie, D. Qian, D. Wu, X. Ma „Magnetic halloysite nanotubes/iron oxides composite for the adsorption of dyes", *Chem. Eng. J.*, Vol. 168, pp. 959-963, 2011
233. M. Kilic, E. A. Varol, A. E. Putun „Adsorptive removal of phenol from aqueous solution on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 189, pp. 397-403, 2011
234. X. Wang „Preparation of magnetic hydroxyapatite and their use as recyclable adsorbent for phenol in wastewater", *Clean-Soil Air, Water*, Vol. 39, pp. 13-20, 2011
235. A. G. Plaska, M. Majdan, S. Pikus, D. Sternik „Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA", *Chem. Eng. J.*, Vol. 179, pp. 140-150, 2012
236. B. Subramanyam, A. Das „Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses", *Desalination*, Vol. 249, pp. 914-921, 2009
237. G. Mihoc, R. Ianoş, C. Păcurariu „Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solution by magnetic nanopowder", *Water Sci. Technol.*, Vol. 692, pp. 385-390, 2014
238. A. Bahdod, S. El. Asri, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghzizil „Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: kinetic process and impact of the surface properties", *Water Res.*, Vol. 43, pp. 313-318, 2009
239. M. Stoia, C. Păcurariu, **R. Istrate**, P. Barvinschi, C. Lacovei „Thermoanalytical techniques: Excellent tools for the characterization of ferrite/SiO₂ nanocomposites and their precursors", *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 125, pp. 1249-1263, 2016
240. M. Stoia, C. Păcurariu, **R. Istrate**, D. Nižňanský „Solvothermal synthesis of magnetic Fe_xO_y/C nanocomposites used as adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater", *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 121, pp. 989-1001, 2015
241. H. V. Jr. Lauer, D. W. Ming, D. C. Golden „Thermal analysis of acicular shaped magnetite", *Lunar and Planetary Science XXXIV*, 2003
242. M. Ma, Y. Zhang, W. Yu, H. Shen, H. Zhang, N. Gu „Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane", *Colloid. Surf.*, Vol. 212 A, pp. 219 – 226, 2003
243. N. Takezawa, K. Miyahara „Infrared diffuse reflectance spectra of surface hydroxyl groups on magnesium oxide", *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*, Vol. 19, pp. 56 – 61, 1971
244. Y. S. Li, J. S. Church, Al. Al. Woodhead „Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications", *J. Magn. Mater.*, Vol. 324, pp. 1543 – 1550, 2012
245. O. Rahman, S. C. Mohapatra, S. Ahmad „Fe₃O₄ inverse spinel superparamagnetic particles", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 132, pp. 196 – 202, 2012

246. D. A. Fungaro, C. P. Magdalena „Counterion effects on the adsorption of acid orange 8 from aqueous solution onto HDTMA-modified nano zeolite from fly ash”, *Environ. Ecol. Res.*, Vol. 2, pp. 97 – 106, 2014
247. I. Andjelkovic, D. Manojlovic, S. Skrivanje, B. M. Pavlovic, N. R. Amaizah, G. Roglic „As(III) and As(V) sorption on MnO₂ synthesized by mechano-chemical reaction from aqueous phase”, *Int. J. Environ. Res.*, Vol. 7, pp. 395 – 402, 2013
248. S. Yao, Z. Liu, Z. Shi „Arsenic removal from aqueous solution by adsorption onto iron oxide/activated carbon. Magnetic composite”, *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, Vol. 12, pp. 58 – 62, 2014
249. Y.-S. Li, I. S. Curch, A. L. Woodhead, F. Moussa „Preparation and characterization of silica coated iron oxide magnetic nanoparticles”, *Spectrochim. Acta. A.*, Vol. 76, pp. 484 – 489, 2010
250. A. S. Teja, P.-Y. Koh „Synthesis, properties and applications of magnetic iron oxide nanoparticles”, *Prog. Cryst. Growth. Ch.*, Vol. 55, pp. 22 – 45, 2009
251. I. D. Man, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal „Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analysis”, *Dyes Pigments*, Vol. 69, pp. 210 – 223, 2006
252. L. Ai, C. Zhang, F. Liao, Y. Wang, M. Li, L. Meng, J. Jiang „Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 198, pp. 282 – 290, 2011
253. J. L. Gong, B. Wang, G. M. Zeng, C. P. Yang, C. G. Niu, Q. Y. Niu, W. J. Zhou, Y. Liang „Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 164, pp. 1517 – 1522, 2009
254. S. K. Giri, N. N. Das, G. C. Pradhan „Magnetite powder and kaolinite derived from waste iron ore tailings from environmental applications”, *Powder Technol.*, Vol. 214, pp. 513 – 518, 2011
255. L. Ai, C. Zhang, Z. Chen „Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 192, pp. 1515 – 1524, 2011
256. R. Ianoş, R. Băbuţă, C. Păcurariu, R. Lazău, **R. Istrate**, C. Butaciu, Combustion synthesis of ZnAl₂O₄ powders with tuned surface area, *Ceram. Int.*, 2017 (sub recenzie)
257. R. Ianoş, C. Păcurariu, G. Mihoc „Magnetite/carbon nanocomposites prepared by an innovative combustion synthesis technique – Excellent adsorbent materials”, *Ceram. Int.*, Vol. 40(8), pp. 13649-13657, 2014
258. **R. Istrate**, C. Păcurariu, R. Ianoş „Adsorption study of phenol and some phenol derivatives on Fe₃O₄/C nanocomposites”, 21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISAEP, Szeged, pp.172-181, 2015
259. M. S. Soto, A. Moure, H. Dominguez, C.J. Pajaro „Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review”, *J. Food. Eng.*, Vol. 105, pp. 1-27, 2011
260. M. S. Bilgili „Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by Xad-4 resin: Isotherm, Kinetics, and thermodynamic analysis”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 137 B, pp. 157-164, 2006

261. J. Huang „Treatment of phenol and p-cresol in aqueous solution by adsorption using a carbonylated hypercrosslinked polymeric adsorbent”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 168, pp. 1028-1034, 2009
262. **R. Istratie**, R. Băbuță, A. Popa, C. Păcurariu, M. Stoia “Enhanced Adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using a Functionalized Styrene-Divinylbenzene Copolymer, *Water, Air and Soil Pollution* (în recenzie), 2017.
263. **R. Istratie**, R. Băbuță, A. Popa, C. Păcurariu, M. Stoia „Enhanced adsorption of methyl orange from aqueous solution using a functionalized styrene-divinylbenzene copolymer”, 22th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISAEP, Szeged, pp.183-186, 2016
264. C. Păcurariu, G. Mihoc, A. Popa, S. G. Muntean, R. Ianoș „Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solution on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 222, pp. 218 – 227, 2013
265. K. Nakanishi, P. H. Solomon „Infrared adsorption spectroscopy, Second Ed.”, Ed. Holden-Day, San Francisco, 1997
266. J. Huang, K. Huang, S. Liu, Q. Luo, S. Shi „Synthesis, characterisation and adsorption behavior of aniline modified polystyrene resin for phenol in hexane and in aqueous solution”, *J. Colloid Inter. Sci.*, Vol. 317, pp. 434 – 441, 2008
267. E.P. Serjeant, B. Dempsey „Ionisation constants of organic acids in aqueous solution”, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), IUPAC Data Series No.23, Pergamon Press, NY, 1979
268. D. Tang, Z. Zheng, K. Lin, J. Luan, J. Zhang „Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 143, pp. 49-56, 2007
269. G. Zolfagari „β-Cyclodextrin incorporated nanoporous carbon: Host-guest inclusion for removal of p-Nitrofenol and pesticides from aqueous solution”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 283, pp. 1424-1434, 2016
270. A. Li, Q. Zhang, J. Chen, Z. Fei, C. Long, W. Li „Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4”, *React. Funct. Polym.*, Vol. 49, pp. 225-233, 2001
271. F. An, R. Du, X. Wang, M. Wan, X. Dai, J. Gao „Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using salicylic acid type adsorbent”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 201-202, pp. 74-81, 2012
272. X. Zeng, Y. Fan, G. Wu, C. Wang, R. Shi „Enhanced adsorption of phenol from water by a novel polar post-cross linked polymeric adsorbent”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 169, pp. 1022-1028, 2009
273. G. F. Payene, N. Maity „Solute adsorption from water onto a “modified” sorbent in which the hydrogen binding site is protected from water. Thermodynamics and separation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 31, pp. 2024-2033, 1992
274. B. Liu, F. Yang, Y. Zou, Y. Peng „Adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solution on metal-organic frameworks: effect of hydrogen bonding”, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 59, pp. 1476-1482. 2014
275. M. Erdem, E. Yuksel, T. Tay, Y. Cimen, H. Turk „Synthesis of novel methacrylate based adsorbents and their sorptive properties towards p-nitrophenol from aqueous solutions”, *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 333, pp. 40-48, 2009

276. S. Jaeger, A. dos Santos, A. N. Fernandes, C. A. P. Almeida „Removal of p-nitrophenol from aqueous solution using brazilian peat: Kinetic and Thermodynamic studies”, *Water Air Soil Pollut.*, pp. 226-236, 2015
277. B. Shah, R. Tailor, A. Shah „Zeolitic bagasse fly ash as a low-cost sorbent for the sequestration of p-nitrophenol: equilibrium, kinetics and column studies”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 19, pp. 1171-1186, 2012
278. J. Huang, C. Yan, K. Huang „Removal of p-nitrophenol by a water-compatible hypercrosslinked resin functionalized with formaldehyde carboxyl groups and XAD-4 in aqueous solution: A comparative studies”, *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 332, pp. 60-64, 2009
279. E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz „Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon”, *Dyes and Pigments*, Vol. 74, pp. 34-40, 2007
280. T. R. Bastami, M. H. Entezari „Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 210, pp. 510-519, 2012
281. Y. Ma, Q. Zhou, A. Li, C. Shuang, Q. Shi, M. Zhang „Preparation of a novel magnetic microporous adsorbent and its adsorption behavior of p-nitrophenol and chlortetracycline”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 266, pp. 84-93, 2014
282. Y. Sun, J. Zhou, W. Cai, R. Zhao, J. Yuan „Hierarchically porous NiAl-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for p-nitrophenol from water”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 349, pp. 897-903, 2015

LISTA CU LUCRĂRILE ȘTIINȚIFICE

Articole publicate în reviste cotate ISI

1. R. Ianoș, **R. Istratie**, C. Păcurariu, R. Lazău „Solution combustion synthesis of strontium aluminate, SrAl_2O_4 , powders: single-fuel versus fuel-mixture”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 18, pp. 1150-1157, 2016 (**Q1, FI = 4.449**).
2. M. Stoia, **R. Istratie**, C. Păcurariu „Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 125, pp. 1185-1198. 2016 (**Q2, FI = 1.781**).
3. **R. Istratie**, M. Stoia, C. Păcurariu, C. Lacovei „Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites”, *Arabian J. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.012>, 2016 (**Q2, FI = 3.613**).
4. M. Stoia, C. Păcurariu, **R. Istratie**, P. Barvinschi, C. Lacovei „Thermoanalytical techniques: Excellent tools for the characterization of ferrite/ SiO_2 nanocomposites and their precursors”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 125, pp. 1249-1263, 2016 (**Q2, FI = 1.781**).
5. M. Stoia, C. Păcurariu, **R. Istratie**, D. Nižňanský „Solvothermal synthesis of magnetic $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ nanocomposites used as adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 121, pp. 989-1001, 2015 (**Q2, FI = 1.781**).
6. R. Ianoș, R. Băbuță, C. Păcurariu, R. Lazău, **R. Istratie**, C. Butaciu, Combustion synthesis of ZnAl_2O_4 powders with tuned surface area, *Ceram Int.* DOI10.1016/j.ceramint.2017.04.038, 2017 (**Q1, FI = 2.758**).
7. **R. Istratie**, R. Băbuță, A. Popa, C. Păcurariu, M. Stoia, Enhanced Adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using a Functionalized Styrene-Divinylbenzene Copolymer, *Water, Air and Soil Pollution (în recenzie)*, 2017.

Articole publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale

1. **R. Istrate**, C. Păcurariu, R. Ianoș „Adsorption study of phenol and some phenol derivatives on Fe₃O₄/C Nanocomposites”, Proceed. of 21st Intern. Symp. Anal. Environ. Probl. Szeged, Hungary, Vol. 21, pp 172 – 181, 2015
2. **R. Istrate**, R. Băbuță, A. Popa, C. Păcurariu, M. Stoia „Enhanced adsorption of methyl orange from aqueous solution using a functionalized styrene-divinylbenzene copolymer”, Proceed. of 22nd Intern. Symp. Anal. Environ. Probl. Szeged, Hungary, Vol. 22, pp. 183 – 186, 2016

Lucrări prezentate la manifestări științifice

1. **R. Istrate**, M. Stoia, C. Păcurariu, D. Nižňanský „Synthesis, characterization and adsorption properties of magnetic γ -Fe₂O₃/C nanocomposites for removal of methyl orange from aqueous solution”, New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection, Timișoara, 2015
2. **R. Istrate**, R. Băbuță, A. Popa, C. Păcurariu, M. Stoia „Performance of polystyrene-divinylbenzene copolymer functionalized with carboxylic acid in the removal of 3-amino phenol from aqueous solution, New trends and strategies in the chemistry of advanced materials with relevance in biological systems, technique and environmental protection, Timișoara, 2016

LISTA CU ABREVIERI ȘI SIMBOLURI

T_{\max} – temperatura maximă a probelor, măsurată în timpul procesului de combustie, °C;
 ΔH°_{298} – entalpia standard a reacției de combustie, kJ/mol;
 T_{ad} – temperatura adiabatică, °C;
 C_p – căldura molară la presiune constantă;
L1 – pigment luminescent obținut prin metoda combustiei;
MNP1 – Fe_xO_y sintetizat prin metoda solvotermală utilizând ca agent de precipitare KOH;
MNP2 – nanocompozite pe bază de Fe_xO_y și cărbune activ sintetizate prin metoda solvotermală utilizând ca agent de precipitare KOH;
MNP3 – nanocompozite pe bază de Fe_xO_y și cărbune activ sintetizate prin metoda solvotermală utilizând ca agent de precipitare KOH;
 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$ – nanocompozite pe bază de Fe_xO_y și cărbune activ sintetizate prin metoda solvotermală utilizând ca agent de precipitare dietilamina;
 $\text{Fe}_x\text{O}_y/2\text{C}$ – nanocompozite pe bază de Fe_xO_y și cărbune activ sintetizate prin metoda solvotermală utilizând ca agent de precipitare dietilamina;
M1-C3 – nanocompozite pe bază de Fe_xO_y și cărbune activ sintetizate prin metoda combustiei;
M1-C10 – nanocompozite pe bază de Fe_xO_y și cărbune activ sintetizate prin metoda combustiei;
CP-N – copolimer stiren divinilbenzen ;
CP-F – copolimerul stiren divinilbenzen funcționalizat cu grupări carboxil acide;
MO – metil orange;
3-AP – 3-aminofenol;
p-NP – para-nitrofenol;
p-CP – para-clorfenol;
DMP – 2,6 – dimetilfenol;
TMP – 2,4,6 – trimetilfenol;
 C_0 – concentrația inițială a substanței adsorbite, mg L⁻¹;
 C_t – concentrația substanței adsorbite la timpul t, mg L⁻¹;
 C_e – concentrația substanței adsorbite la echilibru, mg L⁻¹;
m – masa de adsorbant utilizată, g;
V – volumul soluției, L;
 q_e – coeficientul de adsorbție la echilibru, mg g⁻¹;
 q_m – coeficientul maxim de adsorbție, mg g⁻¹;
 R^2 – coeficientul de corelare, adimensional;
 χ^2 – testul chi pătrat, adimensional;
R – eficiența de îndepărtare, (%);
 K_L – constanta Langmuir, L mg⁻¹;
 K_F – constanta Freundlich, mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹;
n – o constantă, indicator al intensității de adsorbție (adimensional);
 K_S – constanta Sips, (L mg⁻¹)ⁿ;
 K_{RP} – constanta Redlich – Peterson, L g⁻¹;
 a_{RP} – constantă, (L mg⁻¹)^β;
β – exponent ce variază între 0 și 1;
 k_1 – constanta de viteză de pseudo – ordinul unu, min⁻¹;
 k_2 – constanta de viteză de pseudo – ordinul doi, g mg⁻¹ min⁻¹;
c – constantă ce indică grosimea stratului limită, mg g⁻¹;
h – rata inițială de adsorbție, mg g⁻¹ min⁻¹;

$R_{q,i}$ – raportul capacității de adsorbție;
 D_{XRD} – dimensiunea cristalitelor, nm;
 D_{BET} – dimensiunea granulei, calculată prin metoda BET (Brunauer – Emmett – Teller), nm;
 S_{BET} – aria suprafeței BET, $m^2 g^{-1}$;
 V_{Pori} – volumul microporilor determinat prin metoda BJH (Barret – Jouyner – Hellenda), $cm^3 g^{-1}$;
 S_{Pori} – aria suprafeței microporilor determinată prin metoda BJH, $m^2 g^{-1}$;
 D_{Pori} – diametrul mediu al porilor, determinat prin metoda BJH, nm.

LISTA CU TABELE

Tabelul 1.1. Luminofori pe bază de aluminați
 Tabelul 1.2. Luminofori pe bază de silicați
 Tabelul 1.3. Alte tipuri de luminofori
 Tabelul 3.1. Materii prime folosite pentru obținerea de vopsele luminescente
 Tabelul 4.1. Compozițiile probelor sintetizate
 Tabelul 4.2. Caracteristicile texturale ale probelor MNP1, MNP2 și MNP3
 Tabelul 4.3. Concentrația ionilor de fier eliberați în soluție în funcție de pH
 Tabelul 4.4. Parametri cinetici pentru modelul de pseudo-ordin doi pentru adsorbția MO și a fenolului pe nanopulberile MNP2 și MNP3
 Tabelul 4.5. Valorile parametrilor izotermelor pentru adsorbția MO, respectiv a fenolului pe adsorbantul MNP2
 Tabelul 4.6. Valorile parametrilor izotermelor pentru adsorbția unui singur poluant (MO sau fenol), respectiv pentru adsorbția simultană pe adsorbantul MNP3
 Tabelul 4.7. Comparația eficienței de eliminare a MO în cazul folosirii a diferiți adsorbanți
 Tabelul 4.8. Comparația eficienței de eliminarea a fenolului pe diferiți adsorbanți
 Tabelul 4.9. Compozițiile probelor sintetizate
 Tabelul 4.10. Parametrii Mössbauer pentru probele Fe_xO_y și $Fe_xO_y/2C$
 Tabelul 4.11. Valorile parametrilor cinetici pentru adsorbția albastrului de metil pe adsorbantul $Fe_xO_y/2C$
 Tabelul 4.12. Valorile parametrilor izotermelor pentru adsorbția MB pe adsorbantii Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$
 Tabelul 4.13. Caracteristicile probelor obținute [252]
 Tabelul 4.14. Efectul naturii poluantului asupra capacității de adsorbție
 Tabelul 4.15. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare pentru modelul de pseudo-ordinul doi
 Tabelul 4.16. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelare pentru adsorbția fenolului, 3-AP și p-NP pe adsorbantul M1-C3
 Tabelul 5.1. Caracteristicile polimerilor CP-N și CP-F
 Tabelul 5.2. Parametri cinetici pentru adsorbția p-NP pe adsorbantul CP-F
 Tabelul 5.3. Parametri izotermelor pentru adsorbția p-NP pe CP-F
 Tabelul 5.4. Comparație cu privire la eliminarea p-NP folosind diferiți adsorbanti
 Tabelul 5.5. Parametrii cinetici pentru adsorbție MO pe adsorbantul CP-F
 Tabelul 5.6. Parametri izotermelor pentru adsorbția MO pe adsorbantul CP-F
 Tabelul 5.7. Parametri cinetici obținuți pentru adsorbția 3-AP pe copolimerul CP-F
 Tabelul 5.8. Parametri izoterme de adsorbție și coeficienții de corelare pentru adsorbția 3-AP pe copolimerul CP-F

LISTA CU FIGURI

- Figura 1.1. Diagrama energetică în cazul emisiei fluorescente.
- Figura 1.2. Spectrul de absorbție și de fluorescență al Rhodaminei 6G.
- Figura 1.3. Diagrama energetică în cazul emisiei fosforescente.
- Figura 3.1. Imagini fotografice ale probelor 1-4.
- Figura. 3.2. Imaginile fotografice (VIS) și imaginile termice (IR) obținute în timpul reacțiilor de combustie (3.1-3.3).
- Figura. 3.3. Spectrele de difracție RX ale probelor 1-4.
- Figura 3.4. Curbe TG – DSC pentru probele 1-4 obținute în urma sintezei prin metoda combustiei
- Figura. 3.5. Imaginile SEM pentru probele 1-4
- Figura 3.6. Spectrele FTIR pentru probele 1-4
- Figura 3.7. Entalpia standard de reacție și energia liberă standard Gibbs pentru reacțiile (3.1) – (3.3)
- Figura 3.8. Temperatura adiabatică și temperatura maximă măsurată pentru reacțiile (3.1) – (3.3)
- Figura 3.9. Imaginile fotografice din timpul procesului de combustie: soluția obținută în urma dizolvării materiilor prime (a), evaporarea apei și creșterea vâscozității amestecului (b), inițierea reacției de combustie (c), reacția de combustie (d), produsul de reacție rezultat (e)
- Figura 3.10. Spectrul difracției cu raze X pentru luminoforul L2
- Figura 3.11. Spectrul de excitare și spectrul de emisie pentru pigmentul obținut prin metoda combustiei (L2)
- Figura 3.12. Cinetica emisiei pigmentului L2
- Figura 3.13. Determinarea duratei de emisie pentru pigmentul L2
- Figura 3.14. Imagini fotografice ale pigmentului expus iradierii cu lumină UV cu $\lambda=365$ nm, cu lumină UV cu $\lambda=254$ nm și în lipsa iradierii
- Figura 3.15. Imagini fotografice ale marcajelor de siguranță obținute pe baza vopselei obținute
- Figura 3.16. Imagini fotografice ale altor aplicații ale vopselei obținute
- Figura. 4.1. Spectrele FTIR ale nanopudrelor magnetice: (a) MNP1, (b) MNP2 și (c) MNP3
- Figura 4.2. Difractogramele RX ale nanopulberilor magnetice: (a) MNP1, (b) MNP2 și (c) MNP3
- Figura 4.3. Curbele DSC (a) și TG (b) pentru probele sintetizate: MNP1, MNP2 și MNP3
- Figura 4.4. Curbele DSC și TG pentru proba MNP3, calcinată la 300°C și 500°C
- Figura 4.5. Imaginile SEM și TEM ale nanopudrelor MNP1 (a, d), MNP2 (b, e) și MNP3 (c, f)
- Figura 4.6 Izotermele de adsorbție – desorbție ale N₂ (a) și distribuția dimensiunii porilor (b) pentru pudrele: MNP1, MNP2 și MNP3
- Figura 4.7 Curba de magnetizație a nanocompozitului MNP3
- Figura 4.8. Efectul valorii pH-ului asupra adsorbției MO și a fenolului pe nanopulberile MNP1, MNP2 și MNP3
- Figura 4.9. Efectul masei de adsorbant asupra eficienței adsorbției MO și a fenolului
- Figura 4.10. Efectul concentrației inițiale asupra adsorbției MO (a) și a fenolului (b) pe nanopulberile MNP1, MNP2 și MNP3
- Figura 4.11. Efectul timpului de contact asupra adsorbției MO, respectiv a fenolului

- folosind adsorbantul MNP2 (a) și asupra adsorbției unui singur poluant (MO sau fenol), respectiv asupra adsorbției simultane pe adsorbantul MNP3 (b)
- Figura 4.12. Reprezentările $t/q = f(t)$ pentru adsorbția MO și a fenolului în sistem cu un singur poluant pe adsorbantul MNP2 (a) și adsorbția MO și a fenolului în sistem cu un singur poluant și binar pe adsorbantul MNP3 (b)
- Figura 4.13. Reprezentarea grafică a izotermelor pentru adsorbția MO (a), respectiv a fenolului (b) pe adsorbantul MNP2
- Figura 4.14. Reprezentarea grafică a izotermelor pentru adsorbția MO (a), respectiv a fenolului (b) pe adsorbantul MNP3
- Figura 4.15. Reprezentarea grafică a izotermelor pentru adsorbția simultană a MO și a fenolului pe adsorbantul MNP3
- Figura 4.16. Eficiența eliminării MO și a fenolului: (a) soluție în sistem mono-component ; (b) soluție în sistem bicomponent, folosind adsorbantul MNP3.
- Figura 4.17. Curbele TG (a) și DSC (b) ale probelor Fe_xO_y , Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.18. Spectrele FTIR pentru Fe_xO_y , Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.19. Difrakția RX pentru probele Fe_xO_y , Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.20. Spectrele Mössbauer pentru probele Fe_xO_y și $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.21. Imaginile SEM pentru pulberile Fe_xO_y (a), Fe_xO_y/C (b) și $Fe_xO_y/2C$ (c)
- Figura 4.22. Izotermele de adsorbție – desorbție (a) și distribuția dimensiunii porilor (b) pentru probele Fe_xO_y , Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.23. Valorile pH_{fin} funcție de pH_{in} pentru probele Fe_xO_y și $Fe_xO_y/2c$
- Figura 4.24. Curbele de magnetizație ale probelor Fe_xO_y , Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.25. Evaluarea solubilizării ionilor de fier pentru probele Fe_xO_y și $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.26. Influența pH-ului asupra eficienței eliminării albastrului de metil din soluții apoase pe pulberile Fe_xO_y și $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.27. Influența masei de adsorbant asupra adsorbției albastrului de metil
- Figura 4.28. Influența concentrației inițiale asupra capacității de adsorbție a albastrului de metil pentru probele Fe_xO_y/C și $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.29. Influența timpului de contact asupra adsorbției albastrului de metil pe adsorbantul $Fe_xO_y/2c$
- Figura 4.30. Reprezentările $t/q = f(t)$ pentru adsorbția albastrului de metil pe adsorbantul $Fe_xO_y/2C$
- Figura 4.31. Reprezentarea grafică a izotermelor pentru adsorbția (MB) pe adsorbantul Fe_xO_y/C (a) și $Fe_xO_y/2C$ (b)
- Figura 4.32. Curbele TG și DSC pentru nanocompozitele Fe_xO_y/C (a) și $Fe_xO_y/2C$ (b) după adsorbția albastrului de metil
- Figura 4.33. Efectul raportului magnetită/cărbune asupra eficienței eliminării poluanților investigați
- Figura 4.34. Efectul concentrației inițiale asupra adsorbției fenolului, 3-AF și a p-NP folosind adsorbantul M1-C3
- Figura 4.35. Efectul timpului de contact asupra adsorbției fenolului, 3-AP și p-NP folosind adsorbantul M1-C3
- Figura 4.36. Dependența $t/q = f(t)$ pentru adsorbția fenolului, 3-AP și p-NP pe adsorbantul M1-C3
- Figura 4.37. Izotermele pentru adsorbția fenolului pe nanocompozitul M1-C3
- Figura 4.38. Izotermele pentru adsorbția 3-AP pe nanocompozitul M1-C3
- Figura 4.39. Izotermele pentru adsorbția p-NP pe nanocompozitul M1-C3
- Figura 5.1. Procedura de preparare a adsorbantului polimeric CP-F
- Figura 5.2. Spectrele FTIR ale polimerilor CP-N și CP-F
- Figura 5.3. Curbele DSC (a) și TG/DTG (b) pentru polimerii CP-N și CP-F

- Figura 5.4. Izotermele de adsorbție – desorbție ale N_2 și distribuția porilor (inserată) pentru: polimerii CP-N (a) și CP-F (b)
- Figura 5.5. Analiza SEM – EDX pentru polimerul CP-N
- Figura 5.6. Analiza SEM – EDX pentru polimerele CP-F
- Figura 5.7. Echilibrul de ionizare al p-NP în soluții apoase
- Figura 5.8. Efectul concentrației inițiale asupra adsorbției p-NP pe polimerii CP-F și CP-N
- Figura 5.9. Ilustrarea schematică a posibilelor interacțiuni dintre p-NP și adsorbantul CP-N
- Figura 5.10. Ilustrarea schematică a posibilelor legături dintre p-NP și adsorbantul CP-N (a) interacțiuni π - π , (b) legături de hidrogen
- Figura 5.11. Efectul timpului de contact asupra cantității de p-NP adsorbite pe polimerul CP-F
- Figura 5.12. Efectul masei de CP-F asupra adsorbției p-NP
- Figura 5.13. Cinetica adsorbției p-NP pe CP-F: (a) pseudo-ordinul unu, (b) pseudo-ordinul doi, (c) ecuația Elovich, (d) difuzia intraparticule
- Figura 5.14. Izotermele adsorbției p-NP pe CP-F
- Figura 5.15. Efectul concentrației inițiale asupra adsorbției MO pe CP-F
- Figura 5.16. Efectul timpului de contact asupra adsorbției MO pe adsorbantul CP-F
- Figura 5.17. Cinetica adsorbției MO pe CP-F: (a) pseudo – ordinul unu, (b) pseudo – ordinul doi, (c) ecuația Elovich, (d) modelul difuziei intraparticule
- Figura 5.18. Izotermele de adsorbție a MO pe adsorbantul CP-F
- Figura 5.19. Influența concentrației inițiale a 3-AP asupra capacității de adsorbție a adsorbantilor CP-F și CP-N
- Figura 5.20. Influența timpului de contact asupra eficienței eliminării 3-AP pe adsorbantul CP-F
- Figura 5.21. Dependența $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ pentru adsorbția 3-AP pe adsorbantul CP-F
- Figura 5.22. Dependența $t/q = f(t)$ pentru adsorbția 3-AP pe adsorbantul CP-F
- Figura 5.23. Dependența $q_t = f(t)$ pentru adsorbția 3-AP pe adsorbantul CP-F
- Figura 5.24. Dependența $q_t = f(t^{0.5})$ pentru adsorbția 3-AP pe copolimerul CP-F
- Figura 5.25. Reprezentarea grafică a izotermele de adsorbție a 3-AP pe adsorbantul CP-F
- Figura 5.26. Imaginile fotografice pentru: (a) soluția de p-NP ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$); (b) polimerul CP-F înaintea adsorbției; (c) polimerul CP-F după adsorbție ($m = 3 \text{ g L}^{-1}$); (d) soluția de p-NP după adsorbție
- Figura 5.27. Eficiența eliminării p-NP în cele trei cicluri de adsorbție: (a) folosind mase diferite de CP-F, (b) folosind 3 g L^{-1} adsorbant și diferite intervale de timp pentru desorbție.