

MATERIALE AVANSATE MODIFICATE CHIMIC PRIN FUNCȚIONALIZARE CU APLICAȚII ÎN PROTECȚIA MEDIULUI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

ing. Andreea-Emeline Gabor

Conducător științific: prof.univ.dr.ing Corneliu-Mircea Davidescu
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Catinca Secuianu
prof.univ.dr.ing. Petru Ilea
prof.univ.dr.ing. Francisc Peter

Data susținerii tezei: 05.07.2019

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

Universitatea Politehnică 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 Politehnică – Timișoara, 2019

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 Politehnică Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

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

Cuvânt înainte

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

La finalul stagiului doctoral, mă simt profund marcată de sentimente de fericire și împlinire care provin din satisfacția profesională și personală, ca urmare a studiilor duse la bun sfârșit.

Pe această cale, doresc să mulțumesc tuturor acelor persoane care mi-au acordat consultanță științifică și care și-au dedicat din timpul lor pentru a-mi oferi sprijin.

Domnului **prof. dr. ing. Davidescu Corneliu-Mircea**, conducătorul de doctorat, îi se cuvin sincere mulțumiri și sentimente de recunoștință pentru împărtășirea cunoștințelor, îndrumarea, sprijinirea și susținerea acordate pe perioada studiului doctoral și a elaborării tezei. Vă mulțumesc!

Un rol foarte important în această perioadă au avut și membrii comisiei de îndrumare: doamnele **prof. dr. ing. Cornelia Păcurariu, conf. dr. ing. Adina Negrea** și **șef lucrări dr. ing. Mihaela Ciopec** cărora le exprim gratitudinea pentru susținerea, răbdarea, sfaturile și încurajările, în primul rând, în a scrie articole științifice, dar și pentru întreaga lor contribuție în formarea mea pe plan profesional, dar și în formarea mea ca om, pentru discuțiile purtate pe baza temei de doctorat care au avut întotdeauna ca rezultat clarificarea întrebărilor apărute pe parcursul întregii perioade de cercetare. Le mulțumesc în mod deosebit pentru tot sprijinul și îndrumarea acordate pe tot parcursul stagiului de doctorat.

De asemenea, pe parcursul stagiului doctoral, o colaborare bună am avut-o cu domnii **dr. ing. Iosif Hulka** (Institutul de Cercetări pentru Energii Regenerabile-ICER) și **dr. ing. Cătălin Ianăși** (Academia Română-filiala Timișoara) cărora le mulțumesc pentru sprijinul acordat și introducerea în tehnicile de analiză de microscopie electronică de baleiaj și determinarea suprafeței specifice cu ajutorul metodei Brunauer-Emmett-Teller. Doresc să aduc mulțumiri și pentru cunoștințele dobândite în spectrometria în infraroșu cu tranformată Fourier doamnelor **șef lucrări dr. ing. Raluca Vodă** și **șef lucrări dr. ing. Cristina Paul**.

Aduc mulțumiri doamnei **conf. dr. ing. Cornelia Muntean** și domnului **conf. dr. ing. Narcis Duțeanu** pentru sfaturile și ajutorul adus în îndrumarea în ceea ce privește redactarea, revizuirea și publicarea finală a articolelor științifice. Nu în ultimul rând, domnului **prof. dr. ing. Ioan Grozav** îi mulțumesc pentru buna colaborare și pentru cunoștințele împărtășite în ceea ce privește utilizarea programelor software utilizate în vederea optimizării proceselor de adsorbție prin design factorial.

De asemenea doresc să mulțumesc **familiei mele și prietenilor mei**, care au fost alături de mine necondiționat, pentru sprijinul, susținerea și răbdarea acordată pe parcursul studiilor mele doctorale.

Vă mulțumesc!

Timișoara, Ianuarie 2019

Gabor Andreea-Emeline

Gabor, Andreea-Emeline

Materiale avansate modificate chimic prin funcționalizare cu aplicații în protecția mediului

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 88, Editura Politehnica, 2019, 312 pagini, 256 figuri, 99 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-35-0299-6

Cuvinte cheie: adsorbție, lantan, europiu, neodim, silicat de magneziu, Amberlite XAD7, celuloză, β -glicerofosfat de sodiu, bromură de tetraetilamoniu, tiouree, dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu

Rezumat,

Grupul de elemente REEs prezintă o multitudine de aplicații în sectoare economice importante, în tehnologii de înaltă performanță, datorită proprietăților chimice, electrice, metalurgice, magnetice, optice și catalitice. Datorită folosirii pe scara largă a REEs este importantă găsirea unor metode eficiente de recuperare. Există multe metode de separare, purificare și preconcentrare a REEs-urilor cum ar fi adsorbția, extracția, cristalizarea, precipitarea chimică și schimbul ionic. Dintre acestea, adsorbția este recunoscută ca fiind una din metodele cele mai promițătoare datorită simplității sale, a eficienței ridicate și a disponibilității pe scară largă. Există diverse materiale cu proprietăți adsorbante utilizate pentru recuperarea REEs.

Scopul acestei teze de doctorat a fost de a dezvolta materiale noi cu proprietăți adsorbante superioare, care pot fi utilizate pentru recuperarea prin adsorbție a REEs din soluții apoase. Pentru a atinge dezideratul stabilit este necesar ca materialele adsorbante obținute să fie ieftine și sub formă granulară, să prezinte capacitate și selectivitate de adsorbție mare, rezistență fizică mare, astfel încât să nu se dezintegreze în apă și să poată fi regenerate sau reutilizate.

Studiile întreprinse au fost efectuate utilizând 3 suporturi, 4 extractanți, 4 medii de dizolvare și 3 metode de funcționalizare. Suporturile folosite au fost de natură anorganică - $MgSiO_3$ (florisil), din clasa polimerilor comerciali - rășina polimerică de tip Amberlite XAD7 și din clasa biopolimerilor - celuloza (Avicel). S-au utilizat 4 extractanți de natură organică, prietenoși cu mediul și relativ ieftini care conțin în structura lor grupări pendante cu heteroatomi de azot, fosfor și sulf (β -glicerofosfat de sodiu, bromură de tetraetilamoniu, tiouree și dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu). Extractanții utilizați au fost dizolvați în etanol absolut, acetonă, toluen și n-hexan.

Pentru a realiza funcționalizarea materialelor suport au fost utilizate trei metode diferite: metoda uscată cunoscută sub denumirea de metoda SIR (solvent impregnated resin), metoda evaporării solventului sub vid și metoda ultrasonării. Materialele astfel obținute au fost caracterizate prin spectrometrie de difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj și spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier.

Datorită faptului că adsorbția este o metodă de purificare/recuperare avansată, s-au studiat proprietățile adsorbante ale materialelor obținute asupra unor REEs și anume lantan, europiu, neodim.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	8
PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR.....	10
1. Elementele rare și mediul înconjurător	10
1.1. Scurt istoric	10
1.2. Caracteristici specifice lantanidelor	12
1.3. Ecotoxicitatea lantanidelor	15
1.4. Lantanul	16
1.5. Europiul	19
1.6. Neodimul.....	20
2. Studii privind recuperarea metalelor rare	22
2.1. Generalități.....	22
2.2. Metode fizice/mecanice	22
2.3. Metode chimice	23
2.4. Separarea și extracția	24
2.5. Precipitarea chimică.....	26
2.6. Schimbul ionic.....	26
2.7. Alte metode de separare	26
2.8. Adsorbția.....	26
2.8.1. Generalități	26
2.8.2. Factori care influențează procesul de adsorbție	28
2.8.3. Parametri de echilibru asociați procesului de adsorbție.....	29
2.9. Materiale utilizate în procesul de adsorbție.....	36
2.9.1. Materiale adsorbante de tip Amberlite XAD.....	37
2.9.2. Bioadsorbanți	39
2.9.3. Materialele pe bază de silice	39
2.9.4. Membranele	40
2.9.5. Microorganismele.....	40
2.9.6. Materiale hibride și bio-derivate	40
3. Dezvoltarea de noi materiale modificate chimic prin funcționalizare cu grupări pendants conținând azot, fosfor și sulf.....	41
3.1. Metode utilizate pentru funcționalizarea suporturilor	41
3.1.1. Impregnarea rășinii cu solvent (SIR)	41
3.1.2. Ultrasonarea.....	42
3.1.3. Evaporarea controlată a solventului la presiune scăzută.....	43

6 Cuprins

3.2. Tipuri de extractanți.....	43
3.3. Aplicații ale materialelor pentru recuperarea REEs	45
PARTEA A II-A. CERCETĂRI ORIGINALE	48
4. Obținerea și caracterizarea materialelor modificate chimic prin funcționalizare ..	48
4.1. Obținerea materialelor modificate chimic prin funcționalizare	48
4.2. Caracterizarea materialelor modificate chimic prin funcționalizare.....	63
4.2.1. Caracterizarea silicatului de magneziu modificat chimic prin funcționalizare	63
4.2.2. Caracterizarea rășinii polimerice de tip Amberlite XAD7 funcționalizată .	69
4.2.3. Caracterizarea celulozei funcționalizate	73
4.3. Concluzii.....	77
5. Aplicații ale materialelor modificate chimic prin funcționalizare în vederea recuperării REEs din soluții apoase	79
5.1. Parametri studiați în procesul de adsorbție. Modul de lucru	79
5.1.1. Regimul static.....	79
5.1.2. Regimul dinamic	82
5.2. Aplicații ale silicatului de magneziu modificat chimic prin funcționalizare în vederea recuperării REEs (La^{3+} , Eu^{3+} și Nd^{3+}) din soluții apoase.....	83
5.2.1. Influența pH-ului asupra procesului de adsorbție.....	83
5.2.2. Adsorbția în regim static a REEs pe MgSiO_3 modificat chimic prin funcționalizare	84
5.2.2.1. Adsorbția REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda uscată.....	84
5.2.2.2. Adsorbția REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid.....	103
5.2.2.3. Adsorbția REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării .	120
5.2.3. Adsorbția în regim dinamic a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat	139
5.2.4. Concluzii	142
5.3. Aplicații ale rășinii de tip Amberlite XAD7 modificată chimic prin funcționalizare în vederea recuperării REEs (La^{3+} , Eu^{3+} și Nd^{3+}) din soluții apoase	144
5.3.1. Influența pH-ului soluției asupra procesului de adsorbție.....	144
5.3.2. Adsorbția în regim static a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 modificată chimic prin funcționalizare	145
5.3.2.1. Adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată	145
5.3.2.2. Adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid	163
5.3.2.3. Aplicații ale rășinii de tip Amberlite XAD7 modificate chimic prin funcționalizare utilizând ultrasonarea	181

5.3.3. Adsorbția în regim dinamic a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată	198
5.3.4. Concluzii	201
5.4. Aplicații ale celulozei modificată chimic prin funcționalizare în vederea recuperării REEs (La^{3+} , Eu^{3+} și Nd^{3+}) din soluții apoase	203
5.4.1. Influența pH-ului soluției asupra procesului de adsorbție.....	203
5.4.2. Adsorbția în regim static a REEs pe celuloză modificată chimic prin funcționalizare	204
5.4.2.1. Adsorbția REEs pe celuloză funcționalizată prin metoda uscată.....	204
5.4.2.2. Adsorbția REEs pe celuloză funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid.....	223
5.4.2.3. Adsorbția REEs pe celuloză funcționalizată prin metoda ultrasonării	241
5.4.3. Adsorbția în regim dinamic a REEs pe celuloza funcționalizată	260
5.4.4. Concluzii	263
5.5. Optimizarea procesului de adsorbție prin design factorial	264
5.5.1. Concluzii	273
6. Concluzii finale. Contribuții originale	274
7. Bibliografie.....	282

INTRODUCERE

Pământurile rare (rare earth-RE) sunt formate din șaptesprezece elemente și sunt împărțite în două categorii și anume, pământurile rare ușoare (low rare earth-LRE) și pământurile rare grele (heavy rare earth- HRE). LRE includ ceriu (Ce), lantan (La), neodim (Nd), praseodim (Pr), samariu (Sm), iar HRE includ gadoliniu (Gd), europiu (Eu), terbiu (Tb), dysprosiu (Dy), tuliu (Tm), yterbiu (Yb), lutețiu (Lu), ytriu (Y), holmiu (Ho) și erbiu (Er). Datorită diverselor proprietăți chimice, electrice, metalurgice, magnetice, optice și catalitice, grupul RE face parte dintr-un grup de elemente cu multiple aplicații în sectoare economice importante, în tehnologii de înaltă performanță, cum ar fi baterii, lasere, super-magneți, lămpi fluorescente etc.

China, Statele Unite ale Americii (SUA) și Australia sunt principalii producători. Dintre aceștia China realizează circa 90% din producția globală de astfel de elemente (rare earth elements-REEs). În plus, dezvoltarea industriei nucleare are ca efect producerea de deșeuri care conțin diferiți poluanți toxici, inclusiv lantanide și actinide cu radio-toxicitate de lungă durată. În consecință, tratarea deșeurilor mai sus menționate are o importanță deosebită din motive de protecție a mediului și de siguranță.

Din grupa lantanidelor, cele mai importante elemente din punct de vedere aplicativ sunt lantanul, europiul și neodimul. Cu toate că cele trei elemente nu prezintă o toxicitate severă asupra mediului înconjurător, datorită importanței lor în tehnologiile avansate, dar și în domeniul medical și nu în ultimul rând ca urmare a faptului că rezervele naturale sunt din ce în ce mai sărace în aceste elemente, este necesară recuperarea lor chiar și din soluții diluate.

Separarea, purificarea și preconcentrarea REEs-urilor se realizează cu ajutorul mai multor metode, cum ar fi: adsorbția, extracția, cristalizarea, precipitarea chimică și schimbul ionic. Dintre acestea, adsorbția a fost recunoscută ca fiind una dintre metodele cele mai promițătoare datorită simplității sale, eficienței ridicate și disponibilității la scară largă. Există diverse materiale cu proprietăți adsorbante (sintetizate sau modificate chimic prin funcționalizare) utilizate pentru recuperarea REEs din soluții apoase. Dintre aceste materiale pot fi amintite: cărbunele activ granular, nano-tuburi de carbon, argilele roșii modificate, chitosan modificat chimic prin funcționalizare, materiale pe bază de nanoparticule magnetice, silicagel modificat cu grupări pendante, sedimente marine, polimeri comerciali sau naturali modificați chimic, cât și biopolimeri.

Scopul acestei teze de doctorat a fost acela de a dezvolta noi materiale cu proprietăți adsorbante care să fie utilizate pentru recuperarea REEs din soluții apoase prin adsorbție. Condițiile pe care astfel de materiale trebuie să le îndeplinească pentru a putea fi aplicate cu succes în procesele studiate sunt: să fie ieftine, să fie sub formă granulară, să prezinte capacitate și selectivitate mare de adsorbție, rezistență fizică mare, astfel încât să nu se dezintegreze în apă și să poată fi regenerate sau reutilizate.

Proprietățile adsorbante pot fi îmbunătățite prin modificarea chimică a materialului-suport sau prin funcționalizarea acestuia cu grupări pendante care conțin heteroatomi, cum ar fi azotul, sulful, fosforul sau oxigenul. Pentru a fi posibilă obținerea unor astfel de materiale este necesar ca suportul să fie un material inert și

cu o foarte bună stabilitate chimică, iar extractantul, cu care se efectuează funcționalizarea (materialul care conține grupările pendante), ar fi indicat să fie de natură organică. Astfel de materiale sunt de obicei în stare lichidă, sau se pot aduce în stare lichidă prin dizolvare într-un solvent (este indicat ca extractantul și solventul să aibă solubilitate minimă).

Studiile întreprinse au fost efectuate pe un număr de 432 materiale cu proprietăți adsorbante. Acestea au fost obținute prin funcționalizarea a trei suporturi și anume: unul de natură anorganică - florisil (silicat de magneziu), unul din clasa polimerilor comerciali - rășină polimerică de tip Amberlite XAD7 și unul din clasa biopolimerilor - celuloză (Avicel PH-101). În ceea ce privește extractanții utilizați, aceștia au fost reprezentați de 4 compuși de natură organică, prietenoși cu mediul și relativ ieftini, în a căror structură se regăsesc grupări pendante care conțin heteroatomi de azot, fosfor, sulf și anume: β -glicerofosfat de sodiu, bromură de tetraetilamoniu, tiouree și dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu. Dizolvarea reactanților s-a efectuat în solvenți de natură organică: etanol absolut, acetonă, toluen și n-hexan.

Pentru a realiza funcționalizarea materialelor suport s-au utilizat trei metode diferite: metoda uscată cunoscută sub denumirea de metoda SIR (solvent impregnated resin), metoda evaporării solventului sub vid și metoda ultrasonării.

Datorită faptului că adsorbția este o metodă de purificare/recuperare avansată, materialelor obținute și caracterizate li s-au studiat proprietățile adsorbante, încercând-se stabilirea unui mecanism de adsorbție a REEs.

Studiile de adsorbție au fost efectuate atât în regim static, cât și dinamic, pentru un număr de 36 materiale, considerate cele mai reprezentative, stabilindu-se parametri caracteristici și anume: pH-ul, raportul solid:lichid, timpul de contact, temperatura, capacitatea de adsorbție, concentrația maximă de adsorbție, cât și comportarea materialelor în cazul proceselor succesive de adsorbție-desorbție, stabilindu-se numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialelor obținute.

Pe baza datelor experimentale obținute s-au efectuat studii complexe cinetice și termodinamice.

În vederea proiectării experimentelor la nivel de scară industrială și a conducerii proceselor industriale, datele experimentale au fost modelate prin design factorial care este una dintre cele mai des întâlnite metode prin intermediul căreia se reușește stabilirea unei funcții obiectiv, în cazul nostru stabilirea capacității de adsorbție funcție de doi sau mai mulți factori controlabili, de exemplu: pH-ul soluției ionului metalic studiat, timpul de contact, temperatura soluției, cât și concentrația inițială a ionului metalic în soluție. În urma modelării datelor prin design factorial s-a stabilit că mai multe variabile influențează procesul de adsorbție, astfel că se indică proiectarea unui experiment la finalul căruia să existe posibilitatea alegerii unor soluții fiabile și eficiente din punct de vedere economic.

PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR

1. Elementele rare și mediul înconjurător

1.1. Scurt istoric

Numeroase studii au relatat faptul că elementele pământurilor rare (REEs-rare earth elements) sau minerale au aplicații în numeroase tehnologii [1, 2].

În anul 1787 s-a găsit pe insula suedeză Ytterby (în apropiere de Stockholm) un nou mineral denumit "Ytterbit". Chimistul finlandez Johan Gadolin a izolat în anul 1794 din acest mineral un nou "pământ" pe care l-a denumit "pământ yteric", un oxid al noului element "Yttrium".

În 1803 chimistul suedez J.J. Berzelius și W. Hisinger au descoperit un alt mineral, "Cerit" iar independent de acesta, chimistul german M.H. Klaproth a descoperit un "pământ ceritic" – un oxid al elementului "Ceriu" (denumit de Klaproth după asteroidul Ceres descoperit în anul 1801). Pământurile ceritice și yterice au fost considerate timp de aproximativ 35 de ani, până în 1839, ca fiind un singur minereu. În anii următori au fost izolați diferiți oxizi ai lantanidelor.

C.C. Mosander, elev și colaborator a lui Berzelius, a reușit să descompună în anii 1839-1843 pământul ceritic ("pământuri ușoare"; de la oxid de lantan până la oxid de europiu) în oxizi ai elementelor "Ceriu", "Lantan" și "Didym" (din grec. didymos=geamăn), pământurile yteritice ("pământuri grele"; de la oxid de Gadolinu până la oxid de Lutețiu) în oxizi ai elementelor "Yttrium" precum "Terbiu" și "Erbiu" (amândouă elemente denumite după localitatea Ytterby).

Din "pământurile yteritice" s-a izolat un oxid al elementului Yterbiu (J.C.G. de Marignac, 1878; denumit după localitatea Ytterby), care s-a dovedit mai târziu a fi un amestec de oxizi, din care s-a izolat, în 1907, oxidul de Lutețiu, de către C. Auer von Welsbach, iar – independent de acesta- de G. Urbain. Lutețiul a fost denumit de primul descoperitor "Cassiopeium" după constelația Casiopeea, iar de la cel de al doilea descoperitor a primit numele de "Lutețiu" după Luteția, vechea denumire a orașului Paris.

Din "Ytterbit" ("Gadolinit") s-a obținut oxidul de Scandiu și Dysprosiu (L. de Boisbaudran, 1886; denumit după accesibilitatea grea a acestui element: "dyspros" grec. = greu).

Din oxidul de Erbiu descoperit de Mosander au fost izolați de P.T. Cleve și, independent de acesta, de către J.L. Soret oxizii de Holmiu și Thuliu denumiți după originea metalelor rare: Stockholm, respectiv Thule, vechea denumire a Scandinaviei.

"Didymoxidul" lui Mosander a putut fi separat în oxizii de Praseodim și Neodim (C. Auer von Welsbach, 1885; denumit după grec."praseos" = verde, grec. "neos" = nou; dydim = verde și nou).

Din "Samarskit", un mineral găsit în Norvegia (uranotantalit) au fost izolați oxizii de Samariu (L. de Boisbaudran, 1879; denumit după Samarskit), Gadolinu (J.C.G. de Marignac, 1880), denumit după Gadolin, pionierul cercetării lantanidelor și respectiv Europiu (E.A. Demarçaz, 1901), denumit după continentul Europa. În mod asemănător s-au denumit Curiu și Americiu, după soții Curie, pionierii cercetării actinidelor, cât și după continentul American.

Promețiul a fost identificat pentru prima oară de către cercetătorii americani J.A. Marinsky, L. E. Glendenin și C.D. Coryell în anul 1945. Ei au demonstrat apariția unui fragment cu timpul de înjumătățire 2,62 ani rezultat în urma procesului de fisiune a uraniului ($^{147}_{61}\text{Pm}$), ca fiind un izotop al lantanidului cu numărul atomic $Z=61$ și au denumit acest element Promețiu (de la Prometheus), pentru a simboliza cutezanța și posibilul abuz al omenirii la sinteza de elemente noi.

În compoziția unei apatite s-au găsit, în anul 1965, mici urme ale izotopului Promețiului, $^{147}_{61}\text{Pm}$, urme care s-au format prin bombardarea izotopului Neodimului, $^{146}_{60}\text{Nd}$, cu radiații de frecvență înaltă.

REEs, prin poziția lor specială în sistemul periodic și prin marea lor asemănare, au pus chimiei importante probleme, atât de natură practică, cât și de natură teoretică.

Aceste REEs, care la început aveau aplicații extreme și limitate, se utilizează tot mai mult în tehnologia actuală: de la aliajele de fier-ceriu, cu proprietăți piroforice, utilizate de A. Welsbach la fabricarea pietrelor de brichete, până la obținerea unor aliaje cu proprietăți reducătoare utilizate în metalurgie sau ca elemente de aliere care măresc rezistența la oboseală a unor aliaje, cât și rezistența la coroziune a altora [3]. Adaosurile de lantanide cresc rezistența mecanică a aliajelor de magneziu, fapt cu importanță deosebită în industria aeronautică. În industria chimică, este posibilă utilizarea cu rezultate bune a REEs drept catalizatori în diferitele procese industriale. Spre exemplu, procesul de cracare catalitică a benzinei este posibil datorită utilizării oxidului de lantan drept catalizator. Un alt domeniu în care este des întâlnită folosirea sărurilor diferitelor lantanide este industria ceramică, fiind posibilă obținerea unor culori mult mai deosebite. Cercetările desfășurate în decursul ultimilor ani au condus la descoperirea de noi aplicații practice pentru metalele din categoria REEs.

În Figura 1.1 este prezentat schematic istoricul REEs de la descoperirea primelor elemente până în momentul de față.

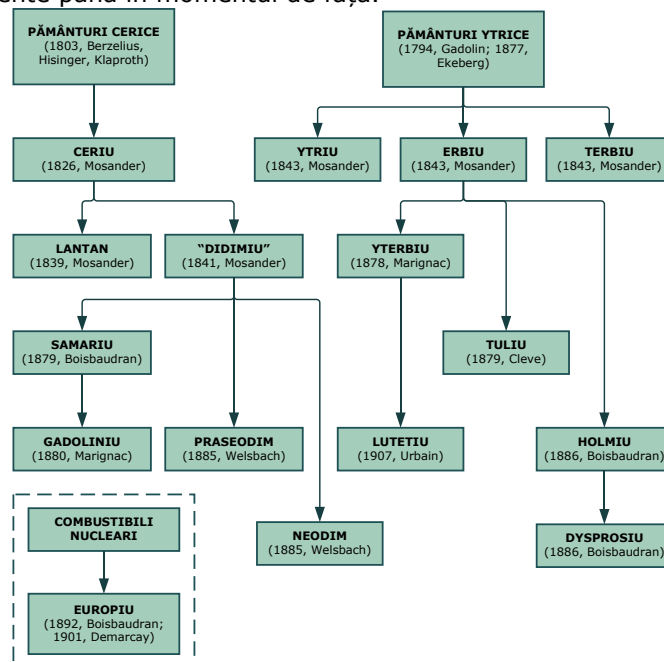


Figura 1.1 Istoricul REEs

În Figura 1.2 sunt prezentate rezervele mondiale de minerale REEs din anul 2009 exprimate în tone [4].



Figura 1.2 Rezervele mondiale de minerale REEs din anul 2009 exprimate în tone.

1.2. Caracteristici specifice lantanidelor

Lantanidele prezintă o serie de caracteristici specifice, ceea ce face ca acestea să se diferențieze de metalele blocului *d* din sistemului periodic al elementelor și anume [5]:

1. Reactivitatea lor este mult mai mare decât aceea a metalelor tranziționale.
2. Lantanidele prezintă o gamă largă de numere de coordinare, între 6 și 12, dar cele mai cunoscute elemente au numerele de coordinare 2, 3 și 4.
3. Geometria de coordinare este determinată mai degrabă de factorii sterici ai ligandului decât de efectul câmpului cristalin.
4. Lantanidele formează complecși ionici labili care pot suferi ușor schimbări de ligand.
5. Orbitalii 4f, specifici lantanidelor, nu participă direct la formarea de legături chimice, fiind bine protejați de către orbitalii 5s² și 5p⁶, motiv pentru care proprietățile lor spectroscopice și magnetice, în cea mai mare măsură, nu sunt influențate de natura ligandului.
6. Lantanidele prezintă scindări reduse ale câmpului cristalin și spectre electronice foarte clare în comparație cu metalele blocului *d* din sistemul periodic.
7. Lantanidele preferă liganzi anionici cu atomi donori cu electronegativitate ridicată, ca de exemplu, oxigenul sau fluorul.
8. Lantanidele formează cu ușurință complecși hidratați, ca urmare a energiei de hidratare ridicate, fapt ce poate conduce la apariția unei anumite incertitudini în atribuirea numerelor de coordinare.
9. Lantanidele formează hidroxizi insolubili, încă de la pH neutru, dacă nu există agenți de complexare.
10. În soluții apoase majoritatea lantanidelor sunt în forma ionică Ln(III), formă sub care participă la transformările chimice.

11. Lantanidele nu formează legături multiple de tipul $\text{Ln}=\text{O}$ sau $\text{Ln}\equiv\text{N}$, care sunt cunoscute ca fiind specifice metalelor tranzitionale.
12. Spre deosebire de metalele tranzitionale, lantanidele nu formează carbonili stabili și practic, nu prezintă transformări chimice în starea de oxidare zero.

În Tabelul 1.1 este prezentată sugestiv, răspândirea lantanidelor în scoarța terestră și respectiv în sistemul solar.

Tabelul 1.1 Răspândirea lantanidelor în scoarța terestră și în sistemul solar

Conținut (ppm)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Scoarța terestră	35	66	9,1	40	0	7	2,1	6,1	1,2	4,5	1,3	3,5	0,5	3,1	0,8	31
Sistemul solar	4,5	1,2	1,7	8,5	0	2,5	1	3,3	0,6	3,9	0,9	2,5	0,4	2,4	0,4	40

Cel mai răspândit element din categoria lantanidelor este ceriul, având concentrații în scoarța terestră asemănătoare cu cele ale nichelului și a cuprului, iar cele mai rare sunt tuliul și lutețiul, dar care sunt totuși mai abundente decât metalele platinice. Această abundență este o consecință a modului în care aceste elemente au fost sintetizate prin fuziune nucleară în nucleul stelelor. Sinteza celor mai grele lantanide necesită temperaturi și presiuni mai mari, ale căror valori cresc simultan cu creșterea numărului atomic.

Proprietățile chimice ale lantanidelor sunt prezentate sistematizat în Figura 1.3. Reacțiile cu halogenii și oxigenul sunt considerate arderi; reacțiile cu apa și acizii decurg la rece, în timp ce reacțiile cu sulful, oxigenul, dioxidul de carbon și azotul, au loc la cald.

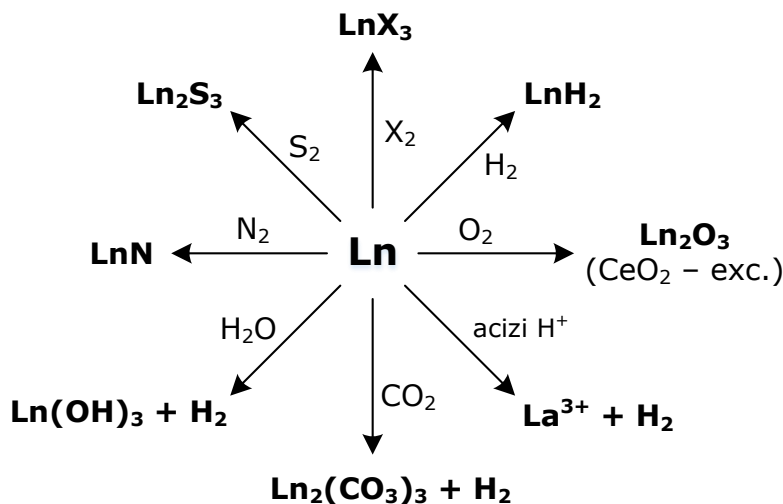


Figura 1.3 Proprietățile chimice ale lantanidelor

14 Elementele rare și mediul înconjurător - 1

Pentru a înțelege importanța deosebită a lantanidelor în industria actuală se prezintă succint câteva dintre aplicațiile REEs conform datelor existente pe site-ul agenției de protecție a mediului din SUA (Tabelul 1.2) [6].

Tabelul 1.2 Utilizările principale ale REEs [6, 7, 8, 9, 10]

Elementele	Utilizările principale
La	<ul style="list-style-type: none"> - baterii (mașini electrice, laptopuri) - catalizatori pentru rafinarea petrolului - camere digitale de înaltă tehnologie - filme cu raze X - lasere - turbine eoliene - optică - fibre de sticlă - lasere - dispozitive de comunicare - aplicații medicale
Ce	<ul style="list-style-type: none"> - catalizatori - aliaje metalice - lentile de lustruit (pentru sticle optice, televizoare, oglinzi, microprocesoare cu siliciu și unități de hard disc) - aplicații medicale
Pr	<ul style="list-style-type: none"> - îmbunătățirea rezistenței la coroziune a magneților - pigmenți - faruri - lentile pentru semnalizare pe aeroporturi - filtre fotografice
Nd	<ul style="list-style-type: none"> - magneți pentru laptopuri - lasere - fluide catalizatoare - motoare electrice - dispozitive de comunicații
Pm	<ul style="list-style-type: none"> - surse de radiații beta - fluide catalizatoare
Sm	<ul style="list-style-type: none"> - magneți pentru temperatură înaltă - bare pentru controlul reactoarelor nucleare - motoare electrice
Eu	<ul style="list-style-type: none"> - ecrane cu cristale lichide (LCD) - iluminat fluorescent - aditivi pentru sticle - dispozitive de comunicare
Gd	<ul style="list-style-type: none"> - agent de contrast pentru imagistica prin rezonanță magnetică - aditivi pentru sticle
Tb	<ul style="list-style-type: none"> - iluminare și afișe - motoare electrice
Dy	<ul style="list-style-type: none"> - magneți de mare putere - lasere - motoare electrice
Ho	<ul style="list-style-type: none"> - magneți de putere foarte mare

Er	- lasere - sticle colorate
Tm	- magneți de putere mare
Yb	- fibre optice - panouri solare - aliaje - lasere - surse de radiații pentru surse portabile de raze X
Lu	- fosforescență de raze X
Amestec de Ln	- îngrășăminte

În Figura 1.4 sunt prezentate principalele domenii de utilizare a REEs, raportate de către Statele Unite ale Americii în anul 2017 [11].

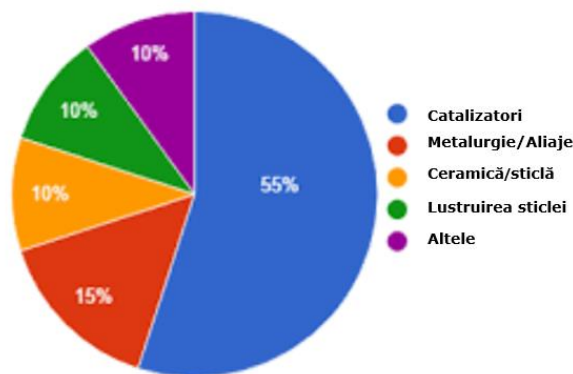


Figura 1.4 Domeniile de utilizare ale REEs

1.3. Ecotoxicitatea lantanidelor

Lantanidele reprezintă un grup de elemente chimice uniforme, de la lantan până la lutețiu, care împreună cu scandiul și ytriul formează REEs. Datorită numeroaselor aplicații (agricultură, medicină, industria auto), producția globală a crescut exponențial în ultimele decenii, iar ciclul lor bio-geo-chimic este deseori perturbat de acțiunile antropice. Cu toate acestea, efectele ecotoxicologice, cât și mecanismul de acțiune al acestor elemente sunt puțin cunoscute, de cele mai multe ori informațiile din literatură fiind contradictorii [12].

În momentul de față 95% din producția mondială de REEs provine din China [13]. În 2010 China a anunțat că va restricționa exporturile de REEs, fapt care a dus la creșterea prețurilor și la cumpărări masive, de panică, generând pierderi mari [14]. Umbrite de considerente economice și geopolitice, problemele de mediu ale REEs au fost neglijate. În majoritatea studiilor REEs au fost utilizați ca markeri de mediu ale altor metale exploatate prin minerit [15, 16]. Cu toate acestea, studiile recente au arătat că nivelul de REEs crește în hidrosferă [17], ceea ce conduce la o acumulare în sol, plante și licheni, în special în zonele miniere [18, 19].

Deoarece REEs sunt utilizate ca elemente de adaos în îngrășămintele chimice a fost studiată mai atent absorbția, acumularea și efectele posibile ale acestora asupra solului, plantelor, cât și asupra organismelor acvatice. Unele microorganisme din sol pot absorbi cu ușurință ioni ai metalelor rare. S-a putut demonstra astfel modificarea

compoziției microorganismelor din sol la concentrații ridicate ale REEs, deși efectele sunt mai mici decât în cazul metalelor grele. Transferul REEs din sol în plante pare să fie foarte redus. Cu toate acestea, rezultatele sunt contradictorii. Plantele acvatice pot de asemenea acumula REEs atunci când sunt expuse la concentrații scăzute. La pești (crap sau ton) s-a observat o bioacumulare redusă. Concentrația letală (LC-letal concentration) pentru peștele zebură, la o expunere pe termen scurt, a fost cuprinsă între 14 și 25 $\mu\text{g/L}$ și cea mai mică concentrație fără efecte observate (NOEC=no observed effect concentration) la o expunere cronică (30 zile) este între 1,2 și 3,8 $\mu\text{g/L}$.

Într-un studiu al bacteriilor marine (*Vibrio fischeri*), lantanidele cu masă molară mai mare au fost de două ori mai toxice decât cele cu masa molară mai mică: toxicitatea a fost de același ordin de mărime ca toxicitatea cadmiului, cuprului, plumbului și zincului [12].

Deoarece solubilitatea REEs în ape este mică și concentrațiile ionilor liberi sunt din acest motiv scăzute, este de așteptat, ca efecte toxice asupra organismelor să apară numai în condiții extreme, de exemplu în ape a căror pH este scăzut [13, 20].

REEs pot avea efecte toxice și asupra sănătății umane [21, 22], ca urmare a depozitării necontrolate a deșeurilor electronice, în special al celor cu un conținut ridicat de REEs. În țările în curs de dezvoltare, comerțul ilegal cu deșeuri electronice conduce la apariția unor probleme grave de mediu, prezentând un risc ridicat pentru sănătatea umană [23].

Totodată s-a studiat efectul toxic al acestora și asupra mamiferelor [24, 25, 26], constatându-se faptul că, mecanismul de apariție al efectelor toxice are ca rezultat distrugerea integrității osoase, datorită apariției unei competiții între ionii de calciu, magneziu și lantan, concomitent cu apariția unui deficit de ioni fosfat, ca urmare a precipitării fosfatului de lantan.

Faptul că lantanidele prezintă toxicitate relativ scăzută poate fi pusă și pe seama stabilității mari a acestora [25, 27].

Efectele la nivel molecular, de exemplu la nivelul genelor, la nivel biochimic, sau de exemplu activitatea enzimatică sunt cele mai utilizate în ecotoxicologie, deoarece oferă informații despre sensibilitatea și mecanismul de acțiune asupra mediului [28].

Apele uzate radioactive provenite din industria nucleară conțin diverși poluanți toxici, inclusiv izotopi radioactivi ai lantanidelor [29]. În consecință, epurarea acestor ape este de mare importanță, în primul rând pentru a proteja mediul și în al doilea rând pentru siguranța populației. Totodată, ca urmare a faptului că în ultimii ani, cererea de REEs de puritate înaltă este din ce în ce mai pregnantă, pe lângă epurarea apelor uzate cu un conținut ridicat de REEs sau tratarea deșeurilor cu REEs, purificarea acestora a câștigat o atenție considerabilă [30, 31].

1.4. Lantanul

a. Generalități

În natură lantanul se găsește întotdeauna împreună cu celelalte REEs, denumite lantanide. REEs se găsesc destul de abundent în scoarța terestră în 34 de țări [1].

La nivelul anului 2008, aproximativ 30% din cantitatea totală de REEs utilizată a fost lantan. În momentul de față cel mai mare consumator de lantan la nivel mondial este China datorită utilizării acestuia în procesul de fabricare a produselor electronice.

În anul 2009 Japonia și Statele Unite ale Americii s-au situat pe locul doi, respectiv, trei pe plan mondial privind consumul de materiale provenite din pământuri rare [32].

Compușii lantanului sunt folosiți drept catalizatori în procesele de cracare a petrolului cât și la confecționarea convertoarelor catalitice utilizate în industria automobilistică. În industria sticlei, lantanul și alți compuși REEs au o largă răspândire, fiind utilizați ca aditivi pentru a absorbi lumina ultravioletă sau pentru a modifica indicele de refracție în vederea colorării sau decolorării sticlei. De asemenea, utilizarea compușilor REEs în industria sticlei are ca efect creșterea durtății acesteia permițând utilizarea pulberii de sticlă ca pulbere de lustruire. Lantanul se adaugă în cantități mici la obținerea aliajelor pe bază de aluminiu, fier, oțeluri sau alături de alte metale pentru a îmbunătăți anumite proprietăți fizice ale aliajelor rezultate. Compușii lantanului pot fi utilizați în producerea ecranelor fosforescente cu tuburi catodice, a lămpilor fluorescente, precum și în alte aplicații care necesită producția de lumină colorată. De asemenea, există o cerere tot mai mare de lantan în industriile speciale. Astfel, în industria electronică, lantanul se adaugă în compoziția unor glazuri/emaluri ceramice pentru controlul culorii și este de asemenea utilizat în cantități mai mari pentru fabricarea electrozilor negativi ale unor tipuri de baterii reîncărcabile, de tipul nichel-metal-hidruură, unde funcția principală a lantanului este de a stoca hidrogenul [33]. Unii compuși pe bază de lantan sunt utilizați în tratarea apei, de exemplu, hidroxidul de lantan poate fi utilizat pentru defluorurarea apei [34] sau pentru îndepărtarea compușilor cu arsen din apele de adâncime [35]. De Boer, a găsit în apele de adâncime din Olanda concentrații de lantan între 8 $\mu\text{g/L}$ și 8,7 $\mu\text{g/L}$ [36]. În ceea ce privește prezența lantanului și a altor REEs în apele subterane, aceasta se datorează existenței REEs în sol, ca fiind fond natural sau datorită faptului că REEs migrează prin pânza freatică [37].

În anul 2004, carbonatul de lantan (Fosrenol, de la Shire Pharmaceuticals) a fost aprobat pentru uz uman de către US Food and Drug Administration, iar în anul 2006 acesta a fost aprobat și de către Uniunea Europeană, fiind utilizat pentru a reduce nivelul de fosfat seric în cazurile de insuficiență renală cronică [38].

Este destul de dificil de estimat aportul zilnic de lantan din alimente, deoarece numai câteva studii au raportat concentrații de lantan și concentrații de alte REEs în diferitele produse alimentare. Cu toate acestea s-au efectuat unele investigații în China [39, 40, 41, 42], în care REEs au fost aplicate direct pe plante. Îngrășăminte conținând microelemente cu lantan și ceriu, ca și componente principale, s-au folosit aproximativ 30 de ani în agricultura chineză pentru a crește productivitatea și calitatea produselor alimentare [43, 10].

Datorită proprietăților lor, compușii pe bază de REEs au fost utilizați în China ca amelioratori în procesele de creștere a animalelor, cu scopul de a crește productivitatea, dar pot fi de asemenea utilizați ca și amelioratori necostisitori și de performanță în țările occidentale [44, 45, 46].

Jiang și colaboratori săi, [42], au efectuat un studiu urmărind concentrația lantanului în cereale și legume proaspete, produse acvatice proaspete, carne și ouă proaspete, găsind cantități diferite de lantan și anume 28,9 $\mu\text{g/kg}$ în cereale și legume; 1,1 $\mu\text{g/kg}$ în produsele acvatice și 28,7 $\mu\text{g/kg}$ în carne și ouă. Aportul alimentar a fost calculat doar pentru cantitățile totale de oxizi ale pământurilor rare (REOs). Valoarea medie a aportului alimentar din totalul REEs pentru un adult de vârstă mijlocie din China a fost de 133 μg , ceea ce a reprezentat doar 3% din doza zilnică acceptabilă de REEs.

b. Surse și efecte ale poluării

Într-un studiu efectuat asupra apei râurilor și estuarelor acestora au fost determinate concentrații ale lantanului cât și al altor REEs ca fiind cuprinse în intervalele 2-600 $\mu\text{g/L}$, 5-200 $\mu\text{g/L}$ și respectiv 5-40 $\mu\text{g/L}$ [47]. Cercetătorii din China și respectiv Coreea de Sud au raportat niveluri mai scăzute (3-100 $\mu\text{g/L}$) ale lantanului în diversele râuri din cele două țări [48, 49].

Datele experimentale au permis raportarea unui nivel crescut al concentrației lantanului în apa oceanelor, acesta crescând odată cu creșterea adâncimii [50, 51]. În mai multe studii au fost determinate concentrațiile de lantan și REEs în solurile din diferite țări [52, 53, 54, 55]. Astfel, concentrația în sol a lantanului în Australia [52], Japonia [53], Elveția [54] și China variază în intervalul 1-50 $\mu\text{g/g}$, destul de aproape de valoarea (32 $\mu\text{g/g}$) găsită în solurile din zona continentală nordică [56]. Concentrația de lantan crește datorită poluării industriale cât și datorită activităților agricole; un alt factor care produce creșterea concentrației lantanului este reprezentat de obținerea nămolurilor rezultate din procesul de epurare a apelor uzate, a deșeurilor miniere, cât și a deversărilor de produse secundare industriale [57]. Multe îngrășăminte pe bază de fosfați, provenite din apatită, conțin cantități apreciabile de lantan, acest fapt influențând negativ concentrația lantanului în soluri și apele de suprafață [54].

În ceea ce privește utilizarea îngrășămintelor care conțin lantan, Tyler [58] a declarat faptul că, sunt necesari mii de ani pentru a dubla concentrația totală naturală a lantanului în sol. Migrarea lantanului din sol spre plante este de obicei scăzută, dar studiile au arătat că mai multe specii de ferigi l-ar putea acumula [58].

În atmosferă, concentrațiile de lantan sunt de regulă foarte scăzute (0,05-30 $\mu\text{g/m}^3$) chiar și în zonele urbane cu nivel ridicat de poluare [59, 60, 61, 62]. Studii recente au arătat că lantanul din atmosferă poate fi utilizat ca marker pentru emisiile de ardere a hidrocarburilor [62, 63], deoarece unii compuși ai acestuia sunt folosiți drept catalizatori în industria de rafinare a petrolului.

Nu au fost relatate date recente privind concentrațiile de lantan la locul de muncă, deși au fost raportate unele cazuri de expunere la compuși ai lantanului [64, 65, 66, 67]. Concentrații ridicate de lantan au fost găsite în rinichii, ficatul și plămânii muncitorilor din topitorii, tipografiile și rafinării [64, 65], dar și în cazul persoanelor responsabile de proiectarea filmelor/operatorilor de cinematograf [67, 66].

Fosfatul de lantan, utilizat ca medicament pentru insuficiența renală cronică avansată, caracterizată prin niveluri crescute de fosfat seric [68], precum și alte săruri de lantan cu utilizare în industria farmaceutică sunt slab absorbite în tractul gastrointestinal și sunt eliminate în materiile fecale împreună cu cantități mici de bilă. Datele experimentale au permis identificarea faptului că astfel de compuși nu se acumulează în nici un organ [69, 70, 71, 72]. Concentrația de fosfat seric crește pe măsură ce insuficiența renală progresează, ceea ce duce la dezvoltarea hiperparatiroidismului secundar, generând hipercalcemie, boală osoasă severă (osteodistrofie renală), care pune în pericol sistemul vascular și produce calcifierea țesuturilor moi [73].

Ca și în cazul altor metale, disponibilitatea lantanului este puternic influențată de valoarea pH-ului, cât și de prezența altor cationi în mediul înconjurător. Acesta se poate acumula în organisme, poate interfera cu funcții celulare și poate fi adsorbit de diverse alte particule [74]. Astfel, în mediul acvatic distribuția și biodisponibilitatea lantanidelor depinde de speciile lantanidelor care sunt influențate de parametri fizico-chimici ca de exemplu: pH-ul, alcalinitatea, puterea ionică și de prezența agenților de complexare anorganici sau organici [47, 75].

1.5. Europiul

a. Generalități

Metalele rare prezintă o atenție deosebită, ca urmare a dezvoltării industriale rapide și în special a noilor tehnologii [76, 77, 78, 44, 79, 80].

Europiul este unul dintre cele mai reactive elemente din clasa lantanidelor, fiind oxidat rapid în aer [81]. El se obține prin procedeele de fisiune nucleară, dar randamentele acestor procese nu sunt cele mai bune. Nu se găsește liber în natură, ci doar sub formă de minereuri [82].

Aplicația principală a europiului este ca material luminescent, permițând obținerea culorii roșii pe ecranele TV, a LED-urilor folosite în construcția ecranelor plate, monitoarelor de calculator, tablouri de bord etc [76, 83, 84, 85]. Se mai utilizează ca marker anti-furt pentru bancnotele Euro și alte bancnote. Urme ale radionuclidului Eu(III) sunt toxice pentru mediul înconjurător, fiind o problemă pentru sănătatea publică, efectele lui nefiind încă elucidate pe deplin [86]. Europiul este un excelent absorbant al neutronilor, ceea ce îl face foarte valoros în industria reactoarelor nucleare. Masele plastice dopate cu europiu pot fi utilizate ca materiale pentru construcția laserelor sau la obținerea de aliaje superconductoare [87].

b. Surse și efecte ale poluării

Dintre REEs, europiul este elementul cel mai puțin abundent în natură. Nu se găsește în natură sub formă liberă, doar în diverse combinații chimice. Monazitul negru este o sursă importantă de europiu, dar și de alte REEs [88]. Se găsește în zonele miniere din China și SUA, rezervele fiind estimate la aproximativ 150.000 tone, iar producția anuală de metal pur este de aproximativ 100 tone/an.

Contaminarea radioactivă a mediului poate fi cauzată de emisiile accidentale din orice etapă a procesului de prelucrare și utilizare a combustibililor nucleari, din testele nucleare, operarea defectuoasă a centralelor nucleare, a aparatelor medicale etc. Izotopii Eu^{152} și Eu^{154} sunt produși importanți din fisiunea nucleară a uraniului, fiind prezenți în efluenții reziduali radioactivi proveniți din reprocesarea combustibililor nucleari [89]. Oxidul de europiu este utilizat pe scară largă ca activator de fosfor, fiind utilizat în scopuri comerciale pentru obținerea tuburilor televizoarelor color [87].

Europiul nu are rol biologic cunoscut, sărurile acestuia pot fi ușor toxice la ingerare, dar nu există studii cu privire la toxicitatea acestuia. Nu pune în pericol dezvoltarea plantelor sau viața animalelor. Incendiile și exploziile accidentale, pot conține pulberi cu europiu [90].

Au fost găsite cantități scăzute de europiu ($<0,59$ mg/kg s.u.) în solurile din Finlanda centrală, Suedia centrală, în zona glacială a Europei continentale nordice, Ungaria centrală, bazinul Parisului și sud-estul Spaniei [91].

În cantități mai mari ($>1,18$ mg/kg s.u.) europiul a fost găsit în nordul Portugaliei, Pirineii Centrali (în roci granitice), Bretania, Franța, Slovenia și Croația, dar și în nordul Franței și Germaniei, estul Slovaciei și sud-vestul Norvegiei [92].

În apele curgătoare din sudul Norvegiei, sudul și centrul Suediei și în sudul Finlandei, a fost găsit europiu în cantități ridicate ($>0,03$ $\mu\text{g/L}$).

1.6. Neodimul

a. Generalități

Cel mai reprezentativ element din grupa lantanidelor este neodimul. Neodimul este un metal lucios, galben argintiu. Este foarte ductil, maleabil și reactiv, oxidându-se rapid în aer, învelișul astfel format nu protejează metalul de oxidări ulterioare, deci trebuie depozitat departe de contactul cu aerul. Reacționează lent cu apa rece și rapid cu apa caldă.

În ultimul deceniu, cererea de elemente rare a necesitat și dezvoltarea unor metode pentru obținerea selectivă a acestor elemente cu puritate cât mai mare, cunoscut fiind faptul că proprietățile fizice și structura acestora, în special a lantanidelor, sunt asemănătoare [93, 94].

Neodimul a fost utilizat din cele mai vechi timpuri, ca și colorant pentru sticle, chiar și pentru lentilele ochelarilor, datorită culorii roșii-purpurii a compușilor neodimului care se poate schimba în contact cu lumina. Totodată, neodimul a fost utilizat în experimentele de fuziune, ca substrat pentru obținerea unor cristale cum ar fi granatul de ytriu și aluminiu, dar și în laserul Nd: YAG (granat de Ytriu și aluminatul dopat cu neodim), care emite în infraroșu, la 1064 nm, acesta fiind laserul cel mai frecvent utilizat.

O altă aplicație importantă a neodimului, dezvoltată încă din anii 1980, este utilizarea acestuia ca și component al aliajelor în obținerea magneților permanenți puternici [95, 96, 97].

Magneții pe bază de neodim au fost dezvoltați de către două grupuri de fizicieni la începutul anilor 1980, cu scopul de a înlocui magneții permanenți pe bază de samariu-cobalt (SmCo), utilizați încă din anul 1970. Astfel, s-a obținut magnetul Nd₂Fe₁₄B, ca material nanocristalin, prin topire și filare [95, 96, 97].

Aplicațiile acestor magneți sunt: difuzoare audio, echipamente pentru imagistică cu rezonanță magnetică (RMN), jucării, unități de stocare ale calculatoarelor, motoare electrice, vehicule electrice hibride, trenuri și aeronave, lanterne auto-încărcabile etc.

În domeniile medicale alternative, magneții de neodim sunt utilizați ca remedii pentru durerile musculare. S-a constatat, de asemenea, că au ca efect reducerea timpului necesar pentru a vindeca leziuni musculare și de a reduce inflamațiile. În unele cazuri, magnetul poate fi utilizat și pentru îmbunătățirea circulației sanguine [95, 96, 97].

Câmpul electromagnetic puternic emis de magneții de neodim nu are efecte negative asupra sănătății umane, conform unui studiu efectuat de Consiliul Național pentru Cercetare (NRC) - SUA, care a inclus peste 500 de cercetări științifice diferite. În plus, oamenii de știință ai Organizației Mondiale a Sănătății au declarat că în urma unor studii epidemiologice, nu au putut pune în evidență efectul negativ al acestor magneți [98]. Totodată, studii recente au arătat că utilizarea proprietăților feromagnetice ale laserelor dopate cu neodim, cum este laserul Nd: YAG constituie un tratament promițător pentru cancerul de piele [95, 96, 97].

O altă aplicație a magneților cu neodim o reprezintă panourile solare utilizate pentru obținerea turbinelor eoliene. Astfel, în orașul Baotou, China, unde se și produc aceste panouri, există un depozit pentru 7 milioane de tone/an de REEs care sunt tratate cu acizi pentru a extrage componentele utile, a avut loc un accident care a poluat orașul (un strat imens de praf s-a răspândit peste fermele din zonă și peste un lac care se întinde pe 7 km) [95, 96, 97].

Odată cu dezvoltarea unor noi soluții pentru energia alternativă, neodimul a devenit cu adevărat proeminent, pentru aplicații în industria mașinilor hibride și turbinelor eoliene [99, 100].

b. Surse și efecte ale poluării

Neodimul este al doilea cel mai abundent dintre REEs, după ceriu, fiind aproape la fel de abundent ca și cuprul. Se găsește în minerale care includ toate lantanidele, cum ar fi monazitul (ortofosfat de lantanide, LnPO_4) sau bastnaesitul (fluorocarbonat de lantanid, LnCO_3F). Principalele țări unde se găsește neodim sunt Brazilia, China, SUA, India, Sri Lanka și Australia. Rezervele de neodim sunt estimate la 8 milioane de tone, producția mondială de oxid de neodim fiind de aproximativ 7000 de tone/ an.

Deși, neodimul nu există singur în natură, acesta are totuși efecte negative asupra mediului. Neodimul este depozitat în mediul înconjurător în locuri diferite, în special în spațiile de depozitare specifice industriei producătoare de benzină, sau în spații de depozitare a echipamentelor defecte de uz casnic. Ca urmare a depozitării necontrolate, neodimul se poate acumula treptat în soluri iar sursele de apă pot avea efecte nedorite asupra sănătății oamenilor și animalelor.

Prin intermediul faunei acvatice, neodimul provoacă leziuni membranelor celulare, ceea ce are mai multe influențe negative asupra procesului de reproducere dar și asupra funcțiilor sistemului nervos [101].

Cantitatea de neodim acumulată în corpul uman este destul de mică și, deși metalul nu are un rol biologic, acesta poate avea efecte asupra unor părți ale corpului: praful de neodim este foarte iritant pentru ochi. Sărurile de neodim ingerate sunt considerate ca fiind toxice, dacă sunt solubile și netoxice, dacă sunt insolubile.

Neodimul este în mare parte periculos în mediul de lucru, datorită faptului că vaporii și gazele pot fi inhalate odată cu aerul. Acest lucru poate provoca embolii pulmonare, în special în timpul expunerii pe termen lung. Neodimul poate fi o amenințare la nivelul ficatului atunci când se acumulează în corp [99].

2. Studii privind recuperarea metalelor rare

2.1. Generalități

Cea mai importantă sursă naturală de REEs sunt minereurile din exploatările miniere [102, 103, 16]. Cu toate acestea, concentrația REEs în majoritatea minereurilor nu permite exploatarea eficientă a acestora din punct de vedere economic [104]. Minereurile cele mai bogate în REEs (maxim 60%) sunt bastnasitul și monazitul, dar și anumite argile [105]. Pentru a obține REEs sunt necesare procese de extracție și purificare.

Astfel, metodele utilizate pentru prelucrarea minereurilor cu conținut de REEs pot fi clasificate în metode fizice/mecanice, cum ar fi metalurgia, hidrometalurgia, pirometalurgia, electrometalurgia, metode chimice, cum ar fi dezintegrarea, levigarea, cristalizarea fracționată, schimbul ionic și separarea prin extracție [106, 105, 107, 108].

O schemă sugestivă privind metodele de prelucrarea a minereurilor cu conținut de REEs este prezentată în Figura 2.1.

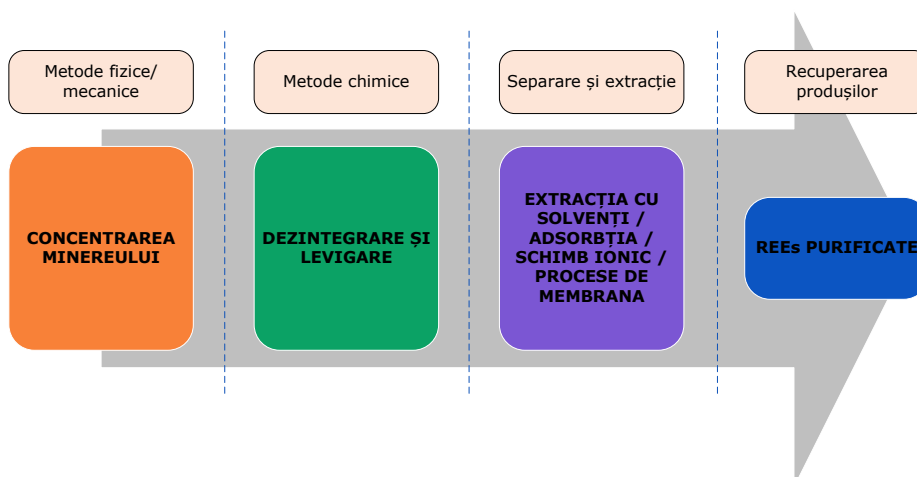


Figura 2.1 Exemple de metode simple utilizate în prelucrarea minereurilor cu REEs

2.2. Metode fizice/mecanice

Metodele fizice/mecanice sunt cele mai frecvent utilizate în vederea obținerii unui concentrat de REEs prin separarea sterilului [109]. Pentru o mai bună concentrare/recuperare a REEs, suplimentar se aplică și metode chimice. În mod normal, minereurile uscate sunt concasate și măcinate pentru a crește suprafața de contact dintre acestea și extractanții folosiți [110]. Separarea și flotația gravitațională sunt procedee suplimentare utilizate pentru o concentrare și separare avansată a REEs. Cu rezultate bune, se mai pot utiliza și alte procedee cum ar fi separarea magnetică și separarea electrostatică [111]. Cu toate acestea nu toate minereurile se

pretează la tratare fizică/mecanică, depinzând de zona de exploatare (zone miniere sau zone argiloase cu umiditate crescută).

2.3. Metode chimice

Ca urmare a asemănării aproape perfecte, din punct de vedere al proprietăților chimice și electrochimice, separarea elementelor din seria lantanidelor, unul câte unul, în stare pură, este foarte dificilă. Încercările de până acum se bazează pe *metoda separării prin cristalizare fracționată* a sărurilor duble (sulfați dubli de amoniu și lantanid), a azotaților, a hidroxizilor sau descompunerea fracționată a oxalaților acestor metale. Dezavantajul acestor procedee este acela că sunt necesare un număr mare de operații pentru a se obține probe pure ale unui singur element [102].

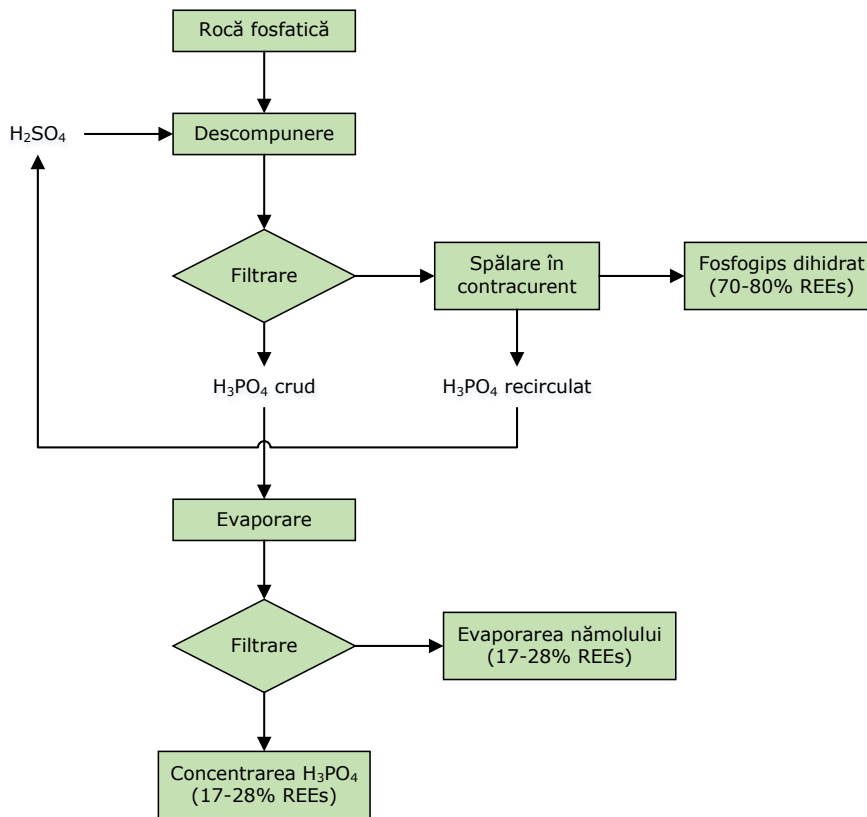
Avantajul aplicării metodelor chimice este acela că se obține un levigat concentrat în REEs, metalele fiind ulterior extrase în faza organică [111, 112].

O altă metodă este separarea REEs de steril, la temperaturi ridicate, între 300-1000°C, procedeu care se realizează în cuptoare lungi de 60 m [105, 111] și este cunoscut și sub numele de prăjire sau dezagregare, scopul acestora fiind de a introduce apă în masa minereului [112, 113]. Reactivii chimici utilizați pentru obținerea unor suspensii de minereu sunt HCl, HNO₃, dar și H₂SO₄. Această suspensie este apoi supusă procedurii de flotație, procedeu prin intermediul căruia se concentrează levigatul, urmată de leșierea levigatului, prin intermediul căreia se separă suspensia de minereu, în care conținutul de REEs din compușii secundari rezultați în proces este de ~ 60% [109]. Levigatul obținut trece în faza următoare de separare/extracție a REEs. Dezavantajele acestui procedeu constau în faptul că se lucrează la temperaturi ridicate și că se lucrează cu reactivi chimici, relativ toxici pentru mediul înconjurător [114], dar și faptul că deșeurile generate conțin cantități relativ crescute de REEs fiind relativ greu de gestionat.

O altă sursă de REEs sunt rocile fosfatice cu formula generală Ca₅(PO₄)₃ (F, OH, Cl), fiind prezente în natură sub formă de apatite și fosforite [115]. În roca fosfatică REEs se găsesc ca elemente de substituție izomorfă pentru Ca²⁺, care pot fi ușor extrase, utilizând acizi minerali (H₂SO₄, HNO₃ și HCl). Este posibilă substituția ionilor fosfat cu ioni silicat, respectiv a ionilor de calciu cu ioni de sodiu.

Distribuția REEs în produsele rezultate în procesul de obținere a H₃PO₄ este prezentată în Figura 2.2.

Obținerea REEs prin cristalizarea soluțiilor de acid fosforic, prin evaporare la 200°C, are la bază solubilitatea redusă a fosfaților de lantanide în acidul fosforic, produsul de solubilitate al acestor fosfați fiind cuprins între 10⁻²⁵ și 10⁻²⁷ la temperatura de 25°C [116, 117, 118]. Randamentele acestor procese de separare prin cristalizare fiind de circa 98%. Dezavantajul acestui proces este faptul că necesită un consum mare de energie [119, 120].

Figura 2.2 Schema procesului de obținere a REEs din tehnologia H₃PO₄

2.4. Separarea și extracția

Separarea/extracția este metoda cea mai importantă, prin intermediul căreia se obțin cantități semnificative de REEs de puritate ridicată. Ca solvent de extracție a REEs se utilizează N,N,N',N'-tetra-kis(4-propeniloxi-2-piridilmetil)etilen-diamină (TPEN) [121, 122]. Această metodă este complexă, asigurând o eficiență crescută. Pentru a stabili o metodologie de extracție viabilă, în care să se poată ține seama de selectivitate, capacitatea de extracție a materialelor, solubilitatea REEs, transferul de masă, separarea fazelor și nu în ultimul rând fezabilitatea din punct de vedere economic, au fost efectuate multe studii. Extracția lichid-lichid și extracția solid-lichid sunt două concepte generale aplicate pentru extracția/separarea REEs, metode care utilizează două tipuri de substanțe nemiscibile (solvenți organici și apoși) [123].

Separarea/extracția REEs prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi: eficiență discutabilă, puritate scăzută, selectivitate, natura extractantului, natura diluantului, natura modifierului, cât și natura agentului sinergic. O problemă importantă a acestor metode este faptul că sunt metode care pot polua atmosfera, reactivii fiind ușor inflamabili [124, 125], dar și apa, ca urmare a deversării fazei apoase contaminate [126, 127].

De menționat faptul că în urma proceselor de extracție/separare/concentrare a REEs din minereuri, ca urmare a dezavantajelor prezentate, dar în special a eficienței

de maxim 60%, rămân produse secundare/subproduse de reacție și deșeuri cu un conținut relativ crescut de REEs, ceea ce transformă aceste produse secundare în posibile materii prime, prezentând avantaje din punct de vedere economic. Totodată ținând cont și de importanța protecției mediului, separarea REEs prin procedee avansate este imperios necesară.

Aplicabilitatea extracției în fază solidă depinde de următoarele proprietăți și parametri importanți: (1) selectivitatea, adică capacitatea de a extrage metalul dorit față de alte metale interferente; (2) coeficientul de distribuție ridicat pentru a minimiza raportul solvent-metal; (3) solubilitatea, care depinde de diferențele de polaritate dintre cele două faze; (4) capacitatea de a recupera materialul extras; (5) capacitatea de încărcare a unei cantități mari de substanță dizolvată pe unitate de solvent. În unele cazuri, cum ar fi extracțiile/separările prin schimb de ioni, se utilizează reactivitatea cunoscută în fluidul de extracție. De asemenea, solventul trebuie să fie nereactiv cu sistemul de extracție (de exemplu, necoroziv), stabil și ieftin.

În acest context extracția în fază solidă reprezintă o metodă bună pentru determinarea ionilor metalici în soluții apoase. Totuși această metodă nu este foarte favorabilă pentru lichidele biologice.

Extracția convențională lichid-lichid este în mod normal evitată, datorită utilizării extinse a solvenților cu potențial de toxicitate.

Procedeele menționate, utilizate pentru extracția REEs din soluții în general, și din soluții diluate în special [128] sunt prezentate sintetic în Figura 2.3.

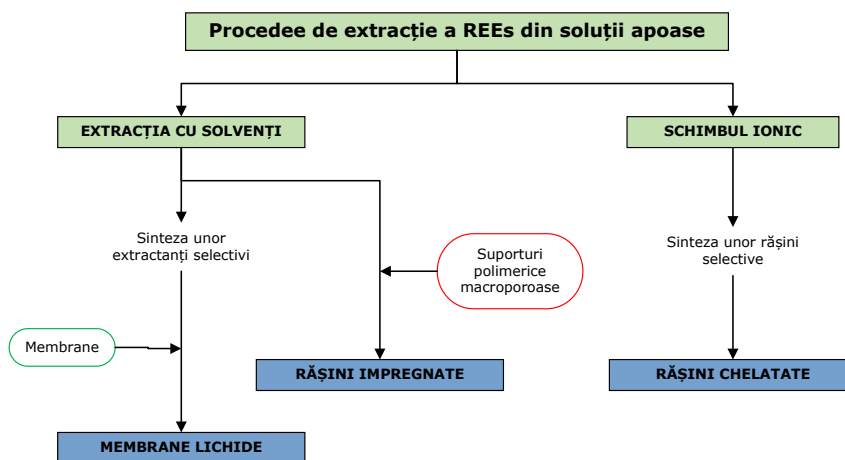


Figura 2.3 Procede de extracție a REEs din soluții diluate

Din schema prezentată se poate observa că trăsătura distinctivă a rășinilor impregnate este structura lor macroporoasă, ceea ce le diferențiază de toate celelalte tipuri de materiale solide cu proprietăți adsorbante utilizate în chimia de separare, materiale care sunt granulare sau spume poliuretanică.

O metodă nouă de extracție a REEs din soluții reziduale constă în utilizarea unui amestec de acid sulfuric și fosforic, metodă care permite extragerea La (III), procesul fiind dependent de pH. Astfel, la pH maxim 2, se poate extrage La(III) sub formă de specii ionice de sulfat sau fosfat [129].

2.5. Precipitarea chimică

Un număr larg de metode au fost menționate în literatura de specialitate ca fiind utilizate pentru recuperarea REEs din soluții apoase, notabilă ar fi precipitarea chimică cu NaOH, cu randament de 90%. Această metodă prezintă însă dezavantajul unui consum mare de reactivi și a unei cantități relativ crescute de precipitat [119, 96, 130].

2.6. Schimbul ionic

Metoda care presupune schimbul ionic, utilizând rășini polimerice funcționalizate cu grupări ai acidului fosfinic este utilizată pentru a recupera REEs din acidul fosforic obținut prin metoda prezentată în Figura 2.3. [131, 132]. Una dintre primele rășini utilizată pentru separarea REEs a fost Tulsion CH-90, care este o rășină chelată aflată în forma Na, sau Tulsion CH-93 [133], ori Tulsion CH-96 și T-PAR [134]. Gradul de separare al REEs este mai mic de 40%, acesta fiind principalul dezavantaj al metodei, fapt care a dus la utilizarea altor rășini schimbătoare de ioni și anume: DOWEX-50-WX4 și DOWEX-50WX8 [135]. S-a constatat că odată cu creșterea dozei de schimbători de ioni, crește și eficiența de extracție a REEs, dar cu toate acestea afinitatea ridicată a rășinilor pentru fier și aluminiu împiedică reținerea REEs. Datorită acestui fapt se sugerează precipitarea impurităților de fier și aluminiu înaintea extracției REEs, crescând astfel randamentul procesului la 60% [96, 119].

2.7. Alte metode de separare

O metodă nouă pentru producția pe scară largă de REEs este *cromatografia de schimb ionic*.

Pe baza datelor din literatura de specialitate s-a identificat o nouă metodă cromatografică de separare a REEs, care constă în utilizarea rășinilor piridinice terțiare pentru separarea lantanidelor trivalente [136].

Procesele de separare utilizând membrane, sunt procese care prezintă o selectivitate foarte ridicată pentru REEs [129, 137, 138] dar nu trebuie uitată nici *adsorbția* [96, 139, 140, 141, 142], care reprezintă una dintre metodele cele mai promițătoare datorită simplității sale, eficienței ridicate și disponibilității la scară largă.

2.8. Adsorbția

2.8.1. Generalități

Adsorbția este un proces de suprafață specific reținerii gazelor, lichidelor sau ionilor metalici. Este un fenomen care implică atomi sau molecule care traversează interfața ajungând la suprafața adsorbantului și/sau în volumul materialului. Dacă procesul are loc fără reacție chimică, atunci avem o adsorbție fizică, iar dacă are loc o reacție chimică, vorbim despre adsorbție chimică. Procesul de adsorbție poate fi ireversibil, dar poate fi și reversibil, adsorbție/desorbție. Desorbția depinde de natura legăturilor (fizice sau chimice) existente între materialul cu proprietăți adsorbante și speciile ionice adsorbite.

Adsorbția fizică este un tip de adsorbție care apare în majoritatea cazurilor atunci când speciile ionice intră în contact cu suprafața solidă a materialului cu

proprietăți adsorbante. Este determinată de forțele Van der Waals, care se manifestă între materialul cu proprietăți adsorbante și ionii metalici. Ionii metalici nu sunt adsorbiți la suprafața materialului cu proprietăți adsorbante într-o anumită poziție, ci se deplasează liber, prin translație, la interfață. În soluția apoasă apar trei tipuri de interacțiuni considerate competitive și anume: (1) interacțiunea dintre ionii metalici și apă; (2) interacțiunea dintre ionii metalici și suprafața materialului cu proprietăți adsorbante și (3) interacțiunea dintre apă și suprafața materialului cu proprietăți adsorbante [143].

Eficiența procesului de adsorbție fizică este determinată de tăria interacțiunilor ion metalic-suprafața materialului cu proprietăți adsorbante în comparație cu tăria interacțiunii suprafeței materialului cu proprietăți adsorbante-apă și apă-suprafața materialului cu proprietăți adsorbante [143].

Adsorbția chimică este caracterizată prin interacțiuni chimice care pot fi de la foarte slabe până la interacțiuni foarte puternice (de aproximativ 100 de ori mai puternice decât interacțiunile fizice). Există cazuri când unele molecule se pot chemosorbi pe suprafața materialului cu proprietăți adsorbante. Deoarece *chemosorbția* este un proces chimic, apar energii de activare care sunt asociate cu procesul chimic [144, 145].

Primul factor care controlează procesul de adsorbție chimică este tipul de reacție chimică care ar putea interveni la suprafața materialului cu proprietăți adsorbante. La temperaturi scăzute, procesul de adsorbție se desfășoară predominant în poziții specifice, fiind caracterizat de energii scăzute de adsorbție.

La suprafața materialului cu proprietăți adsorbante intervin forțe cum ar fi: atracția/repingerea coulombiană, atracția între speciile ionice și dipolii apei, între doi dipoli, între speciile ionice și cele neutre. Aceste forțe care apar la suprafața materialului cu proprietăți adsorbante, se pot manifesta între: (i) ioni metalici-suprafața materialului cu proprietăți adsorbante; (ii) ioni metalici-apă și (iii) apă-suprafața materialului cu proprietăți adsorbante.

În cazul procesului de adsorbție chimică (chemosorbție) apar legături puternice între ionii metalici și suprafața materialului cu proprietăți adsorbante. Legăturile care apar în acest caz pot fi legături covalente sau legături ionice. Legăturile pot fi și specifice anumitor centri activi sau grupări funcționale existente la suprafața materialului cu proprietăți adsorbante [143].

Separarea prin adsorbție se bazează pe trei mecanisme distincte și anume:

- (1) mecanisme sterice,
- (2) mecanisme de echilibru și
- (3) mecanisme cinetice.

Mecanismul steric constă în faptul că dimensiunile porilor materialului cu proprietăți adsorbante sunt suficient de mari ca să permită pătrunderea moleculelor cu dimensiuni mici în interior, iar pe cele cu dimensiuni mari să le rețină la suprafață.

Mecanismul de echilibru se bazează pe faptul că materialul cu proprietăți adsorbante prezintă abilități diferite/selectivitate de a accepta specii ionice, care vor fi puternic adsorbite.

Mecanismul cinetic se bazează pe viteza de difuzie diferită a speciilor adsorbite în porii materialului cu proprietăți adsorbante, proces care este controlat de timpul de contact, dar și de selectivitatea materialului cu proprietăți adsorbante față de speciile ionice [143].

Unul din factorii principali în studiul proceselor de adsorbție este alegerea materialului cu proprietăți adsorbante și a metodei de obținere a acestuia. Astfel, drept materiale adsorbante se pot folosi compuși cristalini greu solubili, poroși și ușor de purificat.

Porozitatea unui material cu proprietăți adsorbante este o variabilă critică în procesele de adsorbție, de aceasta depinzând succesul sau eșecul procesului. Influența acestui parametru poate fi stabilită prin studiul cineticii și a mecanismelor de echilibru. Un material cu proprietăți adsorbante care are o capacitate bună de adsorbție, dar în cazul căruia cinetica este lentă nu este un material eficient, fiind necesar un timp de contact prea lung pentru pătrunderea lichidului în porii materialului. De asemenea, în cazul unor materiale cu proprietăți adsorbante care prezintă o capacitate de adsorbție mică, dar o cinetică este rapidă, nu sunt materiale eficiente, cantitatea necesară de adsorbant fiind prea ridicată. Pentru a se satisface cele două cerințe este necesar ca materialul cu proprietăți adsorbante să aibă un volum al porilor și o suprafață de contact suficient de mare. Acest deziderat se poate realiza prin obținerea unui material cu dimensiuni ale porilor cuprinse între 2 și 50 nm și cu suprafață specifică ridicată [146].

2.8.2. Factori care influențează procesul de adsorbție

Adsorbția speciilor ionice depinde de capacitatea de adsorbție a materialului cu proprietăți adsorbante, care la rândul ei este caracterizată de o serie de factori cum ar fi: natura materialului cu proprietăți adsorbante, natura grupărilor pendante prezente pe suprafața și în porii materialului în urma funcționalizării, solubilitatea adsorbatului în mediul de reacție și nu în ultimul rând, de condițiile procesului de adsorbție: pH-ul, raportul solid:lichid, timpul de contact, temperatura, concentrația inițială a speciilor ionice prezente în mediul de reacție, etc.

a. Suprafața specifică a materialului cu proprietăți adsorbante

Gradul de adsorbție este, în general proporțional cu suprafața specifică, aceasta fiind cea porțiune din suprafața totală disponibilă pentru procesul de adsorbție. Dacă mecanismul de adsorbție este unul de adsorbție pe suprafața externă a unui material neporos cu proprietăți adsorbante, gradul de adsorbție este direct proporțional cu diametrul particulelor. Acest lucru este valabil și pentru materialele poroase cu proprietăți adsorbante, atunci când viteza este controlată de o rezistență externă, adică de "transportul în film". În schimb, pentru cazurile în care procesul este controlat de transportul intra-particule, variația ar trebui să prezinte o dependență accentuată de diametrul particulelor.

b. Dimensiunea porilor

Procesul de adsorbție este influențat semnificativ de dimensiunea porilor. Conform IUPAC, porii pot fi clasificați în micropori cu dimensiuni <0,2 nm, semimicropori cu dimensiuni <0,4 nm, ultramicropori cu dimensiuni <0,7 nm, supermicropori cu dimensiuni între 0,7 și 2 nm, mezopori cu dimensiuni între 2 și 50 nm și macropori cu dimensiuni >50 nm [147].

c. Solubilitatea

În general, se poate anticipa o relație inversă între gradul de adsorbție și solubilitatea în apă. Deoarece solubilitatea în apă implică formarea unor legături de hidrogen între ionii de hidrogen și grupările pendante ale adsorbantului încărcate negativ, solubilitatea crește odată cu creșterea polarității, ceea ce înseamnă că gradul

de adsorbție scade și în acest caz procesul de adsorbție este influențat de pH-ul soluției.

d. Temperatura

Procesul de adsorbție a ionilor metalici este în mod normal un proces însoțit de efecte termice, capacitatea de adsorbție a materialului cu proprietăți adsorbante fiind influențată de temperatura de proces. Modificările entalpiei pentru procesul de adsorbție sunt, în general, relativ mici, astfel încât variațiile mici ale temperaturii nu tind să modifice semnificativ procesul de adsorbție a ionilor metalici.

e. Natura grupărilor pendante ale adsorbantilor

În general, procesul de adsorbție a ionilor metalici și în special capacitatea de adsorbție a materialului sunt influențate de textura suprafeței materialului cu proprietăți adsorbante, suprafață care este în general eterogenă, și de natura grupărilor pendante introduse în momentul modificării chimice prin funcționalizare. Grupările pendante pot fi clasificate în grupări care au caracter acid (grupări carboxilice sau fenolice) și grupări care au caracter bazic (grupările eterice, carbonilice, grupările aminice, esterice și grupările tiolice) [148].

Sarcina superficială a materialului cu proprietăți adsorbante depinde de punctul de sarcină zero (pZc), dar și de pH-ul soluției în care se găsesc ionii metalici dizolvați.

f. pH-ul soluției

pH-ul poate influența semnificativ procesul de adsorbție, modificând chiar și proprietățile suprafeței materialului cu proprietăți adsorbante. Echilibrul procesului de adsorbție poate fi modificat din cauza pH-ului soluției [149, 150].

pH-ul soluției joacă un rol major în procesul de adsorbție al metalelor și poate fi influențat de forma ionică a acestora, dar și de gruparea funcțională prezentă pe suprafața sau în structura/textura materialului cu proprietăți adsorbante. REEs pot fi adsorbite cu randamente bune la un pH situat în intervalul 6-8, valoarea pH-ului depinzând de concentrația inițială a ionilor metalici din soluție [96, 151, 152, 153, 154]. Adsorbția cationilor metalici este posibilă pe suprafața materialului cu proprietăți adsorbante a cărei suprafață este încărcată negativ. Cu cât pH-ul este mai scăzut cu atât concentrația ionilor de hidrogen este mai mare, blocând suprafața activă a materialului. Astfel, odată cu creșterea pH-ului viteza de protonare a suprafeței scade, scăzând totodată și numărul protonilor din soluție, crescând astfel numărul de grupe active disponibile adsorbției ionilor metalici. Dacă pH-ul crește mai mult, apare competiția între grupările hidroxil prezente în soluție și grupările active prezente pe suprafața materialului, adsorbția devenind controlată electrostatic [94, 152].

2.8.3. Parametri de echilibru asociați procesului de adsorbție

Modelele cinetice și studiile termodinamice și de echilibru sunt esențiale pentru a stabili și înțelege mecanismul de adsorbție al REEs din soluții apoase.

Modelul izotermelor de adsorbție este folosit în mod extensiv pentru a furniza informații despre cantitatea de ioni adsorbiți de un anumit material cu proprietăți

adsorbante, dar și pentru a înțelege interacțiunea dintre aceștia și suprafața materialului [155].

Studiile cinetice sunt un instrument util pentru a găsi condițiile optime de desfășurare ale procesului de adsorbție, dezvăluind mecanismul și etapele procesului de adsorbție, dar și eficiența procesului cum ar fi cantitatea de substanță transportată sau posibilitatea existenței reacțiilor chimice [156, 157]. Cele mai comune modele cinetice sunt ecuațiile de pseudo-ordin-unu și pseudo-ordin-doi. De menționat, faptul că aceste modele includ toți pașii unui proces de adsorbție și anume: difuzia în film/strat subțire, adsorbția și difuzia intra-particule. Aceste modele nu pot stabili mecanismul procesului de adsorbție [158].

Parametrii termodinamici furnizează informații suplimentare despre schimbările energetice inerente care sunt asociate procesului de adsorbție. Cei mai utilizați parametri sunt variația energiei libere Gibbs, entalpiei și entropiei de adsorbție [159].

a. Capacitatea de adsorbție

Capacitatea materialelor poroase de a adsorbi cantități mari de ioni metalici aflați în soluție este cunoscută din secolul XVIII, dar aplicațiile industriale, prin intermediul cărora se separă sau purifică soluțiile industriale sunt recente. Cel mai cunoscut exemplu de proces de purificare prin adsorbție este utilizarea coloanelor de adsorbție în care se găsește un material hidrofil cu proprietăți adsorbante.

Tehnicile în care se utilizează materiale solide cu proprietăți adsorbante sunt eficiente și au aplicații în special în decontaminarea apelor.

Capacitatea de adsorbție la echilibru se calculează, utilizând următoarea ecuație:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

unde: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g)
 C_0 - concentrația inițială de metal în soluție (mg/L)
 C_e - concentrația la echilibru a metalului în soluție (mg/L)
 V - volumul soluție de metal utilizată (L)
 m - masa de material adsorbant utilizată (g)

b. Ecuațiile cinetice

Un sistem de adsorbție solid-lichid este de regulă evaluat prin realizarea de teste de echilibru și studii dinamice [160, 161]. În procesul de adsorbție, ionii metalici dizolvați se leagă de materialul cu proprietăți adsorbante prin interacțiuni fizice sau fizico-chimice până la atingerea echilibrului termodinamic.

Modelele cinetice sunt capabile să identifice tipul de mecanism de adsorbție al sistemului studiat și etapele potențiale, să evalueze viteza procesului de adsorbție, incluzând procesele de transport de masă și reacții chimice [162].

Cel mai frecvent sunt utilizate modelele cinetice de pseudo-ordin unu, modelul Lagergren [163] și pseudo-ordin doi, modelul Ho și McKay [164, 165].

Ecuațiile cinetice utilizate cel mai frecvent în studiul procesului de adsorbție sunt:

- *ecuația cinetică de pseudo-ordin unu* (modelul Lagergren) [163]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.2)$$

unde: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g)
 q_t - capacitatea de adsorbție la timpul t (mg/g)
 k_1 - constanta de viteză de pseudo-ordin întâi (1/min)
 t - timpul de contact (min)

- *ecuația cinetică de pseudo-ordin doi (modelul Ho și McKay) [164, 165]*

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2.3)$$

unde: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g)
 q_t - capacitatea de adsorbție la timpul t (mg/g)
 k_2 - constanta de viteză de pseudo-ordin doi (g/mg·min)
 t - timpul de contact (min)

Pentru ecuația de pseudo-ordin 1 se reprezintă grafic dependența liniară $\ln(q_e - q_t)$ funcție de t . Din ecuația dreptei obținute se calculează k_1 , constanta de viteză de pseudo-ordin întâi și capacitatea de adsorbție calculată, $q_{e,calc}$.

Pentru ecuația de pseudo-ordin 2 se reprezintă grafic dependența liniară t/q_t funcție de t . Din ecuația dreptei obținute se calculează k_2 , constanta de viteză de pseudo-ordin doi și capacitatea de adsorbție calculată $q_{e,calc}$.

Pe baza parametrilor cinetici calculați pentru fiecare model se poate stabili modelul care descrie cel mai exact procesul de adsorbție al ionilor metalici pe suportul funcționalizat, pe baza valorilor coeficienților de corelație.

Această corelare este în concordanță cu datele din literatură în care se arată că procesul de adsorbție a ionilor metalici este influențat de pH și temperatură. De asemenea, reacțiile chimice au rolul principal în etapa care controlează viteza procesului [164, 166, 167, 168].

c. Determinarea parametrilor termodinamici ai procesului de adsorbție

Se poate calcula energia de activare E_a , utilizând ecuația Arrhenius și constanta de viteză din modelul cinetic de pseudo-ordin doi, k_2 , constantă care este specifică procesului de adsorbție a ionilor metalici pe materialele obținute prin modificarea chimică a suportului, prin funcționalizare cu grupări pendante.

Energia de activare, E_a , poate calcula utilizând ecuația Arrhenius, în cazul în care aceasta se respectă (Ecuația 2.4) și constanta de viteză din modelul cinetic de pseudo-ordin doi k_2 .

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.4)$$

unde: k_2 - constanta de viteză (g/min·mg)
 A - constanta Arrhenius (g·min/mg)
 E_a - energia de activare (kJ/mol)
 T - temperatura absolută (K)
 R - constanta ideala a gazelor ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Energia de activare a adsorbției diferitelor metale pe suportul funcționalizat cu diferiți extractanți se calculează din ecuația dreptei reprezentării grafice $\ln k_2$ funcție de $1/T$.

În continuare pentru a elucida modul în care decurge adsorbția ionilor metalici pe materialul adsorbant se calculează valoarea energiei libere Gibbs, utilizând ecuația Gibbs-Helmholtz (Ecuația 2.5) [144].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.5)$$

unde: ΔG° - variația standard a energiei libere Gibbs (kJ/mol)
 ΔS° - variația standard a entropiei de adsorbție ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 ΔH° - variația standard a entalpiei de adsorbție (kJ/mol)
 T - temperatura absolută (K)

În vederea determinării valorilor variației entalpiei standard și respectiv a entropiei standard asociate procesului de adsorbție a ionilor metalici este utilizată ecuația van't Hoff (Ecuația 2.6). Practic, valorile celor doi parametri sunt obținute din valoarea pantei și respectiv a ordonatei la origine asociate dependenței liniare dintre $\ln K_d$ și $1/T$.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.6)$$

unde: K_d - constanta de echilibru
 ΔS° - variația standard a entropiei de adsorbție ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 ΔH° - variația standard a entalpiei de adsorbție (kJ/mol)
 T - temperatura absolută (K)
 R - constanta ideală a gazelor ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Constanta de echilibru a procesului de adsorbție este reprezentată de raportul dintre capacitatea de adsorbție la echilibru, q_e și concentrația de echilibru, C_e (Ecuația 2.7).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.7)$$

Valoarea pozitivă a variației entalpiei standard (ΔH°) demonstrează că energia necesară desfășurării procesului de adsorbție este reprezentată de energia care se utilizează pentru a realiza punerea în contact a ionilor metalici cu suprafața materialului cu proprietăți adsorbante. Când materialul este dispersat în soluția folosită în timpul determinărilor experimentale, hidrogenul provenit din moleculele de apă interacționează intens cu grupările provenite din moleculele de extractant care conțin atomi de oxigen, formând astfel un număr ridicat de legături de hidrogen. Aceste interacțiuni au ca efect o blocare a centrilor activi pentru procesul de adsorbție de către moleculele de apă aflate în jurul porilor, cât și la nivelul suprafeței active, ceea ce se traduce prin reducerea accesului ionilor metalici către centrii activi. Totodată, afinitatea manifestată de către materialele cu proprietăți adsorbante față de ionii metalici se traduce prin apariția unor interacțiuni de natură electrostatică sau de complexare, de obicei prin procese endoterme, ceea ce este în concordanță cu efectul favorizant al temperaturii asupra echilibrului de adsorbție/desorbție.

Valoarea variației energiei libere Gibbs, ΔG° , calculată din datele experimentale, pentru procesele de adsorbție a ionilor metalici pe materiale obținute prin modificare chimică prin funcționalizare, este negativă, indicând că adsorbția este un proces spontan, natural.

Valorile pozitive ale variației entropiei de adsorbție, ΔS° , sugerează că viteza procesului de adsorbție crește la interfața adsorbant/soluție. Concomitent cu creșterea temperaturii se produce și o creștere a gradului de dezordine în sistem, creștere care poate fi atribuită modificărilor care se produc la suprafața materialului adsorbant. Astfel, se poate concluziona că adsorbția ionilor metalici pe suprafața materialului este un proces endoterm și spontan.

Toate moleculele posedă o anumită cantitate de energie, care se poate regăsi sub forma de energie cinetică și/sau energie potențială. Datorită energiei cinetice pe care moleculele o posedă, ciocnirea dintre molecule poate afecta legăturile chimice putând chiar conduce la ruperea cu formare de legături noi, deci desfășurarea unor procese chimice. Așadar, energia de activare poate fi interpretată ca reprezentând valoarea minimă a energie cinetice pe care reactanții trebuie să o poseze pentru a putea suferi transformările chimice.

În ceea ce privește procesele de adsorbție, energia de activare poate fi definită ca fiind cantitatea minimă de energie pe care particulele de adsorbat trebuie să o poseze, astfel încât adsorbția acestora pe suprafața materialului adsorbant să devină posibilă. Pentru a înțelege mecanismele prin care au loc procesele de adsorbție este foarte important să se determine modul în care forțele intermoleculare determină desfășurarea proceselor studiate [169].

În cazul în care moleculele studiate posedă o cantitate mică de energie cinetică sau dacă ciocnirile se produc sub unghiuri improprii, procesele dorite nu au loc, ciocnirile fiind ineficiente. Dacă energia pe care moleculele o posedă este mai mare decât bariera minimă de energie (E_a) și dacă ciocnirile se produc sub orientarea spațială favorabilă, procesul de adsorbție este favorizat.

Ținând cont de cele prezentate rezultă că, valoarea energiei de activare poate să furnizeze informații despre tipul proceselor de adsorbție. Astfel, în cazul în care procesele de adsorbție sunt de natură fizică, energia de activare nu depășește valoarea de $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, întrucât forțele implicate în procesele de adsorbție fizică sunt slabe [170]. Adsorbția chimică reprezintă un proces specific care implică forțe mult mai puternice decât cele implicate în desfășurarea adsorbției fizice, forțe care pot să aibă același ordin de mărime ca și cele implicate în reacțiile chimice. Astfel în cazul desfășurării unor procese de adsorbție chimică, energia de activare are valorile mai mari de 8 kJ mol^{-1} .

d. Izoterme de adsorbție

Trei dintre tipurile de izoterme, cel mai des utilizate de altfel, în procesele de adsorbție clasice sunt: izoterma Langmuir, care se bazează pe adsorbția strat monomolecular a adsorbatului, izoterma Freundlich care a fost inițial dezvoltată pentru suprafețe adsorbante eterogene și izoterma Sips, o izotermă care combină cele două izoterme Langmuir și Freundlich [171, 172]. Pe baza datelor obținute în urma desfășurării experimentelor de adsorbție, cele trei izoterme pot oferi informații despre capacitatea maximă de adsorbție a materialelor cu proprietăți adsorbante, dar și despre un posibil mecanism al procesului.

Izoterma Langmuir

Izoterma Langmuir aplicată pentru modelarea datelor experimentale obținute în urma desfășurării experimentelor de adsorbție are la bază 3 ipoteze:

- (i) adsorbția pe suprafața materialului adsorbant se produce întotdeauna într-un singur strat, monomolecular;
- (ii) toate centrele active prezente pe suprafața materialului adsorbant sunt identice fiind capabile să găzduiască o singură specie adsorbită
- (iii) capacitatea unei particule (molecule, atom, ion) de a fi adsorbită pe o suprafață este independentă de ocuparea locurilor învecinate [96]

Forma nelineară a izotermei Langmuir este (Ecuția 2.8) [173]:

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

unde: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g)
 C_e - concentrația la echilibru a ionului metalic în soluție (mg/L)
 q_L - capacitatea maximă de adsorbție Langmuir (mg/g)
 K_L - constanta Langmuir.

Constanta adimensională, R_L , reprezintă caracteristica de bază a izotermei Langmuir, fiind denumită și factor de separare sau parametru de echilibru. Relația pe baza căreia se calculează factorul de separare este:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2.9)$$

unde: R_L - factor de separare;
 K_L - constanta Langmuir (L/mg)
 C_o - concentrația inițială de metal în soluție (mg/L).

Izoterma Freundlich

Izoterma Freundlich presupune că suprafața materialului cu proprietăți adsorbante este heterogenă, considerându-se că distribuția entalpiei de adsorbție pe suprafața materialului adsorbant este neuniformă. În aceste condiții se poate spune că pe suprafața materialului adsorbant se pot produce și adsorbții multistrat datorită existenței unui număr nelimitat de centrii activi de adsorbție.

Izoterma Freundlich este o izotermă empirică (Ecuția 2.10) [174]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2.10)$$

unde: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g)
 C_e - concentrația la echilibru a ionului metalic în soluție (mg/g)
 K_F și n_F - constante caracteristice care pot fi asociate capacității de adsorbție relative a adsorbantului respectiv intensității de adsorbție .

Constantele Langmuir și Freundlich se pot evalua, utilizându-se forma liniarizată a modelelor rezultate după fitarea datelor experimentale.

Izoterma Sips

Plecând de la modelele izotermelor Langmuir și Freundlich a fost propus modelul izotermei Sips, care mai poartă și numele de izoterma Langmuir-Freundlich. Astfel, în cazul particular al concentrațiilor scăzute de adsorbat, procesul de adsorbție se poate considera că se modelează după izoterma Freundlich, iar în cazul în care concentrațiile de adsorbat au valori mai ridicate, procesul de adsorbție prezintă caracteristici specifice izotermei Langmuir care poate fi folosită pentru a calcula capacitatea de adsorbție.

Ecuția nelineară a izotermei Sips este redată de Ecuția 2.11:

$$q_e = \frac{q_s K_S C_e^{1/n_s}}{1 + K_S C_e^{1/n_s}} \quad (2.11)$$

unde: q_s - capacitatea maximă de adsorbție (mg/g)
 K_S - constantă legată de capacitatea de adsorbție a materialului cu proprietăți adsorbante
 n_s - factorul de heterogenitate

Folosind parametrii izotermei Sips este posibilă calcularea valorii unui parametru de echilibru adimensional, parametru care poartă numele de factor de separare. Acest parametru poate fi evaluat folosind Ecuția 2.12:

$$R_S = \frac{1}{1 + K_S C_0^{1/n_s}} \quad (2.12)$$

unde: R_S - factorul de separare
 K_S - constantă legată de capacitatea de adsorbție a adsorbantului
 n_s - factorul de heterogenitate
 C_0 - concentrația inițială a ionilor metalici în soluție (mg/L).

Una dintre caracteristicile esențiale ale izotermei Sips este reprezentată de valoarea factorului de separare, R_S , valoare care permite evaluarea tipului de adsorbție. Astfel dacă:

- $R_S > 1$, izoterma are o formă concavă, deci desfășurarea procesului de adsorbție este nefavorabilă;
- $R_S = 1$, izoterma este liniară;
- $0 < R_S < 1$, izoterma are o formă convexă și desfășurarea procesului de adsorbție este favorabilă;
- $R_S = 0$, adsorbția este ireversibilă.

Izotermele sunt obținute prin reprezentarea grafică a ecuațiilor liniarizate q_e funcție de C_e , iar parametrii specifici fiecărei izoterme utilizate pentru modelarea datelor experimentale sunt obținuți din pantele dreptelor și respectiv din ordonata la origine.

Din datele de literatură [152] existente se poate afirma că majoritatea proceselor de adsorbție a ionilor metalici pe materiale obținute prin modificare chimică sunt procese multistrat, iar suprafața este eterogenă. Totodată, mecanismul de adsorbție este controlat de procese de chemosorbție ca urmare a chelatizării puternice dintre ionii metalici și grupările OH^- sau perechile de electroni liberi ai grupărilor

pendante care au atomi de P, S și/sau N, prezente pe suprafața materialului funcționalizat prin modificare chimică.

Evaluarea valorii factorului de heterogenitate, n_s , (care de regulă are valori $n_s < 2$), ne permite să afirmăm că există sau nu posibilitatea și probabilitatea ca procesul de adsorbție să aibă loc prin migrarea ionilor metalici din faza apoasă pe suprafața materialului adsorbant.

2.9. Materiale utilizate în procesul de adsorbție

Cele mai cunoscute materiale cu proprietăți adsorbante utilizate sunt cărbunile activ și polimerii de tip organic. În ultima perioadă au fost raportate în literatura de specialitate o varietate largă de materiale neconvenționale cu proprietăți adsorbante cum ar fi: argile, zeoliți, silice, deșeuri provenite din domeniul agricol, produși secundari industriali, dar și materiale biologice. S-a acordat o atenție deosebită biopolimerilor și moleculelor naturale cum ar fi chitosanul, amidonul sau β -ciclodextrina.

Esențial pentru procesul de adsorbție este adsorbantul solid poros, care trebuie să asigure o suprafață specifică mare și un volum mare al porilor, caracteristici care pot fi corelate cu obținerea unei capacități mari de adsorbție.

Dacă volumul porilor este mic, moleculele de adsorbat difuzează greu spre interiorul materialului. Acest proces poate da naștere unei rezistențe difuzionale denumită și flux molecular. Pentru a stabili capacitatea de adsorbție a unui material este important să se studieze echilibrul de adsorbție/desorbție, iar pentru a înțelege rezistența la difuzie este necesar să se cunoască cinetica procesului.

Din punctul de vedere al atingerii unor performanțe maxime pentru procesele de adsorbție este esențială utilizarea unor materiale poroase, care prezintă proprietăți adsorbante bune, de existența unui astfel de material, depinzând performanțele procesului de adsorbție. Totuși nu este suficient ca un material adsorbant să aibă o capacitate ridicată de adsorbție, dacă din punct de vedere cinetic procesul de adsorbție este un proces lent sau chiar invers.

Pentru a satisface aceste cerințe materialul cu proprietăți adsorbante trebuie să prezinte cel puțin două caracteristici esențiale: (i) adsorbantul solid să aibă un volum rezonabil al porilor și o suprafață specifică mare și (ii) să prezinte o rețea a porilor de dimensiuni suficiente pentru a permite difuzia ușoară a moleculelor în interiorul materialului [143].

Materialele cu proprietăți adsorbante sunt disponibile sub diverse forme și anume: materiale naturale sau sintetice, organice sau anorganice, compozite sau hibride, microorganisme, bio-derivați etc.

Pentru îmbunătățirea performanțelor adsorbantilor pe bază de materiale naturale sau sintetice se recurge frecvent la modificarea fizico-chimică a suprafeței externe și interne a acestora. Concomitent se urmărește și o îmbunătățire a stabilității termice, mecanice și chimice a materialelor adsorbante [175].

Rășinile polimerice cu proprietăți adsorbante pot fi produse naturale sau sintetice. Sunt materiale cu un cost relativ scăzut, cu disponibilitate crescută, robuste, inerte din punct de vedere chimic, stabile chimic și termic, cu aplicații pe scară largă [126, 127]. Cea mai utilizată rășină în procesele de adsorbție este polistirenul funcționalizat cu grupări clorometil [137]. Capacitatea de adsorbție a unor astfel de rășini depinde de caracteristicile adsorbantului, de matricea eșantionului lichid (solventul) și de specia adsorbită. S-a observat că este posibilă reținerea unor volume mai mari [176, 177, 178] pentru speciile polare studiate, în cazul utilizării rășinilor

polimerice funcționalizate, hidrofile, comparativ cu situația în care se utilizează silicații clasici hidrofobi, nefuncționalizați sau rășini polimerice nepolare. Pe lângă faptul că au o capacitate de adsorbție mai mare pentru compușii polari, rășinile polimerice funcționalizate asigură un contact mai bun la nivelul interfeței cu soluțiile apoase. Caracterul permanent hidrofil al materialului cu proprietăți adsorbante se realizează prin legături covalente, comparativ cu alți solvenți hidrofilii (de exemplu metanol, acetonitril sau acetonă), care au fost utilizați pentru a condiționa/funcționaliza materiale cum ar fi silica sau rășinile polimerice [179, 180, 181].

Materialele cu proprietăți adsorbante poroase sunt proiectate pentru a permite accesul speciilor dorite, cu anumite caracteristici dimensionale, în structura porilor interni, astfel încât acești compuși să fie reținuți la nivelul centrilor activi. Moleculele mici sunt reținute prin adsorbție în porii suportului, iar cele de dimensiuni mai mari sunt excluse și eluate la nivelul volumului interstițial al suportului. Această discriminare dimensională conduce la o recuperare selectivă. Diversitatea suporturilor/materialelor poroase variază funcție de dimensiunea porilor și de forma acestora [182], dar se caracterizează și prin anumite proprietăți asociate: diametrul și distribuția granulometrică a particulelor, diametrul și volumul porilor, suprafețele specifice ale adsorbantului.

2.9.1. Materiale adsorbante de tip Amberlite XAD

Materialele adsorbante de tip Amberlite XAD sunt polimeri granulari, poroși pe bază de polistiren sau polimeri de policondensare fenol-formaldehidici. Matricea polimerică poate fi clasificată în două grupe principale:

- rășini pe bază de copolimeri stiren-di-vinil-benzen și anume: XAD-1, XAD-2, XAD-4, XAD-16, XAD-1180, XAD-2000 și XAD-2010
- rășini pe bază de esteri ai acidului poli-acrilic, incluzând XAD-7, XAD-8 și XAD-11.

În Tabelul 2.1 sunt prezentate anumite proprietăți fizice caracteristice acestor rășini.

Tabelul 2.1 Proprietățile fizice ale unor rășini de tip Amberlite XAD

Rășina de tip Amberlite	Matricea	Suprafața specifică (m ² /g)	Mărimea porilor (Å)
XAD-2	stiren-divinilbenzen	300	90
XAD-4	stiren-divinilbenzen	750	100
XAD-7	ester alifatic	500	450
XAD-8	ester acrilic	140	250
XAD-16	stiren-divinilbenzen	800	200
XAD-1180	stiren-divinilbenzen	500	400
XAD-2000	stiren-divinilbenzen	600	45
XAD-2010	stiren-divinilbenzen	660	280

Copolimerii stiren-DVB cum ar fi Amberlite XAD-1180 [183], XAD-4 și XAD-16 [184, 185, 186, 187] au fost utilizați direct (fără modificare) ca materiale adsorbante. Rezultatele arată că factorii importanți precum tipul și cantitatea materialului cu proprietăți adsorbante, hidrofobicitatea, capacitatea de ionizare a

adsorbaților, precum și pH-ul joacă un rol decisiv în procesul de adsorbție [188, 189, 190, 191, 192].

Dezavantajele acestor rășini sunt reprezentate de instabilitatea ridicată în condiții puternic acide sau bazice, scăderea progresivă a selectivității pentru analiții polari, lipsa umectabilității cu apa, necesitând în majoritatea cazurilor o etapă de condiționare cu un solvent de umectare (de exemplu metanol) [193, 194, 195]. Un alt dezavantaj este că, aceste rășini, obținute prin impregnare sunt greu de utilizat datorită pierderii parțiale a extractantului de pe suport, rezultând astfel o reproductibilitate și repetabilitate mai redusă. Pentru a depăși această problemă, se recurge frecvent la modificare chimică a rășinii prin reacții polimer-analoge.

Rășina Amberlite XAD 2 cu suprafață și dimensiune mare a porilor a fost utilizată frecvent ca adsorbant sau ca suport solid în procesele de preconcentrare. Suprafața mare a rășinii Amberlite XAD-2 îi conferă utilitate în procesul de adsorbție cantitativă a speciilor ionice. Datorită stabilității chimice ridicate această rășină poate fi modificată cu scopul de a deveni selectivă pentru analitul țintă. Impregnarea suprafeței Amberlite-ului XAD-2 cu agenți de chelatizare prin metode fizice reprezintă una dintre cele mai simple și accesibile căi de modificare a materialului cu proprietăți adsorbante [196].

Rășina Amberlite XAD 4 cu o suprafață de 750 m²/g și o dimensiune a porilor de cca. 100Å a fost utilizată ca suport solid în procesele de preconcentrare. De asemenea, poate fi utilizată ca adsorbant selectiv datorită faptului că se pretează la modificări chimice și de suprafață.

Rășina Amberlite XAD 16 este un material cu proprietăți adsorbante bune datorită suprafeței specifice apreciabile de 800 m²/g cât și datorită mărimii porilor de cca. 200Å. În plus, această rășină prezintă o stabilitate mecanică ridicată și se pretează la modificări ulterioare chimice și de suprafață.

Rășinile Amberlite XAD 7 și XAD 8 se utilizează ca materiale cu proprietăți adsorbante special în procesele de preconcentrare.

Rășina Amberlite XAD 1180 se utilizează foarte des ca material cu proprietăți adsorbante, datorită suprafeței sale mari de 500 m²/g și a dimensiunii mari a porilor de cca. 400Å.

În general, rășinile Amberlite XAD care sunt utilizate ca suport pentru impregnarea liganzilor de chelatizare au proprietăți fizice superioare: suprafața mare, porozitate adecvată, distribuție uniformă a volumului și a dimensiunii porilor, stabilitate mecanică și chimică față de acizi, baze și oxidanți.

Metoda de modificare a suprafeței prin impregnare poate spori semnificativ capacitatea de adsorbție a ionilor metalici din mediu apos. Rășina Amberlite XAD are o structură macroporelă, cu suprafață mare, care îi conferă stabilitate fizică, chimică și termică excelente. După încorporarea unor fragmente organice cu diferite grupări active, Amberlite XAD devine o alegere bună pentru separarea/recuperarea diferiților ioni metalici [196].

Rășina Amberlite XAD modificată cu liganzi organici, care conțin diferite grupări active, prezintă un interes crescut pentru adsorbția ionilor metalelor grele. Tipuri de liganzi cum sunt grupele hidroxil, carboxil, grupări sulfonice sau fosfonice, azo sau amină joacă un rol important în capacitatea de chelatizare a ionilor metalici.

Deși corelația dintre proprietățile electronice și sterice a fost de mult timp recunoscută ca fiind esențială pentru determinarea proprietăților chimice sau fizice ale complexilor metalici, predicția rămâne foarte dificilă, datorită diversității considerabile întâlnite în diferite centre metalice față de același ligand sau față de liganzi diferiți. Acest fapt a fost acceptat și s-a dovedit a fi foarte util în explicarea proprietăților complexilor metalici și în proiectarea unor sisteme noi de donori de

electroni, care pot conferi complexului rezultat proprietăți interesante și utile. Comportamentul la adsorbție al rășinii cu proprietăți de chelatizare este influențată în general de natura soluției, natura adsorbantului, caracteristicile dimensionale ale adsorbantului și adsorbatului, sarcina adsorbatului și polaritatea suprafeței materialului cu proprietăți adsorbante, pH-ul, temperatura de regim, etc. [197, 198]. Diferite tipuri de forțe și interacțiuni, cum ar fi legăturile de hidrogen, interacțiuni electrostatice, complexarea de suprafață, forțele van der Waals, schimbul de ioni, etc. sunt factori care influențează adsorbția ionilor metalici pe rășina chelatizantă Amberlite XAD modificată. Cele mai importante sunt grupele carboxil, care participă la adsorbția ionilor metalici prin schimb de protoni. Pe baza naturii donoare de electroni a grupelor care conțin oxigen din rășina chelatizantă, dar și a naturii ionilor metalici acceptori de electroni, mecanismul de schimb ionic ar putea fi considerat ca fiind mecanismul preferențial de desfășurare a procesului de adsorbție a ionilor metalici [199, 200].

2.9.2. Bioadsorbanți

În ultimii ani s-a dezvoltat odată cu studiul aprofundat al proceselor de adsorbție și utilizarea unor materiale neconvenționale, cum ar fi bioadsorbantii [96, 201], dar și o gamă foarte largă de materiale noi, pe lângă bine cunoscutul cărbune activ [202], produse de sinteză [152, 203, 204, 205], sau produse modificate chimic prin funcționalizare cu o varietate de grupări pendante care conțin atomi de N, P sau S, în această categorie intrând schimbătorii de ioni sau rășinile polimerice chelatizante [93, 206, 207, 208, 209].

Multe tipuri de schimbători de ioni și polimeri chelatizanti au fost utilizați pentru recuperarea ionilor metalici din apele uzate. Rășinile schimbătoare de ioni pot elimina ionii metalici cu eficiențe bune, dar prezintă dezavantajul unei rezistențe mecanice mai scăzute datorită gonflării și în unele cazuri degradării suportului polimer [93].

Utilizarea celulozei ca material adsorbant, a fost de asemenea studiată, ca urmare a proprietăților sale și anume: flexibilitate bună, durabilitate excelentă, chiralitate, biodegradabilitate, non-toxicitate, preț scăzut, și nu în ultimul rând posibilității de modificare chimică pentru obținerea de noi materiale cu proprietăți adsorbante îmbunătățite [210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218].

2.9.3. Materialele pe bază de silice

Materialele pe bază de silice au o structură poroasă bună, proprietăți mecanice, stabilitate fizică și chimică bună, stabilitate termică ridicată, fiind recomandate pentru obținerea unor noi materiale cu proprietăți adsorbante [126, 127]. De menționat faptul că, silicea este mult mai stabilă în mediul acid, ceea ce o face ușor de utilizat pentru eliminarea metalelor din soluții apoase acide, dar prezintă dezavantajul că se degradează ușor la pH ridicat și se separă relativ greu din soluții apoase [137].

Materiale mezoporoase pe bază de silice funcționalizată cu N-propil-salicilamidă și cu etilen-di-amino-propil-salicilaldimine au fost studiate pentru recuperarea Eu(III) [219]. Echilibrul s-a atins la pH=4 iar materialele au putut fi utilizate în două cicluri succesive.

MgSiO₃ (florisil) are proprietăți adsorbante. Diferite studii au evidențiat aceste proprietăți în adsorbția coloranților [220], fenolilor [221], radionuclizilor, ca exemplu cesiul [201, 222], arsenului [223] și ionilor metalici din soluții apoase [223, 224, 225, 226].

2.9.4. Membranele

O altă clasă de materiale relativ ușor de gestionat sunt membranele, cunoscute pentru selectivitatea lor ridicată și costuri reduse în utilizare. Dintre aceste materiale cele mai cunoscute sunt membranele pe bază depolitetrafluoretilenă, fluorură de poliviniliden, poliamide, membranele ceramice etc. [137, 138]. Aceste membrane au fost funcționalizate cu diferiți extractanți pentru a îmbunătăți proprietățile lor adsorbante. Dintre extractanții folosiți pot fi amintiți: lichide ionice de tipul 1-alkil-3-metilimidazoliu hexafluorofosfat, cu forma generală $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, unde $n=4, 8$ și 12 , [227], lichide ionice de tipul N,N-di-n-hexil-octan amide sau hidrocarbură n-parafină [138].

2.9.5. Microorganismele

Microorganismele pot fi utilizate ca materiale cu proprietăți adsorbante, fiind considerate materiale ecologice care permit recuperarea ionilor metalici cu eficiență bună [228], concomitent cu reducerea consumului de reactivi chimici.

Bazate pe studiile lui Moriwaki și ale lui Yamamoto (2013), există patru tipuri de mecanisme de sorbție implicate în interacțiunea ionilor metalici cu microorganismele. Acestea sunt (i) adsorbția la suprafață, (ii) adsorbția pe biopolimerul extracelular, (iii) adsorbția biologică și (iv) adsorbția pe bio-mineralele extracelulare. S-a constatat că adsorbția la suprafață este mai eficientă pentru recuperarea ionilor metalici din soluții apoase, datorită capacității microorganismelor de a produce derivați polimerici extracelulari. Celula microbiană permite adsorbția pe peretele celular, lăsând partea interioară a celulei nevătămată, evitând degradarea bruscă a celulei adsorbante și totodată poate fi regenerată relativ ușor, putând fi utilizată în câteva cicluri de adsorbție și desorbție [229].

Majoritatea ionilor metalici au o mare afinitate față de bacteriile gram-pozitive, cum ar fi *Bacillus subtilis*. Pentru o eficiență sporită, legăturile recomandate sunt de tip carboxil și fosfat iar pH-ul optim este $\sim 5,8$ [230, 231, 232].

2.9.6. Materiale hibride și bio-derivate

Revoluția în domeniul materialelor cu proprietăți adsorbante pentru recuperarea ionilor metalici din soluții apoase, o constituie o clasă nouă de materiale, hibride, naturale sau/și sintetice și materiale bio-derivate [175]. Materialele hibride pot fi dezvoltate prin asocierea unor materiale naturale și sintetice, folosind interacțiuni biologice, chimice sau fizice pentru a îmbunătăți capacitatea adsorbantă, dar și durabilitatea și stabilitatea acestor materiale. Cele mai multe materiale hibride sunt materiale bio-regenerabile [233]. Exemple de astfel de bio-materiale sunt: argile cu proprietăți magnetice, chitosanul, bio-polimeri cu grupări aminice, cu afinitate mare față de ionii metalici [234], cât și compozite pe bază de silice și alge sau pe bază de silice și chitosan. Un alt exemplu cunoscut de material natural cu aplicații în recuperarea ionilor metalici este bentonita, mineral natural, ieftin, dar care prezintă un dezavantaj major reprezentat de faptul că se reciclează și se separă foarte greu din soluții apoase. Pentru a rezolva acest dezavantaj s-a utilizat bentonită magnetizată, rezolvându-se astfel, problema separării din soluții apoase a materialului [235].

Algele sunt un alt tip de material derivat biologic, iar alginatul este sintetizat din alge. Alginatul este o polizaharidă anionică care se găsește în alge. Roosen și colaboratorii [236] au obținut un compozit pe bază de alginat și silice.

3. Dezvoltarea de noi materiale modificate chimic prin funcționalizare cu grupări pendante conținând azot, fosfor și sulf

Pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbante ale diferitelor suporturi, organice sau anorganice, sintetice sau naturale, acestea necesită funcționalizarea cu grupări active (cu conținut de N, P sau S) [175, 237, 238].

Tehnicile utilizate pentru modificările chimice și fizice sunt variate, cu efecte secundare diferite asupra stabilității și capacității de adsorbție a materialului obținut. De obicei, metodele de imobilizare fizică, cum ar fi impregnarea simplă, tehnica sol-gel, obținerea de materiale dopat și/sau încapsulate, creează un strat de extractant pe suprafața suportului solid. Imobilizarea chimică sau modificarea chimică sporește capacitatea de adsorbție a unui material prin legarea chimică, modificarea structurii suprafeței adsorbante sau prin atașarea fizică a adsorbanților pe material. Modificarea chimică este foarte importantă și preferată datorită formării unor legături stabile, permanente, între extractant și suport [137]. Efectele modificării suportului sunt observate experimental prin determinarea dimensiunii porilor, prin studiul stabilității materialului, prin gradul de reticulare, prin stabilirea compoziției fazei apoase după procesul de adsorbție, prin stabilirea capacității de readsorbție și de recuperare după regenerarea materialului.

Pentru ca procesul de adsorbție să decurgă cu maxim de eficiență cel mai important factor rămâne materialul utilizat, în strânsă legătură cu tehnologia de tratare a apei. Pentru aceasta un accent aparte s-a pus pe obținerea unor noi materiale cu proprietăți adsorbante avansate. Astfel de materiale se pot obține prin funcționalizarea suportului solid cu un extractant, care poate fi un compus chimic în compoziția căruia sunt prezente grupări active conținând azot, sulf și/sau fosfor.

În literatură sunt prezentate multe metode de funcționalizare cele mai cunoscute fiind metoda uscată [128, 238], metoda coprecipitării [238, 239], metoda sol-gel [238, 240] sau metoda complexării [241], dar există și metode mai noi, cum ar fi utilizarea ultrasunetelor [238, 242] sau evaporarea controlată a solventului la presiune scăzută [238].

3.1. Metode utilizate pentru funcționalizarea suporturilor

3.1.1. Impregnarea rășinii cu solvent (SIR)

Noile preocupări în ceea ce privește protecția mediului, economisirea energiei și optimizarea diverselor aplicații industriale presupune obținerea de noi clase de extractanți și implicit de materiale cu proprietăți adsorbante, capabile să îmbunătățească selectivitatea și eficiența tehnicilor de separare utilizate curent (cromatografie, extracție, membrane lichide, precipitare chimică etc.).

În ultimul deceniu, o mare importanță a fost acordată dezvoltării de noi materiale polimere impregnate, preparate în principal prin imobilizarea simplă a reactivilor organici de complexare, prin adsorbție pe compuși macroporoși convenționali, suporturi polimerice (polare și nepolare). Aceste rășini impregnate, denumite și "rășini impregnate cu solvent", "rășini cu cu ligand imobilizat", "rășini încărcate cu reactivi" sau "rășini modificate", pot reacționa cu o varietate de ioni

metalici care formează complecși cu agentul de complexare. Stabilitatea acestor complecși este variabilă și depinde de condițiile experimentale utilizate. Cu cât este mai puternică legătura între ionul metalic și reactivul organic, cu atât rășina modificată este mai selectivă comparativ cu aceea nemodificată.

Metodele utilizate pentru impregnarea rășinii cu solvent, cunoscută sub denumirea "Metoda SIR" (Solvent Impregnated Resins) au fost clasificate în literatura de specialitate [128] astfel:

- Metoda de impregnare uscată, în care extractantul este adsorbit direct pe suportul macroporos. Procesul este urmat de evaporarea solventului, nemiscibil cu apa, în care a fost dizolvat extractantul, obținându-se un sistem cu doi componenți: suport polimeric-extractant.
- Metoda de impregnare umedă, în care se adsoarbe o soluție de extractant pe suportul macroporos, obținându-se un sistem triplu: suport polimeric-extractant-solvent organic.
- Metoda cu adaos de modificator, în care prin intermediul mediului de dispersie se permite pătrunderea în structura suportului polimeric, obținându-se un sistem triplu: suport polimeric-extractant-modificator.

Metoda SIR constă în faptul că agentul de complexare lichid este dispersat, cât mai omogen posibil, într-o matrice polimerică solidă [243]. Suportul impregnat ar trebui să se comporte ca în stare lichidă, dar cu afinitate crescută pentru matrice. Pentru aceasta condițiile pe care trebuie să le îndeplinească extractantul sunt:

- (i) să fie lichid sau să se dizolve într-un solvent;
- (ii) extractantul și solventul să nu fie solubili în mediul apos;
- (iii) suprafața de contact dintre suport și extractant în timpul impregnării să fie cât mai mare;
- (iv) metoda de impregnare aleasă nu trebuie să modifice proprietățile extractantului sau ale suportului;
- (v) extractantul trebuie să prezinte stabilitate chimică și fizică și
- (vi) cantitatea pierdută de extractant în timpul adsorbției să fie scăzută.

Extractantul trebuie să prezinte o mobilitate crescută în masa suportului, suportul să prezinte capacitate mare de legare, iar materialul obținut să prezinte selectivitate ridicată față de ionii metalici [244].

Un avantaj al metodei SIR este faptul că în timpul impregnării pierderea de extractant în faza apoasă este redusă. Posibile dezavantaje al metodei ar fi pierderile potențiale de extractant sau colmatarea porilor suportului. Aceste dezavantaje pot fi remediate în primul rând prin alegerea adecvată a sistemului solvent-extractant, și anume, un solvent cu solubilitate redusă în apă și care poate staționa suficient în interiorul porilor suportului, și în al doilea rând prin selectarea corensunzătoare a suportului, funcție de afinitatea pe care o are pentru extractant [245].

3.1.2. Ultrasonarea

Ultrasonarea este o nouă metodă utilizată pentru menținerea în contact a suportului și a extractantului printr-o agitare creată de unde ultrasonice (> 20 kHz). Undele ultrasonice propagate în mediul lichid au ca rezultat alternarea ciclurilor de înaltă presiune (compresiune) cu cicluri de presiune joasă (rarefiere). În timpul rarefierii/spațierii undelor sonice, apar goluri în lichid, care apoi se colapsează violent, producând așa numita cavitație [246]. În timpul compresiei se crează temperaturi locale foarte ridicate. În timpul ultrasonării, suprafața de contact crește, ca urmare a efectelor cavitației pe suprafața suportului. Cavitația apare în mai multe puncte

simultan, generând temperaturi și presiuni ridicate care duc la modificări fizico-chimice în suport și extractant [247, 248]. Procesul de cavitație poate fi clasificat ca fiind: acustic, optic sau hidrodinamic. Cavitația acustică este responsabilă de creșterea intensă a temperaturii, spre deosebire de cavitația hidrodinamică. Totodată cavitația mai poate fi clasificată ca fiind tranzitorie și/sau stabilă [249]. Cavitația tranzitorie apare ca rezultat al faptului că spațiul liber al cavității se umple cu vapori generați la intensități ultrasonice mai mari de 10 W/cm^2 , fenomen care duce la modificarea dimensiunilor bulelor care se formează, modificând timpul de viață a acestora la câteva secunde [250].

Energia disipată în timpul cavitației poate afecta suportul datorită generării de "puncte fierbinți" [251]. Creșterea suprafeței în timpul ultrasonării ar putea duce la scindarea legăturilor de hidrogen din structura suportului, îmbunătățindu-se astfel interacțiunea cu extractantul, favorizând frecvența coliziunilor dintre moleculele extractantului și suport, îmbunătățind astfel funcționalizarea.

Metoda prezintă avantajul de a realiza unui contact mai eficient între suportul solid și extractantul lichid, realizându-se astfel o mai bună funcționalizare. Un alt avantaj îl reprezintă scurtarea timpului de contact în comparație cu metoda uscată. Dezavantajul este că materialul necesită uscare ulterioară, pentru a putea fi utilizat în procesele de adsorbție [251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258].

3.1.3. Evaporarea controlată a solventului la presiune scăzută

Evaporarea controlată a solventului la presiune scăzută este o altă metodă nouă care permite pătrunderea extractanților sub formă lichidă în structura poroasă a suportului, fenomen favorizat de acțiuni hidrodinamice datorate schimbărilor de presiune. Simultan se îndepărtează solventul utilizat pentru dizolvarea extractantului [259]. Impregnarea prin evaporare controlată a solventului are loc în două etape: în prima etapă, suportul poros este imersat într-o soluție lichidă formată din solventul în care se găsește dizolvat extractantul și este expus la presiuni scăzute, timp relativ scurt (zeci de minute), pentru a îndepărta aerul existent în porii suportului, apoi în a doua etapă se crește presiunea pentru a facilita pătrunderea soluției în structura poroasă a suportului [260].

Metoda se utilizează în special pentru îndepărtarea solvenților cu punct de fierbere scăzut cum ar fi n-hexanul sau acetatul de etil, la temperatura camerei și presiuni uzuale. Avantajul acestei metode este că permite evaporarea rapidă a solventului din probă, materialul astfel obținut putând fi utilizat imediat.

3.2. Tipuri de extractanți

Stabilitatea chimică, termică și mecanică a suporturilor impregnate depinde în principal de structura suportului, de eficiența metodei de impregnare aleasă, dar și de natura grupărilor active ale extractanților utilizați. Foarte importantă este cunoașterea gradului de eluare al extractanților din porii suportului, astfel că, stabilitatea rășinilor impregnate depinde în principal de tipul acestora, de natura chimică a extractantului și de natura solventului organic utilizat.

Pentru a obține un material funcționalizat cu eficiență maximă în procesele de adsorbție sunt luate în considerare două procese principale și anume: stratul activ format din grupările active ale extractantului, aflate la suprafața suportului, trebuie să fie bine stabilizat și în al doilea rând solventul în care s-a dizolvat extractantul să fie foarte bine eliminat ulterior din structura suportului.

Cortina și colaboratorii [128, 261] au presupus, funcție de natura chimică a extractantului, următoarele reacții chimice:

a. Distribuția extractantului între suport și faza lichidă:



unde: K_D – constanta de echilibru
 $[\text{HL}]$ – concentrația extractantului în soluție; mol/L
 $[\text{HL}]_r$ – concentrația extractantului din porii suportului, mol/kg

b. Pătrunderea extractantului în porii suportului:



unde: K_n – constanta de echilibru
 $[\text{HL}]_r^n$ – concentrația inițială de extractant acid (HL) din suportul impregnat prin metoda uscată, SIR, mol/kg

c. Disocierea extractantului în faza apoasă (dacă reactivul are proprietăți acido-bazice)



unde: K_a – constanta de echilibru

Cei mai utilizați extractanți sunt:

(a) Extractanți organo-fosforici (acid di(2-etil-hexil)fosforic-DEHPA [261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270], acid di(2-etil-hexil)ditio-fosforic-DEHTPA [271, 272, 273], esterul mono-2-etilhexilic al acidului 2-etilhexil fosfonic-HEHEHP [262, 263, 274, 275], fosfonat de di(2-etil-hexil)(2-((2-etilhexil)amino)propan-2-il)-DEHAPP [276], acid di(2,4,4-trimetil-fenil) fosforic-DTMPPA [277, 278, 279, 280, 281], acid (2,3-dimetilbutil)(2,4,4-trimetil-fenil) fosfinic-INET-3 [282] etc.

(b) Extractanți organo-fosforici neutri (fosfat de tri-n-butyl-fosfat (TBP), oxid de tri-n-octil-fosfin (TOPO), sulfat de tri-izobutil-fosfor [283] și amestecuri ai acizilor organofosforici [280, 284, 285] etc.). TBP a fost foarte mult utilizat ca extractant, dar principalele probleme legate de utilizarea lui au fost: solubilitatea crescută în faza apoasă și gradul redus de reutilizare în cicluri repetate de adsorbție-desorbție, generând astfel cantități mari de deșeuri [286].

(c) Extractanți bifuncționali organo-fosforici (acid o-metil-di-hexil fosfin acid o-hexil-2-etil fosforic [287], octilfenil(diizobutil carbamoilmetil) fosfin oxid [288], N,N'-dimetil-N,N'-dibutiltetradecilmalonamidă și N,N'-dimetil-N,N'-dioctil-2-(2-hexil-oxi-etil) sau N,N,N',N'-tetra-2-etilhexil di-glicolamidă, N,N',N'-tetra-octil di-glicolamidă și oxid de tri-alchil fosfat [289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296], Cyanex 272 [297], Cyanex 302 [298] etc.

(d) Extractanți de bază tri-n-octil-amină (TOA) [263, 299, 300], aliat 336-săruri cuaternare de amoniu [301, 302], bromură de tetraetil-amoniu [238], clorură de tetrabutil-amoniu [226, 303, 304].

(e) Extractanți cu grupări de sulf: Cyanex 471X (sulfid de tri-isobutil-fosfin) [305]

(f) Extractanți cu grupări de sulf și azot: tiourea [238, 225, 222, 306, 307], urea [308] etc.

(g) Alți extractanți: hidroxi-oxime [309, 310], eteri coroană [311, 312, 223] și di-tio-semicarbazone [313] sau β -glicerol-fosfat [238, 314, 315], biosurfactanți pe bază de saponine și din clasa glicolipidelor – Rhamnolipid (produs de bacteria *Pseudomonas aeruginosa*) utilizați pentru a realiza extracția (levigare) REEs Eu^{3+} și La^{3+} din soluri, la $\text{pH}=7$ [316] etc.

3.3. Aplicații ale materialelor pentru recuperarea REEs

Deși există mai multe tehnici de separare, tehnicile bazate pe utilizarea materialelor funcționalizate prin impregnare au fost dezvoltate cu precădere în ultimii ani, existând aplicații la scară pilot, cât și în procese industriale de capacitate mică.

Dintre aplicațiile acestor materiale amintim următoarele domenii:

1. Prelucrarea și gestionarea deșeurilor radioactive lichide în care provocările legate de reducerea costurilor de gestionare, reducerea emisiilor radioactive, evacuările în mediul înconjurător și îmbunătățirea eliminării în siguranță pe termen lung au implicat dezvoltarea unor noi procese de separare, cum ar fi:

(a) separarea REEs și a produselor de fisiune de lungă durată provenite din deșeuri de înaltă calitate;

(b) relocarea deșeurilor de înaltă calitate și condiționate corespunzător pentru a fi depozitate în mediul înconjurător;

(c) izolarea REEs separate și a produselor de fisiune de lungă durată.

2. Recuperarea metalelor valoroase din surse secundare. Stadiul actual de dezvoltare, bazat pe cele mai promițătoare procese de recuperare a metalelor prin metoda SIR par să fie utilizate la scară industrială și din considerente economice:

(a) recuperarea metalelor din soluții diluate, de exemplu, soluții uzate provenite din procesele de mină sau deșeuri, soluții de leșiere);

(b) separarea metalelor din soluțiile concentrate obținute prin prelucrarea hidrometalurgică a minereurilor complexe, a concentratelor, purificarea soluțiilor de proces, cum ar fi electroliții, care pot conține o varietate de metale care au fost doar parțial recuperate în etapele de prelucrare convenționale;

(c) separarea și purificarea metalelor importante din punct de vedere economic și strategic, de exemplu metale platinice, REEs, galiu, niobiu, hafniu, litiu.

3. Separarea componentelor periculoase și/sau toxice din efluenți reziduali. În conformitate cu reglementările în vigoare din toate țările industrializate, care prevăd reducerea puternică a sumelor alocate reducerii poluanților prezenți în efluenții industriali, se urmărește minimizarea deversărilor poluante, reducerea volumelor de deșeuri și optimizarea gestionării corecte a deșeurilor și a apelor nucleare.

Materialele obținute prin funcționalizare cu grupări pendante pot fi utilizate pentru extracția, separarea și recuperarea metalelor. Ca urmare a selectivității specifice a acestor materiale, ele pot fi utilizate în aplicații tehnologice cum ar fi hidrometalurgia, recuperarea și prelucrarea produselor secundare nucleare, a combustibililor și chiar în aplicații analitice de separare și/sau preconcentrare a ionilor metalici.

În ultimii ani s-au dezvoltat noi tipuri de materiale funcționalizate cu aplicații în domenii cum ar fi senzori (fibre optice), produse farmaceutice, biotehnologii etc.

Polimerii chelatizanți pot fi utilizați cu rezultate bune pentru recuperarea REEs, dar datorită hidrofilicității lor slabe, a suprafeței specifice reduse, procesul de adsorbție decurge lent. O soluție pentru această problemă ar fi funcționalizarea suprafeței polimerului cu grupări pendante, capabile să mărească în primul rând suprafața adsorbantă și implicit, capacitatea de adsorbție a materialului.

Un nou material obținut prin funcționalizarea rășinei Amberlite XAD7 cu n-octil-di-fenil-fosfat s-a utilizat pentru separarea REEs din soluții apoase, într-un număr de 5 cicluri de adsorbție-desorbție, capacitatea de adsorbție fiind de 1,4 mg/g pentru toriu [317].

Hou și colaboratorii [318] au utilizat membrane pentru a extrage La(III) fără impregnare cu extractant. În schimb, funcționalitatea membranei a fost îmbunătățită prin crearea de extract de micro-dispersie, utilizând un oțel inoxidabil pe post de membrană de microfiltrare.

Cele mai frecvente microorganisme utilizate în recuperarea selectivă a REEs sunt *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Paracoccus denitrificans*, *Schwannella putrefaciens* și *Alcaligenes faecalis* [319, 320].

Un alt material studiat pentru recuperarea Nd(III) a fost alginatul de calciu studiat în comparație cu alginatul de calciu funcționalizat cu geluri poli-glutamice [321], când durata stabilire a echilibrului este de 6 ore pentru ambele materiale, numărul de cicluri de adsorbție-desorbție fiind 6. Capacitatea maximă de adsorbție este diferită și anume: pentru alginatul de calciu este 194,73 mg/g, iar pentru alginatul funcționalizat este 238 mg/g.

Takahashi și colaboratorii [141] au realizat un studiu interesant în care s-a utilizat splina de somon, ca un nou bio-adsorbant cu potențial crescut pentru îndepărtarea REEs din soluții apoase. Splina de somon, considerată un deșeu în industria procesării peștelui, fiind un material ieftin și cu o capacitate de adsorbție bună, a fost uscată și amestecată cu gel de agar, obținându-se astfel o pulbere. Procesul de adsorbție a fost influențat de pH-ul soluției ionilor lantanidici. Astfel, pentru îndepărtarea Nd(III) din soluții apoase, utilizând splina de somon ca material adsorbant, pH-ul recomandat a fost 3,5 iar capacitatea maximă de adsorbție atinsă a fost de 50,1 mg/g.

Pentru recuperarea La(III) au existat studii în care s-au utilizat ca materiale cu proprietăți adsorbante biosorbenti obținuți din animale (crabi, carapace de creveți, pești, coji de ouă) sau din plante (rumeguș, porumb, frunze de ananas, coji de portocale). Condiții de operare recomandate: pH-ul 6, timp de contact între 3 și 4 ore și temperatura ~50°C [322, 323].

Alte materiale utilizate pentru îndepărtarea REEs din soluții apoase sunt: materiale hibride granulare [155], nanotuburi de carbon dopate cu poliamine [324, 325], argile modificate [326], materiale pe bază de particule magnetice, pe bază de chitosan funcționalizat cu cisteină [327], silicagel modificat cu acid di-glicolaminic [328], sedimente marine [329] și capsule de biopolimeri funcționalizați cu acid di-(2-etil-hexil) fosforic-D2EHPA/oxid-tri-octilfofin-TOPO [330].

Nano-hidroxiapatita magnetică a fost utilizată pentru adsorbția Nd(III) [331]. Adsorbția decurge cu eficiență bună la pH=5, suportul rezistând la trei cicluri de adsorbție-desorbție, fără a se înregistra modificări semnificative.

Adsorbția Nd(III) pe silice funcționalizată cu uree-formaldehidă (SiO₂/UF) pe care se impregnează un extractant organofosforic, este raportată de Naser și colaboratorii săi [308]. pH-ul optim fiind înregistrat în intervalul 1-6, echilibrul atingându-se după 120 minute la temperatura ~50°C.

Adsorbția La(III) pe hidroxi-apatită a fost realizată de Granados-Correa și colaboratorii [332], stabilind faptul că echilibrul se atinge după doar 20 minute. Totodată s-a studiat recuperarea Eu(III) prin adsorbția pe hidroxi-apatită, timpul de contact fiind de 30 minute.

Un alt material studiat pentru recuperarea La(III), au fost nano-tuburile de carbon [333]. Capacitatea maximă de adsorbție s-a atins la pH 5-6, pentru o concentrație de 1g/L La(III).

Yao și colaboratorii săi [334] au examinat utilizarea oxidului de grafen sulfonat și oxidul de grafen pentru recuperarea Eu(III), constatându-se faptul că oxidul de grafen prezintă o capacitate mai bună de recuperare a Eu(III), la pH>9, unde se presupune că procesul a fost de precipitare și nu de adsorbție, având loc precipitarea Eu(OH)₃.

Utilizarea compozitului magnetic pe bază de Fe₃O₄ și ciclodextrină a fost studiat de Guo și colaboratorii [335, 336]. S-a constatat că utilizarea compozitului prezintă eficiență mai bună decât utilizarea Fe₃O₄, timpul de contact necesar fiind de 180 minute.

Pentru recuperarea La(III) din soluții apoase, materialele prezentate în literatura de specialitate arată că se poate îndepărta cu eficiență bună, în cazul utilizării bio-materialelor cum ar fi: carapace de creveți (capacitate maximă de adsorbție de 200 mg/g), frunze de ananas (capacitate maximă de adsorbție de 100 mg/g), coji de portocale (capacitate maximă de adsorbție de 125 mg/g) [322] sau solzi de pește (capacitate maximă de adsorbție de 250 mg/g) [323]. Alte materiale utilizate pentru îndepărtarea La(III) ar fi un compozit hidrogel cu structură granulară (capacitate maximă de adsorbție de 333,33 mg/g) [155], nanoparticule de silice modificate chimic (capacitate maximă de adsorbție de 85,38 mg/g) [337] sau făină de oase (capacitate maximă de adsorbție de 8,7 mg/g) [338].

Pentru recuperarea Eu(III) a fost utilizat acetatul de celuloză, eficiența procesului fiind de 64%. În momentul în care acetatul de celuloză a fost funcționalizat cu polietilen-glicol, eficiența procesului a crescut la 82%, iar în momentul funcționalizării cu acrilamidă, eficiența a crescut remarcabil la 98% [89]. Alte materiale utilizate pentru îndepărtarea Eu(III), cu rezultate bune, au fost nanoparticulele de chitosan obținându-se o capacitate de adsorbție de 114,9 mg/g [339], sau chitosan funcționalizat cu acid di-glicol-aminic utilizat pentru îndepărtarea selectivă a REEs din ape uzate [316], ori grafen-oxid cu capacitatea maximă de adsorbție de 142,8 mg/g, ciclodextrine funcționalizate cu EDTA având capacitatea maximă de adsorbție de 55,62 mg/g [340] sau făină de oase cu capacitate maximă de adsorbție de 12,7 mg/g [338].

Separarea La(III) și respectiv Eu(III) se poate face și prin extracție cu ajutorul acizilor unor extractanți din clasa acizilor carbamoil-carboxilici. Acești extractanți sunt compuși organici care conțin atât grupări funcționale de tip amidic cât și grupări funcționale de tip acid carboxilic. Recuperarea celor două metale a fost făcută cu succes de doi acizi amici de tipul acid aminic N,N-dibutil-diglicol și acid aminic N,N-di-octil-di-glicol, la pH=4. Eficiența celor două materiale pentru La(III) este între 18 și 22%, iar pentru Eu(III) între 60 și 77% [341].

Pentru recuperarea Nd(III) din soluții apoase, materialele prezentate în literatura de specialitate pot fi: gel hibrid pe bază de polialginat de calciu-acid glutamic cu capacitate maximă de adsorbție de 238 mg/g [342], aginat de calciu cu o capacitate maximă de adsorbție de 194,73 mg/g, silice impregnată cu compuși organo-fosforici cu o capacitate maximă de adsorbție de 2,8 mg/g [343], făină de oase cu o capacitate maximă de adsorbție de 12 mg/g [338] sau nano-hidroxiapatite cu o capacitate maximă de adsorbție de 323 mg/g [331].

PARTEA A II-A. CERCETĂRI ORIGINALE

4. Obținerea și caracterizarea materialelor modificate chimic prin funcționalizare

4.1. Obținerea materialelor modificate chimic prin funcționalizare

Pentru a dezvolta noi materiale cu proprietăți adsorbante acestea trebuie să îndeplinească următoarele cerințe: (i) cost redus; (ii) să se prezinte sub formă granulară; (iii) să aibe o capacitate și selectivitate mare de adsorbție; (iv) să prezinte rezistență fizică mare (să nu se dezintegreze în apă) și (v) să poată fi regenerate în vederea reutilizării în cicluri multiple [344].

Proprietățile adsorbante ale unui material pot să fie îmbunătățite prin modificarea chimică a materialului sau prin funcționalizarea materialului adsorbant cu grupări pendante care conțin heteroatomi (azot, sulf, fosfor sau oxigen).

Extractantul reprezintă materialul cu care este făcută funcționalizarea (materialul care conține grupările pendante acționând ca centre active de adsorbție), care de cele mai multe ori este de natură organică. Astfel de materiale sunt de obicei în stare lichidă sau se pot aduce în stare lichidă prin dizolvarea într-un solvent (este indicat ca extractantul și solventul să aibă solubilitate minimă).

Materialul suport folosit pentru funcționalizare poate fi atât de natură organică cât și de natura anorganică. Astfel, drept materiale suport pot fi utilizate rășini polimerice macroporoase sau matrici de silice cu structură tridimensională rigidă, care sunt potrivite pentru încorporarea unor cantități cât mai mari de extractant. În vederea obținerii unor materiale adsorbante performante este necesar ca suportul folosit să aibă o suprafață specifică mare, dar să și prezinte rezistențe mecanice ridicate. Este necesar ca înainte de funcționalizarea materialelor să se realizeze pregătirea acestora, ceea ce se poate face prin procedee de spălare, uscare sau umflare. Este de dorit ca în urma desfășurării acestor procese pregătitoare să nu se modifice proprietățile materialului suport pregătit pentru funcționalizare [244, 345]. Avantajele majore ale utilizării suporturilor poroase sunt reprezentate de faptul că aceste materiale prezintă capacități de adsorbție ridicate (datorită cineticii rapide a proceselor de adsorbție), concomitent cu faptul că astfel de materiale adsorbante pot fi regenerate foarte ușor [346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353].

O reprezentare sugestivă a modului în care pot să fie obținute materialele cu proprietăți adsorbante prin funcționalizare, este prezentată în Figura 4.1.

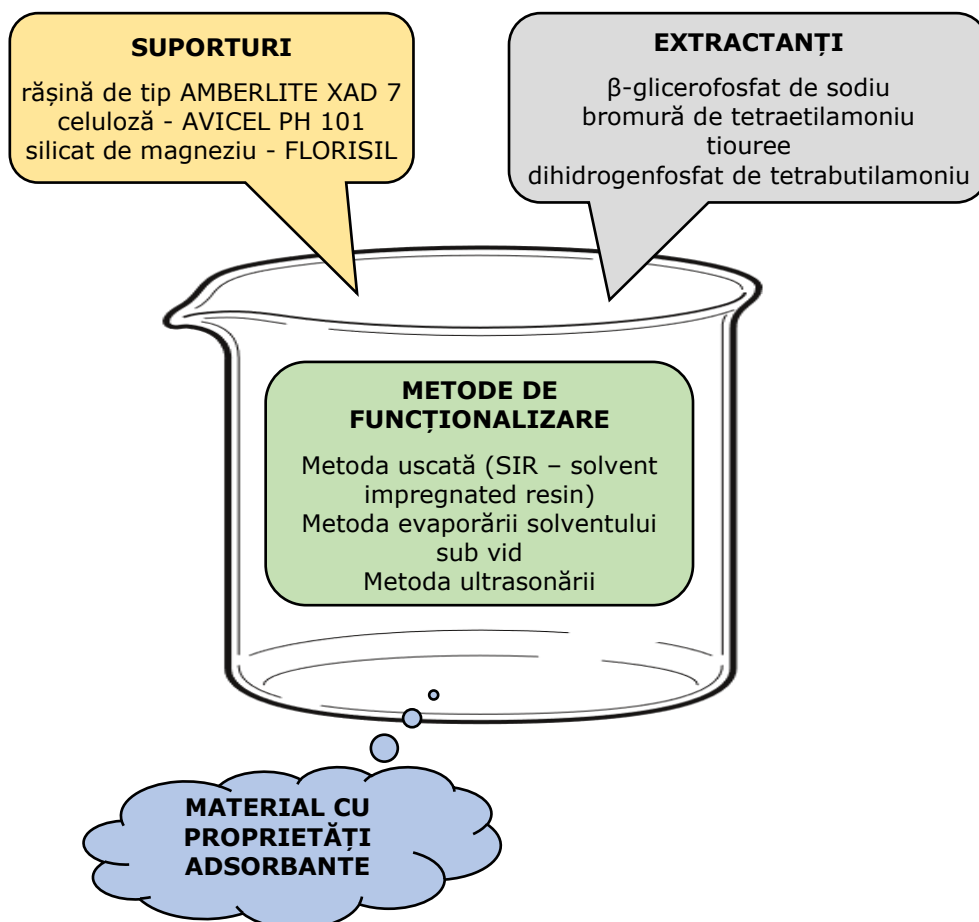


Figura 4.1 Schemă generală privind obținerea materialelor cu proprietăți adsorbante

Studiile experimentale întreprinse au fost efectuate utilizând 3 suporturi, 4 extractanți, 4 medii de dizolvare și 3 metode de funcționalizare. Materiale adsorbante au fost obținute prin funcționalizarea a trei suporturi și anume: unul de natură anorganică, unul din clasa polimerilor comerciali și unul din clasa biopolimerilor. Practic au fost utilizate următoarele materiale suport:

- Suportul de natură anorganică - Florisil (silicat de magneziu, cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între 0,150 și 0,250 mm, Merck, Darmstadt, Germania);
- Suportul din clasa polimerilor comerciali - rășina polimerică de tip Amberlite XAD7;
- Suportul din clasa biopolimerilor – Avicel PH-101 (celuloza cu dimensiunea medie a particulelor de circa 50 μm, Sigma Aldrich)

În ceea ce privește extractanții utilizați, aceștia au fost reprezentați de 4 compuși de natură organică, prietenoși cu mediul și relativ ieftini, în a căror structură se regăsesc grupări pendante care conțin heteroatomi de azot, fosfor și sulf (Tabelul 4.1).

Tabelul 4.1 Extractanții utilizați pentru prepararea materialelor funcționalizate

Extractant	Abreviere	Structura chimică
β -glicerofosfat de sodiu (99%, Merck, Dramstadt, Germania)	Na- β -gli-P	$ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{NaO}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{ONa} \end{array} $
bromură de tetraetilamoniu (99%, Merck, Dramstadt, Germania)	TEABr	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{N}^+ \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \text{Br}^- $
tiouree (99%, Merck, Dramstadt, Germania)	tiouree	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} $
dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu (99%, Merck, Dramstadt, Germania)	TBAH2P	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{H}_2\text{PO}_4^- $

Pentru dizolvarea extractanților s-au utilizat următorii solvenți: etanol absolut (99.2%, SC PAM Corporation SRL, România), acetonă (100%, VWR Prolabo Chemicals, Franța), toluen (VWR Prolabo Chemicals, Franța), n-hexan (Merck, Darmstadt, Germania).

Pentru funcționalizarea materialelor suport descrise anterior au fost utilizate trei metode diferite: metoda uscată, cunoscută sub denumirea de metoda SIR (solvent impregnated resin), metoda evaporării solventului sub vid și metoda ultrasonării.

Funcționalizarea materialelor prin **metoda uscată** constă în punerea în contact pentru 24 de ore a extractantului dizolvat în solvent, cu suportul solid, la temperatura ambiantă (298K). Suspensia obținută a fost filtrată, utilizând o pompă de vid Buchner, spălată cu apă distilată din abundență pentru a elimina solventul din rețeaua suportului și uscată timp de 24 de ore într-o etuvă de tip NITECH, la temperatura de 323K.

Funcționalizarea materialului prin **metoda evaporării solventului sub vid** a fost efectuată astfel: extractantului dizolvat în solvent a fost pus în contact împreună cu suportul solid, timp de 10 minute, într-un rotavapor Heidolph, la temperatura de 323K și presiune atmosferică. După trecerea timpului de contact, solventul a fost evaporat la temperatura de 323K și presiunea de 2Pa.

Funcționalizarea prin **metoda ultrasonării** s-a realizat într-o baie de ultrasonare SONOREX SUPER 10 P Bandelin, timpul de contact dintre suport și extractantului dizolvat în solvent fiind de 10 minute, frecvența undelor de 35Hz și temperatura de 298K. Suspensia obținută a fost filtrată, utilizând o pompă de vid Buchner, spălată cu apă distilată din abundență pentru a elimina solventul din rețeaua suportului și uscată timp de 24 de ore în etuvă de tip NITECH la temperatura de 323K.

Pentru funcționalizarea materialelor-suport prin cele trei metode, a fost utilizat câte 1 g de suport solid, peste care s-au adăugat cantități diferite de extractant (0,05-0,2 g), care a fost în prealabil dizolvat în 25 mL solvent, pentru a obține diferite rapoarte extractant:suport și anume: 0,05:1; 0,1:1 și respectiv 0,2:1.

Pentru a stabili condițiile optime de obținere a materialelor adsorbante a fost urmărită capacitatea de adsorbție pentru fiecare caz în parte, determinând cantitatea reziduală de ioni metalici în soluție prin spectrometrie ICP-MS. Datele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelele 4.2-4.12.

Pe baza datelor experimentale prezentate se poate observa că natura extractantului folosit, cât și metoda de funcționalizare utilizată influențează capacitatea de adsorbție a materialului obținut. Astfel, se observă că cele mai bune capacități de adsorbție au fost obținute în cazul în care alcoolul etilic a fost utilizat ca mediu de dizolvare a extractantului [238].

De asemenea, se observă că indiferent de natura suportului funcționalizat se produce o creștere a capacității de adsorbție concomitent cu creșterea raportului extractant:suport solid. Totuși datele experimentale obținute evidențiază faptul că indiferent de natura ionului metalic adsorbit, creșterea capacității de adsorbție nu este semnificativă, fapt pentru care, în continuare s-a lucrat la **raportul extractant:suport = 0,1:1** pentru toate cele trei suporturi studiate, cât și pentru cele trei metode de funcționalizare.

Dintre toate cele trei metode de funcționalizare utilizate s-a constatat că metoda evaporării solventului sub vid prezintă cele mai multe avantaje și anume: este o metodă rapidă, nu necesită uscarea materialului după realizarea procesului de funcționalizare. Metoda ultrasonării este o metodă relativ rapidă, dar prezintă dezavantajul că după realizarea funcționalizării suportului necesită un timp de uscare de circa 24 h. În schimb, metoda uscată este o metodă care prezintă o eficiență maximă, dar care necesită un timp de funcționalizare îndelungat, aproximativ 24 h, concomitent cu un timp de uscare de 24 h.

În schimb, deoarece capacitățile de adsorbție ale materialelor funcționalizate au avut valori comparabile, am decis ca experimentele de adsorbție să fie realizate pe materiale funcționalizate prin toate metodele prezentate anterior.

Caracterizarea fizico-chimică a materialelor funcționalizate a fost realizată numai pentru cele 12 materiale produse prin metoda evaporării sub vid. Motivele alegerii acestor materiale sunt datorate avantajelor pe care le prezintă această metodă de funcționalizare, și anume: timp scurt de funcționalizare și uscare (10 minute), realizarea unui contact omogen, evaporare controlată a solventului etc. S-a considerat că, materialele obținute prin celelalte două metode, au o comportare similară în cazul caracterizării prin spectroscopie de dispersie de raze X, EDX, microscopie electronică de scanning, SEM, spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR, determinarea suprafeței specifice, BET și determinarea punctului de sarcină zero, pZc.

Tabelul 4.2 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a silicelui de magneziu prin funcționalizare, prin metoda uscată, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea maximă de adsorbție, q_m (mg/g)															
		Alcool etilic				Acetonă				n-hexan				Toluen			
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1
Na-P-gil-P	Ion metallic																
	Eu(III)	10,96	11,03	11,05	10,25	10,23	10,33	10,18	10,21	10,21	10,21	10,18	10,21	10,21	9,97	10,12	10,08
	Nd(III)	10,42	10,40	10,45	10,40	10,41	10,41	10,38	10,40	10,40	10,39	10,36	10,39	10,36	10,36	10,39	10,40
TFABr	Eu(III)	11,39	11,43	11,49	10,50	10,46	10,63	10,31	10,32	10,30	10,30	9,93	9,59	9,85			
	Nd(III)	10,19	10,19	10,21	10,11	10,13	10,14	10,07	10,09	10,10	9,97	10,00	10,02				
	La(III)	10,31	10,34	10,36	10,26	10,29	10,32	10,20	10,22	10,22	10,24	10,15	10,17	10,19			
tiouree	Eu(III)	12,22	12,46	12,41	11,13	11,14	11,19	9,91	10,16	10,25	8,97	9,00	9,01				
	Nd(III)	10,21	10,23	10,25	10,18	10,20	10,22	10,07	10,09	10,11	9,95	9,97	9,99				
	La(III)	10,45	10,47	10,50	10,41	10,43	10,45	10,33	10,36	10,39	10,25	10,27	10,30				
TBAH2P	Eu(III)	10,46	10,48	10,47	10,20	10,21	10,23	10,21	10,20	10,25	9,99	9,99	9,74				
	Nd(III)	10,50	10,54	10,59	10,37	10,39	10,42	10,22	10,25	10,29	10,09	10,12	10,15				
	La(III)	10,38	10,42	10,45	10,24	10,27	10,30	10,09	10,12	10,15	9,93	9,98	10,03				
		15,61	15,66	15,70	15,49	15,51	15,54	15,31	15,35	15,38	15,18	15,20	15,20				

Tabelul 4.3 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a silicatlui de magneziu prin funcționalizare, prin metoda metoda evaporării solventului sub vid, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea maximă de adsorbție, q_m (mg/g)															
		Alcool etilic				Acetonă				n-hexan				Toluen			
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	
Na- β -gl-P	Ion metalic																
	Eu(III)	13,53	13,56	13,58	13,49	13,50	13,51	13,32	13,36	13,36	13,33	13,34	13,33	13,33	13,34	13,34	
	Nd(III)	11,41	11,46	11,50	11,28	11,30	11,32	11,19	11,21	11,23	11,10	11,11	11,10	11,09	11,11	11,11	
TFABr	La(III)	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	
	Eu(III)	15,58	15,60	15,62	15,48	15,50	15,52	15,37	15,38	15,40	15,24	15,28	15,24	15,26	15,28	15,28	
	Nd(III)	13,12	13,14	13,16	13,09	13,12	13,15	13,05	13,05	13,05	13,08	13,04	13,00	13,02	13,04	13,04	
tiouree	La(III)	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	
	Eu(III)	16,14	16,16	16,18	16,08	16,10	16,12	16,00	16,03	16,06	15,89	15,93	15,89	15,91	15,93	15,93	
	Nd(III)	14,45	14,48	14,50	14,38	14,41	14,43	14,34	14,36	14,39	14,27	14,29	14,27	14,25	14,29	14,29	
TBAH2P	La(III)	11,45	11,51	11,53	11,32	11,34	11,37	11,25	11,27	11,30	11,20	11,24	11,20	11,22	11,24	11,24	
	Eu(III)	14,52	14,56	14,60	14,38	14,41	14,45	14,25	14,28	14,31	14,10	14,17	14,10	14,14	14,17	14,17	
	Nd(III)	12,31	12,34	12,38	12,18	12,20	12,24	12,04	12,08	12,11	11,91	12,00	11,91	11,95	12,00	12,00	
TBAH2P	La(III)	11,30	11,34	11,39	11,16	11,19	11,23	10,99	11,03	11,06	10,84	10,91	10,84	10,87	10,91	10,91	

Tabelul 4.4 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a silicatului de magneziu prin funcționalizare, prin metoda uscată, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea maximă de adsorbție, q_m (mg/g)														
		Alcool etilic			Acetonă			n-hexan			Toluen					
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1			
Na- β -gl-P	Raport E:S															
	Ion metallic															
	Eu(III)	10,96	11,03	11,05	10,25	10,23	10,33	10,18	10,21	10,21	10,21	9,97	10,12	10,08		
TEABr	Nd(III)	10,42	10,40	10,45	10,40	10,41	10,41	10,38	10,40	10,39	10,36	10,36	10,39	10,40		
	La(III)	11,39	11,43	11,49	10,50	10,46	10,63	10,31	10,32	10,30	9,93	9,93	9,59	9,85		
	Eu(III)	10,19	10,19	10,21	10,11	10,13	10,14	10,07	10,09	10,10	9,97	10,00	10,00	10,02		
tiouree	Nd(III)	10,31	10,34	10,36	10,26	10,29	10,32	10,20	10,22	10,24	10,15	10,15	10,17	10,19		
	La(III)	12,22	12,46	12,41	11,13	11,14	11,19	9,91	10,16	10,25	8,97	8,97	9,00	9,01		
	Eu(III)	10,21	10,23	10,25	10,18	10,20	10,22	10,07	10,09	10,11	9,95	9,95	9,97	9,99		
TBAH2P	Nd(III)	10,45	10,47	10,50	10,41	10,43	10,45	10,33	10,36	10,39	10,25	10,25	10,27	10,30		
	La(III)	10,46	10,48	10,47	10,20	10,21	10,23	10,21	10,20	10,25	9,99	9,99	9,99	9,74		
	Eu(III)	10,50	10,54	10,59	10,37	10,39	10,42	10,22	10,25	10,29	10,09	10,12	10,15	10,15		
TBAH2P	Nd(III)	10,38	10,42	10,45	10,24	10,27	10,30	10,09	10,12	10,15	9,93	9,93	9,98	10,03		
	La(III)	15,61	15,66	15,70	15,49	15,51	15,54	15,31	15,35	15,38	15,18	15,20	15,20	15,20		

Tabelul 4.5 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a silicatlui de magneziu prin funcționalizare, prin metoda metoda evaporării solventului sub vid, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea maximă de adsorbție, q_m (mg/g)															
		Alcool etilic				Acetonă				n-hexan				Toluen			
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	
Ion metallic	Raport E:S																
	Eu(III)	13,53	13,56	13,58	13,49	13,50	13,51	13,32	13,36	13,36	13,33	13,33	13,33	13,33	13,34		
	Nd(III)	11,41	11,46	11,50	11,28	11,30	11,32	11,19	11,21	11,23	11,10	11,10	11,10	11,09	11,11		
Na-β-gli-P	La(III)	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64		
	Eu(III)	15,58	15,60	15,62	15,48	15,50	15,52	15,37	15,38	15,40	15,24	15,24	15,26	15,28			
	Nd(III)	13,12	13,14	13,16	13,09	13,12	13,15	13,05	13,05	13,08	13,00	13,00	13,02	13,04			
TFABr	La(III)	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64	10,64			
	Eu(III)	16,14	16,16	16,18	16,08	16,10	16,12	16,00	16,03	16,06	15,89	15,89	15,91	15,93			
	Nd(III)	14,45	14,48	14,50	14,38	14,41	14,43	14,34	14,36	14,39	14,27	14,27	14,25	14,29			
tiouree	La(III)	11,45	11,51	11,53	11,32	11,34	11,37	11,25	11,27	11,30	11,20	11,20	11,22	11,24			
	Eu(III)	14,52	14,56	14,60	14,38	14,41	14,45	14,25	14,28	14,31	14,10	14,10	14,14	14,17			
	Nd(III)	12,31	12,34	12,38	12,18	12,20	12,24	12,04	12,08	12,11	11,91	11,91	11,95	12,00			
TBAH2P	La(III)	11,30	11,34	11,39	11,16	11,19	11,23	10,99	11,03	11,06	10,84	10,84	10,87	10,91			

Tabelul 4.6 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a silicatului de magneziu prin funcționalizare, prin ultrasonare, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea maximă de adsorpție, q_m (mg/g)														
		Alcool etilic			Acetonă			n-hexan			Toluen					
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1			
Na-β-gli-P	Ion metallic															
	Eu(III)	2,85	2,87	2,91	2,78	2,79	2,81	2,73	2,74	2,76	2,63	2,65	2,67			
	Nd(III)	5,18	5,19	5,21	5,12	5,14	5,16	5,06	5,09	5,11	4,95	4,99	5,03			
TEABr	La(III)	4,46	4,49	4,51	4,39	4,40	4,41	4,32	4,34	4,35	4,23	4,25	4,27			
	Eu(III)	5,21	5,23	5,25	4,96	4,98	5,01	4,82	4,84	4,86	4,74	4,75	4,76			
	Nd(III)	6,79	6,81	6,83	6,72	6,74	6,76	6,59	6,62	6,64	6,49	6,51	6,53			
tiouree	La(III)	9,64	9,68	9,70	9,57	9,58	9,60	9,49	9,51	9,53	9,35	9,37	9,39			
	Eu(III)	4,18	4,22	4,24	4,13	4,14	4,15	4,07	4,05	4,07	4,00	4,01	4,02			
	Nd(III)	5,46	5,48	5,50	5,42	5,44	5,47	5,35	5,37	5,39	5,28	5,30	5,32			
TBAH2P	La(III)	7,31	7,34	7,35	7,23	7,25	7,28	7,14	7,16	7,18	7,10	7,11	7,13			
	Eu(III)	3,39	3,43	3,46	3,24	3,28	3,32	3,10	3,14	3,17	2,98	3,02	3,08			
	Nd(III)	5,60	5,63	5,66	5,45	5,48	5,52	5,30	5,34	5,38	5,17	5,20	5,24			
	La(III)	6,81	6,83	6,87	6,66	6,69	6,73	6,50	6,55	6,59	6,38	6,40	6,44			

Tabelul 4.7 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a polimerului de tip Amberlite XAD7 prin funcționalizare, prin metoda uscată, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea de adsorbție, q_m (mg/g)											
		Alcool etilic			Acetonă			n-hexan			Toluen		
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1
Ion metallic	Eu(III)	10,68	10,72	10,75	10,53	10,60	10,64	10,30	10,34	10,38	10,17	10,19	10,23
	Nd(III)	11,32	11,36	11,39	11,18	11,21	11,26	11,04	11,07	11,11	10,79	10,82	10,85
	La(III)	10,67	10,70	10,72	10,52	10,56	10,60	10,38	10,41	10,45	10,19	10,22	10,25
TFABr	Eu(III)	10,18	10,21	10,25	9,99	10,05	10,09	9,79	9,82	9,85	9,57	9,60	9,64
	Nd(III)	11,18	11,23	11,26	11,04	11,09	11,14	10,83	10,86	10,90	10,60	10,65	10,69
	La(III)	6,95	6,97	6,99	6,79	6,82	6,86	6,59	6,63	6,65	6,41	6,46	6,50
tiouree	Eu(III)	9,94	9,97	10,02	9,78	9,81	9,85	9,58	9,62	9,66	9,38	9,41	9,44
	Nd(III)	12,19	12,22	12,25	12,03	12,07	12,11	11,87	11,90	11,96	11,70	11,74	11,77
	La(III)	7,09	7,12	7,15	7,01	7,03	7,05	6,90	6,94	6,98	6,68	6,72	6,76
TBAH2P	Eu(III)	11,63	11,66	11,69	11,49	11,52	11,56	11,35	11,38	11,42	11,09	11,12	11,14
	Nd(III)	11,81	11,85	11,88	11,65	11,67	11,70	11,48	11,51	11,55	11,28	11,32	11,37
	La(III)	6,56	6,60	6,63	6,45	6,48	6,52	6,30	6,33	6,37	6,12	6,15	6,18

Tabelul 4.8 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a polimerului de tip Amberlite XAD7 prin funcționalizare, prin metoda evaporării solventului sub vid, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Solvent (S)	Capacitatea de adsorbție, q_m (mg/g)													
	Alcool etilic				Acetonă				n-hexan				Toluen	
	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,05:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,05:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1
Raport E:S														
Ion metalic														
Eu(III)	11,40	11,44	11,48	11,28	11,31	11,35	11,13	11,16	11,19	10,58	11,02	11,06		
Nd(III)	6,19	6,22	6,25	6,05	6,07	6,10	5,90	5,92	5,95	5,74	5,78	5,80		
La(III)	10,38	10,43	10,45	10,24	10,28	10,32	10,12	10,14	10,17	9,95	9,98	10,03		
Eu(III)	10,86	10,90	10,93	10,73	10,76	10,80	10,57	10,60	10,63	10,44	10,47	10,51		
Nd(III)	12,07	12,10	12,14	11,90	11,95	11,99	11,74	11,77	11,80	11,58	11,62	11,64		
La(III)	7,20	7,24	7,27	6,99	7,03	7,06	6,90	6,92	6,95	6,73	6,76	6,80		
Eu(III)	10,83	10,87	10,91	10,63	10,67	10,71	10,51	10,54	10,59	10,37	10,40	10,43		
Nd(III)	12,26	12,30	12,33	12,15	12,18	12,22	12,11	12,14	12,16	11,97	12,01	12,05		
La(III)	7,30	7,34	7,37	7,17	7,20	7,23	7,04	7,07	7,11	6,90	6,94	6,97		
Eu(III)	11,59	11,62	11,65	11,45	11,47	11,50	11,30	11,33	11,38	11,15	11,18	11,22		
Nd(III)	12,38	12,41	12,44	12,25	12,28	12,32	12,12	12,15	12,19	11,95	11,99	12,03		
La(III)	7,13	7,15	7,17	7,01	7,04	7,06	6,87	6,90	6,93	6,73	6,76	6,80		

Tabelul 4.9 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a polimerului de tip Amberlite XAD7 prin funcționalizare, prin metoda ultrasonării, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea de adsorbție, q_m (mg/g)																						
		Alcool etilic			Acetonă			n-hexan			Toluen													
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1											
	Raport E:S																							
	Ion metallic																							
Na-β-gli-P	Eu(III)	3,96	3,99	4,05	3,77	3,82	3,88	3,62	3,67	3,72	3,51	3,58												
	Nd(III)	3,70	3,74	3,79	3,56	3,60	3,65	3,44	3,47	3,51	3,30	3,37												
	La(III)	2,68	2,72	2,75	2,54	2,58	2,62	2,40	2,44	2,49	2,27	2,32												
TEABr	Eu(III)	3,96	3,98	4,03	3,78	3,81	3,84	3,64	3,68	3,71	3,49	3,55												
	Nd(III)	6,42	6,46	6,50	6,29	6,31	6,34	6,15	6,18	6,20	5,99	6,07												
	La(III)	4,98	5,02	5,08	4,81	4,85	4,88	4,67	4,71	4,75	4,51	4,59												
tiouree	Eu(III)	7,39	7,41	7,49	7,26	7,28	7,31	7,10	7,14	7,17	6,99	7,04												
	Nd(III)	7,31	7,34	7,37	7,18	7,20	7,24	7,02	7,07	7,10	6,90	6,97												
	La(III)	5,24	5,27	5,30	5,10	5,14	5,19	4,99	5,03	5,06	4,87	4,95												
TBAH2P	Eu(III)	9,51	9,54	9,59	9,38	9,41	9,44	9,23	9,26	9,29	9,09	9,17												
	Nd(III)	10,19	10,22	10,26	10,02	10,07	10,12	9,89	9,92	10,00	9,75	9,83												
	La(III)	5,73	5,77	5,80	5,59	5,62	5,65	5,44	5,48	5,51	5,30	5,38												

Tabelul 4.10 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a celulozei prin funcționalizare, prin metoda uscată, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea de adsorbție, q_m (mg/g)											
		Alcool etilic			Acetonă			n-hexan			Toluen		
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1
Na- β -gll-P	Raport E:S	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1
	Ion metallic												
	Eu(III)	7,40	7,44	7,47	6,75	6,86	6,90	4,30	4,34	4,40	3,92	3,99	4,05
TFABr	Nd(III)	11,16	11,21	11,24	10,60	10,64	10,70	8,28	8,34	8,39	7,61	7,65	7,72
	La(III)	10,65	10,69	10,73	10,01	10,10	10,15	7,82	7,89	7,95	6,39	6,45	6,50
	Eu(III)	10,98	11,05	11,11	10,28	10,34	10,40	7,94	8,03	8,10	7,12	7,34	7,39
tiouree	Nd(III)	12,22	12,26	12,31	11,65	11,68	11,73	8,02	8,13	8,24	7,70	7,75	7,80
	La(III)	10,15	10,18	10,20	9,39	9,45	9,50	6,45	6,53	6,56	5,59	5,63	5,68
	Eu(III)	10,49	10,55	10,58	9,81	9,90	10,04	6,18	6,23	6,28	5,78	5,83	5,88
TBAH2P	Nd(III)	11,47	11,49	11,52	10,92	10,97	11,03	8,06	8,12	8,18	7,29	7,34	7,38
	La(III)	11,59	11,62	11,67	10,94	11,04	11,10	7,50	7,54	7,60	6,38	6,42	6,49
	Eu(III)	12,08	12,12	12,16	11,36	11,47	11,52	8,28	8,32	8,38	7,30	7,34	7,39
TBAH2P	Nd(III)	12,33	12,36	12,40	12,74	12,76	12,84	8,39	8,43	8,49	6,07	6,12	6,16
	La(III)	12,22	12,26	12,29	11,53	11,56	11,64	7,83	7,87	7,93	5,39	5,43	5,47

Tabelul 4.11 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a celulozei prin funcționalizare, prin metoda evaporării solventului sub vid, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea de adsorbție, q_m (mg/g)															
		Alcool etilic				Acetonă				n-hexan				Toluen			
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,05:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,05:1	0,2:1	0,05:1	0,1:1	0,05:1	0,2:1	
Na- β -glic-P	Ion metallic																
	Eu(III)	11,84	11,92	11,95	11,72	11,78	11,83	11,40	11,45	11,50	11,31	11,39	11,43				
	Nd(III)	11,61	11,68	11,74	11,52	11,56	11,60	11,27	11,31	11,38	11,28	11,32	11,37				
TEABr	La(III)	11,19	11,25	11,30	11,05	11,10	11,14	10,92	10,95	11,02	10,84	10,87	10,91				
	Eu(III)	11,15	11,19	11,24	11,03	11,09	11,11	10,85	10,91	10,98	10,80	10,85	10,90				
	Nd(III)	12,24	12,28	12,32	12,14	12,18	12,21	11,93	12,04	12,09	11,85	11,90	11,94				
tiouree	La(III)	10,34	10,41	10,49	10,22	10,29	10,34	10,06	10,15	10,19	10,97	11,05	11,09				
	Eu(III)	10,67	10,72	10,75	10,51	10,59	10,64	10,34	10,41	10,46	10,24	10,30	10,34				
	Nd(III)	11,61	11,67	11,71	11,48	11,56	11,61	11,37	11,42	11,46	11,27	11,31	11,33				
TBAH2P	La(III)	6,30	6,37	6,42	6,18	6,24	6,28	6,10	6,14	6,17	6,04	6,09	6,12				
	Eu(III)	11,58	11,62	11,69	11,43	11,51	11,55	11,28	11,34	11,38	11,19	11,23	11,27				
	Nd(III)	11,98	12,04	12,07	11,81	11,86	11,90	11,70	11,75	11,80	11,60	11,65	11,69				
	La(III)	11,60	11,65	11,72	11,43	11,50	11,53	11,34	11,39	11,44	11,28	11,30	11,33				

Tabelul 4.12 Obținerea materialelor prin modificarea chimică a celulozei prin funcționalizare, prin metoda ultrasonării, utilizând diferiți extractanți și diferite medii de dizolvare

Extractant (E)	Solvent (S)	Capacitatea de adsorbție, q_m (mg/g)																
		Alcool etilic				Acetonă				n-hexan				Toluen				
		0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,5:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,5:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,5:1	0,05:1	0,1:1	0,2:1	0,5:1	
Na-β-gli-P	Ion metallic																	
	Eu(III)	7,40	7,46	7,50	7,30	7,35	7,41	7,23	7,27	7,30	7,30	7,06	7,10	7,13				
	Nd(III)	10,89	10,94	10,98	10,68	10,73	10,76	10,57	10,60	10,64	10,64	10,41	10,46	10,50				
TEABr	La(III)	9,15	9,20	9,25	9,09	9,12	9,14	8,98	9,03	9,05	9,05	8,78	8,81	8,85				
	Eu(III)	9,21	9,26	9,30	9,15	9,18	9,22	9,00	9,05	9,07	9,07	8,77	8,80	8,86				
	Nd(III)	11,00	11,06	11,10	10,93	10,96	11,00	10,83	10,89	10,93	10,93	10,73	10,76	10,82				
tiouree	La(III)	8,10	8,15	8,20	8,02	8,07	8,10	7,81	7,85	7,88	7,88	7,70	7,73	7,75				
	Eu(III)	8,61	8,65	8,70	8,55	8,59	8,63	8,42	8,46	8,51	8,51	8,29	8,31	8,33				
	Nd(III)	7,81	7,85	7,90	7,73	7,78	7,83	7,60	7,64	7,67	7,67	7,49	7,52	7,55				
TBAH2P	La(III)	4,22	4,27	4,32	4,15	4,17	4,21	4,02	4,06	4,09	4,09	3,87	3,90	3,94				
	Eu(III)	7,98	8,02	8,07	7,83	7,86	7,90	7,65	7,69	7,73	7,73	7,47	7,51	7,54				
	Nd(III)	6,76	6,81	6,86	6,50	6,54	6,60	6,35	6,38	6,42	6,42	6,19	6,22	6,26				
	La(III)	6,74	6,79	6,83	6,56	6,60	6,65	6,44	6,47	6,50	6,50	6,29	6,31	6,34				

4.2. Caracterizarea materialelor modificate chimic prin funcționalizare

Materialele cu proprietăți adsorbante obținute prin funcționalizarea suportului anorganic cu extractanții Na- β -gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P, au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectrometrie de dispersie de raze X (EDX), spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), prin determinarea suprafeței specifice cu ajutorul metodei Brunauer, Emmett, Teller (BET) și prin determinarea potențialului de sarcină nulă (pZc).

4.2.1. Caracterizarea silicatlui de magneziu modificat chimic prin funcționalizare

a) Analiza prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de dispersie de raze X (EDX)

MgSiO₃ funcționalizat cu cei patru extractanți a fost caracterizat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și prin spectroscopie de dispersie de raze X (EDX), utilizând un microscop electronic de baleiaj de tipul QUANTA FEG 250 [226, 238].

Pentru a dovedi prezența grupărilor funcționale în materialul obținut după funcționalizarea silicatlui de magneziu cu cei patru extractanți folosiți a fost utilizată spectrometria de dispersie de raze X (EDX). Spectrele EDX înregistrate pentru cele patru materiale studiate sunt prezentate în Figura 4.2.

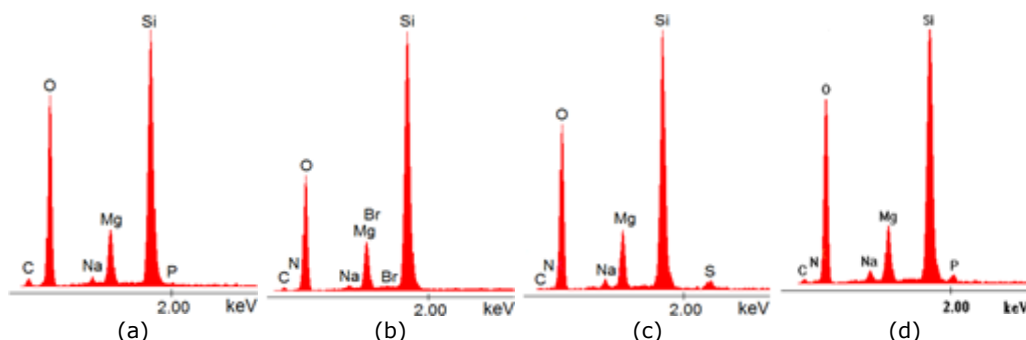


Figura 4.2 Spectrul EDX pentru MgSiO₃ funcționalizat cu Na- β -gli-P (a), TEABr (b), tiouree (c), TBAH2P (d)

Spectrele EDX ale materialelor adsorbante obținute prin funcționalizarea silicatlui de magneziu confirmă existența picurilor specifice heteroatomilor prezenți în grupările pendante existente în fiecare dintre cei patru extractanți folosiți. Astfel, în cazul spectrului EDX înregistrat pentru materialul funcționalizat cu TEABr (Figura 4.2 a), se observă că pe lângă picurile asociate suportului solid există și picurile corespunzătoare N și Br, care sunt picuri caracteristice heteroatomilor existenți în extractantul utilizat. O situație asemănătoare este observată și în cazul celorlalte spectre EDX prezentate în Figura 4.2. Astfel, în cazul utilizării Na- β -gli-P ca extractant au fost identificate picurile caracteristice Na și respectiv P, picuri caracteristice extractantului folosit (Figura 4.2. b). În cazul utilizării tioureei ca extractant (spectrul EDX prezentat în Figura 4.2. c) sunt identificate picurile corespunzătoare atomilor de N și S, picuri caracteristice tioureei. În cazul utilizării TBAH2P ca extractant (Figura

4.2. d) este observată a apariția picurilor asociate prezenței atomilor de N și P, picuri caracteristice pentru extractantul TBAH2P.

Morfologia suprafețelor silicatului de magneziu funcționalizat cu cei patru extractanți prezentați anterior a fost analizată prin înregistrarea micrografiilor SEM la diferite magnificații [226, 238]. Imaginile astfel obținute sunt prezentate în Figura 4.3.

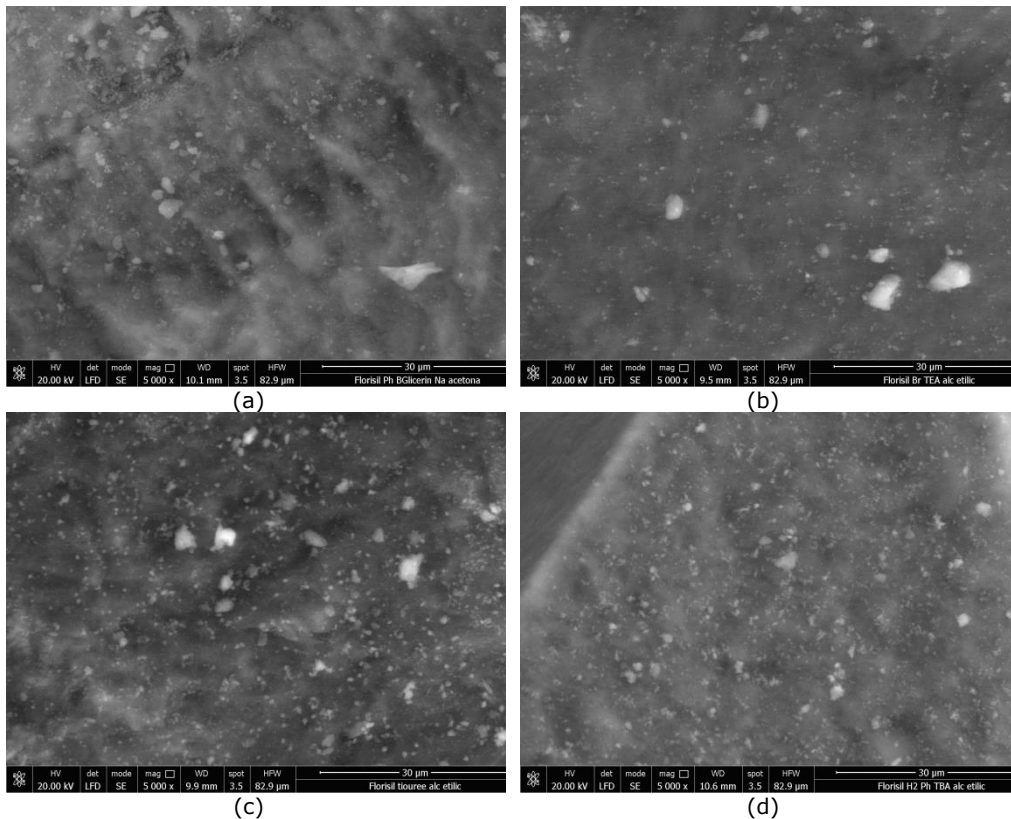


Figura 4.3 Morfologia suprafeței silicatului de magneziu funcționalizat cu (a) TEABr, (b) Na-β-gli-P, (c) tiouree, (d) TBAH2P

Comparând micrografiile SEM înregistrate pentru materialele funcționalizate cu cele înregistrate pentru materialul suport, se observă că după funcționalizare pe suprafața silicatului de magneziu apar mici pete de culoare albă (microgranule) care ar putea fi atribuite prezenței extractanților pe suprafața materialului suport folosit. În ceea ce privește gradul de dispersie a extractantului pe suprafața materialului suport se constată că tioureea este cel mai bine dispersată, prezentând o distribuție uniformă.

b) Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

O metodă specifică utilizată pentru evidențierea prezenței extractanților pe suprafața materialului suport este spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR). Astfel, pentru toate materialele funcționalizate au fost înregistrate spectrele FT-IR prezentate în Figura 4.4 [226, 238, 303].

Spectrele în infraroșu FT-IR au fost determinate utilizând un spectrofotometru de tip Bruker Platinum ATR-QL Diamond, în domeniul numerelor de undă cuprins între 4000 și 400 cm^{-1} , la o rezoluție de 2 cm^{-1} și 40 de scanări, utilizând pastile de KBr.

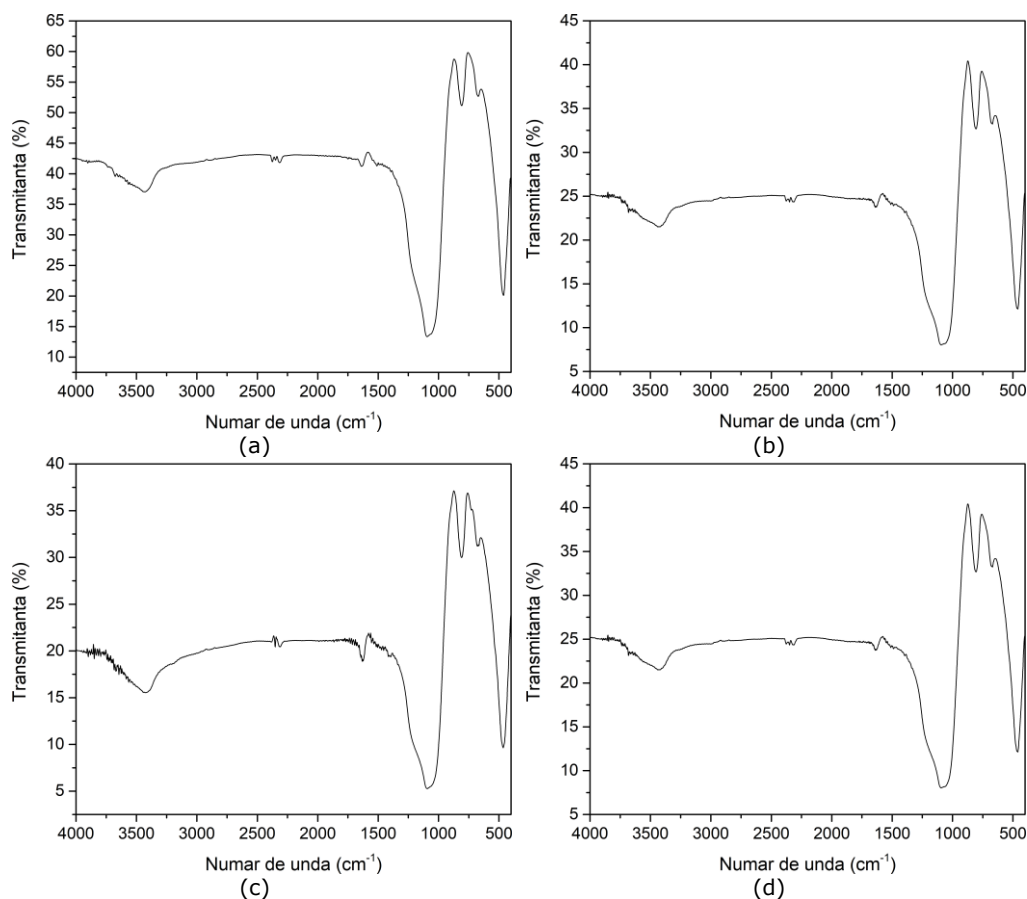


Figura 4.4 Spectrele FT-IR ale silicatului de magneziu funcționalizat (a) MgSiO₃ -Na-β-gli-P, (b) MgSiO₃ -TEABr, (c) MgSiO₃ -tiuree, (d) MgSiO₃ -TBAH2P

Analizând spectrul FT-IR înregistrat pentru MgSiO₃ funcționalizat cu Na-β-gli-P (Figura 4.4 a) se constată existența vibrațiilor specifice glicerinei. Astfel, apariția benzii localizate între 3400–3200 cm^{-1} care este asociată vibrațiilor de întindere caracteristice legăturii O-H. A fost observată simultan apariția unor benzi la numerele de undă de 2950 cm^{-1} și respectiv 2874 cm^{-1} datorate vibrațiilor de întindere ale legăturilor C-H. De asemenea este observată apariția unei benzi la numărul de undă de 1130 cm^{-1} , bandă datorată vibrațiilor de întindere ale legăturii C-O. Banda identificată la numărul de undă de 1477 cm^{-1} se datorează existenței vibrațiilor de deformare ale grupării -CH₂. De asemenea este observată o bandă localizată la numărul de undă de 1350 cm^{-1} , bandă datorată vibrațiilor de deformare în plan ale legăturilor O-H, cât și existența unei benzi localizată la numărul de undă de 770 cm^{-1} datorată vibrațiilor de deformare în afara planului a grupărilor O-H. Banda localizată la numărul de undă de 1680 cm^{-1} este atribuită deformării legăturilor O-H din moleculele de apă. Apariția benzii localizate la numărul de undă de 1080 cm^{-1} este

datorată vibrațiilor de alungire ale legăturilor P=O, iar banda localizată la numărul de undă de 974 cm^{-1} este datorată vibrațiilor legăturilor din grupele funcționale de tipul P-O-R [354, 355]. Benzile localizate la numerele de undă de 528 cm^{-1} și respectiv în domeniul $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ se datorează vibrațiilor de întindere ale legăturilor din grupele fosfatice ale extractantului folosit pentru funcționalizarea silicatlui de magneziu [356].

Spectrul IR înregistrat în cazul silicatlui de magneziu funcționalizat cu Na- β -gli-P evidențiază o suprapunere clară a benzilor de absorbție ale celor două componente. Lățimea benzii în jurul 3300 cm^{-1} specifică pentru întinderea legăturii O-H și cea la 1678 cm^{-1} specifică pentru deformarea legăturii O-H din H_2O , sunt de asemenea prezente în ambele spectre ale componentelor unice. Din spectrul silicatlui de magneziu funcționalizat cu Na- β -gli-P se poate observa o suprapunere ale benzilor celor două componente înregistrate în intervalul $1550\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Unele benzi asociate Na- β -gli-P sunt încă vizibile, dar sunt foarte slabe, de asemenea se poate observa că benzile localizate la $2950, 1470, 987$ și 526 cm^{-1} sunt mai intense.

Analizând spectrul FT-IR înregistrat la funcționalizarea cu bromura de tetraetilamoniu (Figura 4.4 b) se observă existența a două benzi slabe localizate la 3420 și la 1634 cm^{-1} , benzi atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor O-H cât și vibrațiilor de încovoiere ale legăturilor din moleculele de H_2O . În spectru a fost observată și existența unei benzi intense localizate la numărul de undă de 2984 cm^{-1} corespunzătoare vibrației de întindere a legăturilor C-H alifatică. Benzile localizate la $1490, 1443, 1404, 1373$ și 1336 cm^{-1} sunt caracteristice vibrațiilor legăturilor din grupările $-\text{CH}_2-$ și $-\text{CH}_3$. Benzile situate la $1176, 1055$ și 1005 cm^{-1} pot să fie atribuite întinderii legăturilor C-N prezente în grupările aminice, iar benzile de la 899 și 793 cm^{-1} sunt specifice deformării legăturilor prezente în grupările $-\text{CH}_3$ și $-\text{CH}_2-$. Analiza spectrului FT-IR al silicatlui de magneziu funcționalizat cu TEABr arată că benzile celor două componente se suprapun. Unele dintre benzile mai puternice ale lui TEABr sunt în continuare vizibile, dar ca benzi slabe localizate la lungimile de undă de 2997 și 1487 cm^{-1} . Celelalte benzi ale extractantului sunt suprapuse de benzile suportului.

Din spectrul FT-IR înregistrat în cazul suportului funcționalizat cu tiouree (Figura 4.4 c) se poate observa existența unor benzi largi datorate vibrațiilor legăturilor C=S, C-N, cât și a celor datorate grupărilor NH_2 . Benzile din intervalul $3400\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ corespund vibrațiilor de întindere asimetrică și simetrică ale legăturilor N-H din grupările aminice. Banda localizată la numărul de undă de 1616 cm^{-1} corespunde vibrației de întindere a legăturilor existente în cadrul grupelor aminice. Vibrația de întindere asimetrică a legăturilor C-N conduc la apariția unei benzi localizate la numărul de undă de 1471 cm^{-1} . Benzile de la 1412 și 731 cm^{-1} corespund vibrației de întindere asimetrică și respectiv simetrică ale legăturilor C-S din moleculele de tiouree. Banda localizată la numărul de undă de 1082 cm^{-1} este asociată vibrației simetrică a legăturilor C-N din moleculele de tiouree. Banda localizată la numărul de undă de 630 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de deformare în plan ale legăturilor din grupa NH_2 ; în timp ce banda care apare la 496 cm^{-1} se datorează existenței vibrațiilor de întindere ale legăturilor S-C-N, iar cea de la numărul de undă de 453 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere ale legăturilor N-C-N [357]. Spectrul silicatlui de magneziu funcționalizat cu tiouree prezintă benzile caracteristice suportului, care în majoritatea cazurilor se suprapun cu benzile extractantului. Unele dintre cele mai intense benzi a tioureei (localizate la numerele de undă $3198, 1406$ și 735 cm^{-1}) sunt încă vizibile, dar în acest caz apar ca benzi de intensitate foarte slabă.

În cazul funcționalizării cu TBAH2P (Figura 4.4 d) este observată apariția unei benzi localizate la numărul de undă de 2956 cm^{-1} , bandă atribuită vibrației simetrică ale atomilor implicați în legăturile din grupările CH_3 cât și vibrațiilor simetrică din

legăturile grupărilor CH_2 , dar și o bandă localizată la numărul de undă de 2875 cm^{-1} atribuită vibrațiilor asimetrice ale legăturilor din grupările CH_3 cât și ale vibrațiilor asimetrice ale legăturilor din grupările CH_2 . Benzile de la 1697 , 1471 , 1381 și respectiv 1165 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de întindere asimetrice din plan caracteristice legăturilor $\text{C}=\text{O}$ cuplate cu vibrații de încovoiere a legăturilor $\text{N}-\text{H}$, dar și cu vibrațiile de întindere ale legăturilor $\text{C}-\text{N}$ ale extractantului. În spectrul materialului funcționalizat, benzile TBAH2P se suprapun cu cele ale silicatului de magneziu. Banda de la numărul de undă 1074 cm^{-1} este caracteristică pentru vibrațiile simetrice de întindere a legăturii $\text{C}-\text{N}$. Benzile de la numerele de undă 806 , 673 și 462 cm^{-1} sunt cauzate de vibrațiile de întindere ale legăturilor $\text{P}-\text{O}$.

c) Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Prin determinarea suprafeței specifice prin metoda BET, se pot obține date care oferă informații despre distribuția dimensiunii porilor, suprafața specifică a materialului studiat, dar și despre volumul total al porilor. Pentru determinarea suprafețelor specifice ale materialelor obținute s-a utilizat un echipament de tip Quantachrome Nova 1200E. Înainte de măsurători, toate probele au fost degazate în vid, timp de 5 ore, la temperatura camerei.

Rezultatele obținute pentru toate probele funcționalizate sunt apropiate (Tabelul 4.13) și valorile pentru toți parametrii determinați sunt mai mici decât cele corespunzătoare suportului MgSiO_3 [238]. Suprafața specifică a suportului a scăzut după funcționalizare de la ~ 230 la $\sim 190 \text{ m}^2/\text{g}$. Cea mai mică suprafață specifică a fost obținută pentru materialul funcționalizat cu tiouree, posibil datorită unei mai bune dispersii a extractantului pe suprafața materialului suport.

Tabelul 4.13 Suprafețe specifice obținute prin analiza BET

Materialul	MgSiO_3	MgSiO_3 - Na- β -gli-P	MgSiO_3 - TEABr	MgSiO_3 - tiouree	MgSiO_3 - TBAH2P
Suprafața specifică (m^2/g)	230,10	193,52	193,72	190,03	193,70

Scăderea suprafeței specifice sugerează că extractanții au fost impregnați pe suprafața suportului.

d) Determinarea potențialului de sarcină nulă, pZc

Este cunoscut faptul că pentru materialele cu proprietăți adsorbante, cunoașterea proprietăților acido-bazice prezintă un rol important în vederea utilizării lor. Astfel, apariția unui potențial la nivelul interfeței sistemului datorită existenței perechilor de ioni H^+/HO^- , poate fi exprimată în termeni de pH și poartă numele de punct de sarcină electrică nulă.

Determinarea pZc-ului s-a efectuat prin metoda aducerii sistemului studiat la echilibru [358, 359].

Pentru acest studiu a fost utilizată o cantitate de $0,1 \text{ g}$ material adsorbant care a fost amestecat cu 25 mL soluție de NaCl $0,01 \text{ M}$, la 200 rotații/minut și o temperatură de 298 K , utilizând o baie de apă cu termostatare și agitare de tipul Julabo SW23. pH-ul soluțiilor de NaCl a fost ajustat în intervalul $2-12$ utilizând soluții de

NaOH cu concentrația cuprinsă între 0,05N și 2N sau soluții de HNO_3 cu concentrația cuprinsă între 0,05 N și 2 N.

Probele au fost filtrate, iar ulterior a fost determinat pH-ul soluției rezultate utilizând un pH-metru de tipul CRISON MultiMeter MM41.

Pentru a determina valoarea pH_{pZc} asociată fiecărui suport funcționalizat, s-a reprezentat grafic valoarea finală a pH-ului (pH_f) funcție de valoarea inițială, pH_i (Figura 4.5).

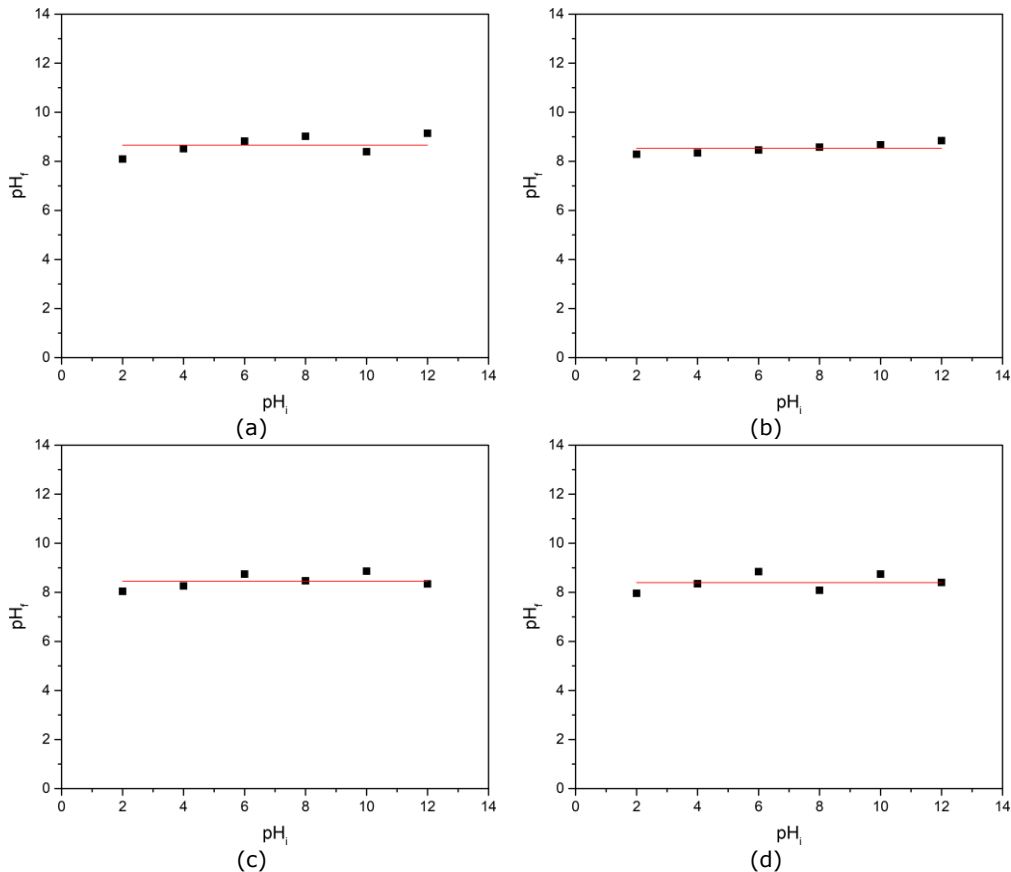


Figura 4.5 Reprezentarea grafică pH_f funcție de pH_i a materialului (a) $\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$, (b) $\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$, (c) $\text{MgSiO}_3\text{-tiouree}$, (d) $\text{MgSiO}_3\text{-TBAH2P}$

Pentru orice valoare a pH-ului inițial pH_i cuprinsă în intervalul 2-12 toate materialele obținute au capacități de tamponare. Materialul prezintă un interval de pZc situat între 2 și 12 ceea ce permite utilizarea acestor materiale în procese de adsorbție la orice valoare a pH-ului situată între aceste două limite. Dar, pentru că se dorește utilizarea acestora în aplicații de epurare a apelor uzate este de dorit ca valoarea pH-ului în procesul de adsorbție să fie cuprins între 6,5 și 8,5.

4.2.2. Caracterizarea rășinii polimerice de tip Amberlite XAD7 funcționalizată

Materialele cu proprietăți adsorbante obținute prin modificarea chimică a suportului organic comercial prin funcționalizare cu extractanții Na- β -gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectrometrie de dispersie de raze X (EDX), spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), determinarea suprafeței specifice cu metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET) și prin determinarea potențialului de sarcină nulă (pZc).

a) Analiza prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de dispersie de raze X (EDX) [307, 314]

Rășina Amberlite XAD7 funcționalizată cu cei patru extractanți a fost caracterizată prin microscopie electronică de baleiaj și prin spectroscopie de dispersie de raze X utilizând un microscop electronic de baleiaj de tipul QUANTA FEG 250. Figura 4.6 prezintă micrografiile SEM înregistrate în cazul materialelor funcționalizate obținute [307].

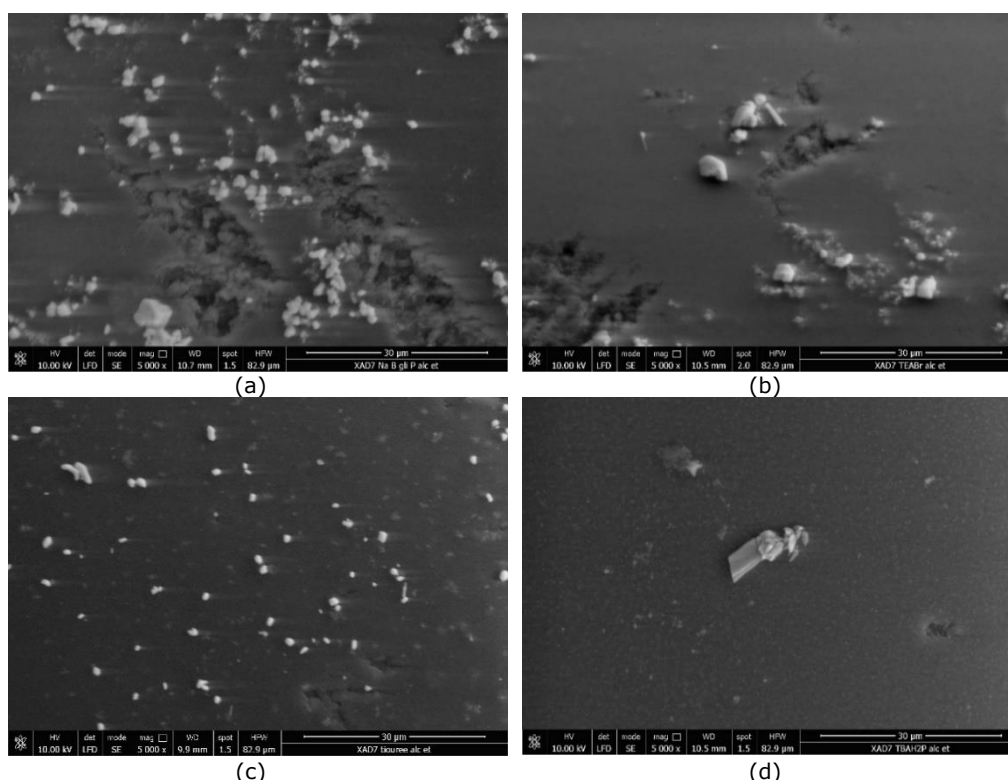


Figura 4.6 Analiza SEM a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu Na- β -gli-P (a), TEABr (b), tiouree (c), TBAH2P (d)

Din imaginile SEM se observă prezența unor puncte albe pe suprafața suportului care sunt atribuite extractanților utilizați pentru funcționalizare [307, 314].

De asemenea, în spectrele EDX, prezentate în Figura 4.7 se regăsesc picuri caracteristice ale elementelor din structura chimică a suportului polimeric cât și picuri caracteristice elementelor specifice grupărilor funcționale prezente în extractanții folosiți.

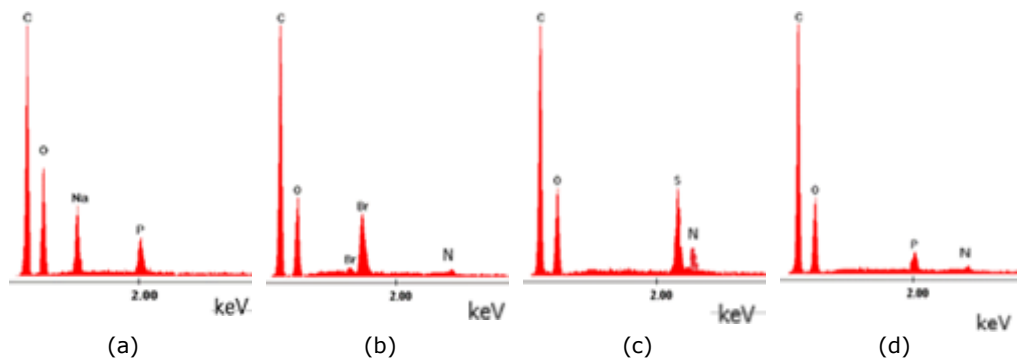
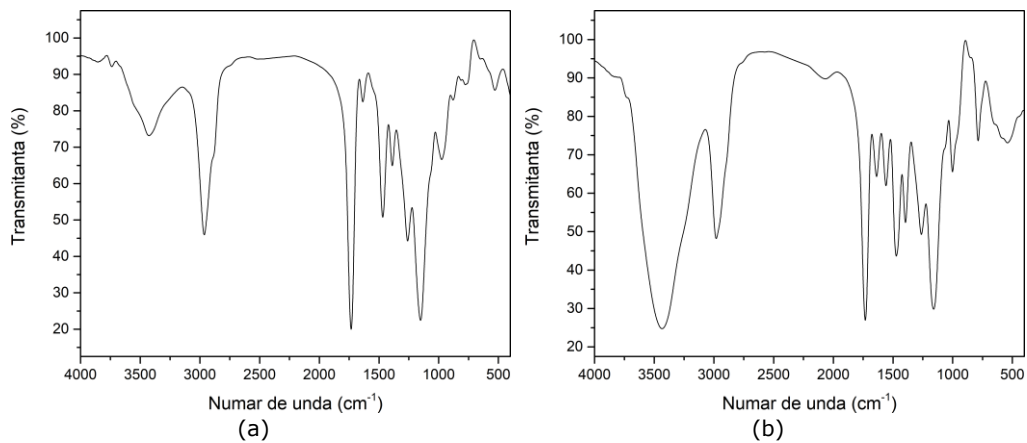


Figura 4.7 Spectrele EDX pentru rășina polimerică de tip Amberlite XAD7 funcționalizată: (a) XAD7-Na- β -gli-P, (b) XAD7-TEABr, (c) XAD7-tiouree, (d) XAD7-TBAH2P

Din spectrele EDX, se pot observa elementele P, N și S, specifice grupărilor active ale extractanților, care se regăsesc după funcționalizarea suportului polimeric.

b) Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)

Spectrele FT-IR înregistrate pentru materialele funcționalizate obținute sunt prezentate în Figura 4.8



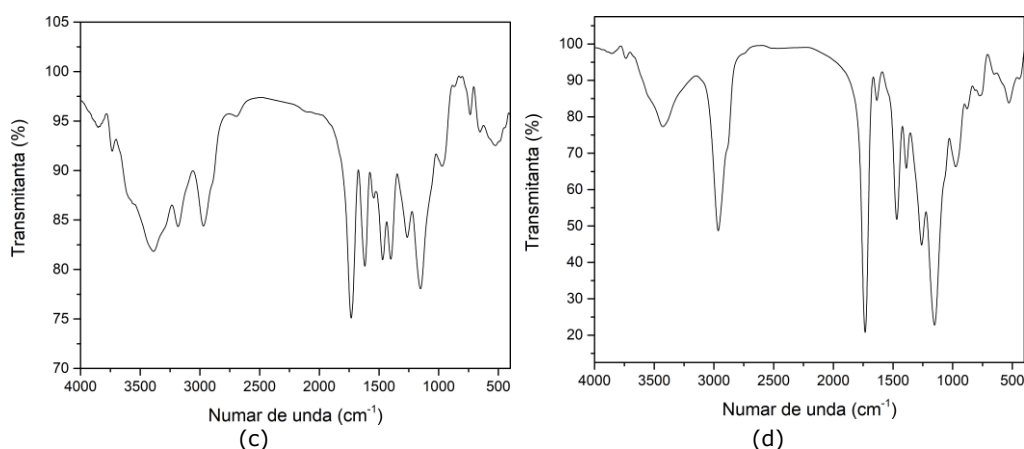


Figura 4.8 Spectrele FT-IR ale rășinii polimerice de tip Amberlite XAD7: (a) XAD7-Na- β -gli-P, (b) XAD7-TEABr, (c) XAD7-tiouree, (d) XAD7-TBAH2P

Analizând spectrul FT-IR înregistrat pentru materialul XAD7 -Na- β -gli-P (Figura 4.8 (a)) se poate observa existența benzilor caracteristice atât suportului cât și extractantului utilizat în procesul de funcționalizare. Astfel, existența benzii localizată la numerele de undă cuprinse între 3400 și 3300 cm^{-1} se datorează vibrațiilor de întindere ale legăturilor O-H, în timp ce benzile de la 2900 și 2850 cm^{-1} sunt asociate vibrațiilor legăturilor C-H, iar cel de la 1140 cm^{-1} este asociat vibrațiilor legăturilor C-O. De asemenea, banda de la numărul de undă 1454 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de deformare ale legăturilor grupărilor $-\text{CH}_2$, iar cea de la numărul de undă de 1300 cm^{-1} este datorată vibrațiilor de deformare în plan ale legăturilor O-H. Banda localizată la numărul de undă de 1735 cm^{-1} este asociat existenței vibrațiilor de deformare ale legăturilor C=O. De asemenea benzi caracteristice unor legături existente în interiorul extractantului mai apar la numerele de undă cuprinse între 1450 și 1250 cm^{-1} , fiind corespunzătoare vibrațiilor legăturilor P=O, în timp ce vibrațiile caracteristice grupărilor P-O-C conduc la apariția unor benzi în intervalul 1100 – 800 cm^{-1} [356, 360, 361, 362].

În spectrul FT-IR al materialului XAD7-TEABr (Figura 4.8 (b)) au fost identificate benzi specifice atât materialului suport cât și extractantului. Astfel, în intervalul numerelor de undă cuprins între 3600 și 3250 cm^{-1} este observată o suprapunere a benzilor specifice pentru vibrațiile de întindere ale legăturii O-H, vibrațiile de întindere ale legăturilor C-H alchil și C-H aromatic, cât și cele corespunzătoare vibrațiilor de întindere specifice legăturii N-H, care apar în același interval de numere de undă. Benzile care apar în intervalul 1750-1200 cm^{-1} sunt asociate vibrațiilor asimetrice de întindere, cuplate cu vibrațiile de îndoire și vibrațiile de întindere în plan ale legăturii C-H. Se mai remarcă banda de la numărul de undă 2946 cm^{-1} specific vibrațiilor legăturii C-H alchil. Benzile localizate în intervalul 810 și 685 cm^{-1} sunt asociate legăturii sării cuaternare de amoniu cu ionul Br^- .

În Figura 4.8 (c) este prezentat spectrul FT-IR înregistrat în cazul materialului XAD7-tiouree. Din analiza spectrului FT-IR prezentat se poate observa că în intervalul numerelor de undă cuprins între 3500 și 3000 cm^{-1} apar vibrațiile specifice grupărilor O-H, iar banda observată la numărul de undă de 1750 cm^{-1} este asociată vibrațiilor legăturilor O-H din molecula de apă. Banda localizată la numărul de undă 1360 cm^{-1} este datorată vibrațiilor de alungire ale legăturilor existente în gruparea NH_2 . Benzile intense observate la 1456 cm^{-1} sunt specifice vibrațiilor legăturilor C=N, cât și

vibrațiilor de alungire ale legăturilor N-H, iar banda de la numărul de undă de 1376 cm^{-1} este specifică vibrației legăturii C=S din tiourea pură. Benzile observate la numărul de undă 1134 cm^{-1} pot fi asociate cu vibrațiile legăturilor polimerice de C-O și O-C-O.

Spectrul FT-IR prezentat în Figura 4.8 (d) este înregistrat pentru materialul XAD7-TBAH2P. Se observă existența unor benzi în intervalul numerelor de undă $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ specifice vibrațiilor legăturii O-H, cât și existența benzilor specifice vibrațiilor legăturii O-H din molecula de apă localizate în jurul numărului de undă de 1700 cm^{-1} . De asemenea, este observată existența unei benzi în jurul numărului de undă 1735 cm^{-1} , bandă specifică legăturii C=O, iar în jurul numărului de undă 1470 cm^{-1} apare o vibrație specifică legăturii C-H. Din spectrul FT-IR, se poate observa că în intervalul $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ apar vibrațiile caracteristice legăturilor P=O, iar în intervalul $1100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ apar vibrațiile caracteristice grupărilor P-O-C, legături specifice extractantului [360, 361, 362].

c) Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Datele privind analiza suprafeței specifice prin metoda BET sunt prezentate în Tabelul 4.14.

Tabelul 4.14 Suprafețe specifice obținute prin analiza BET

Materialul	XAD 7	XAD 7- Na-β-gli-P	XAD 7- TEABr	XAD 7- tiouree	XAD 7- TBAH2P
Suprafața specifică (m^2/g)	450	175,4	174,5	168,5	175,6

În urma determinării suprafețelor specifice pentru rășina Amberlite XAD7 a fost obținută o valoare de $450\text{ m}^2/\text{g}$, iar după modificarea chimică prin funcționalizare suprafața specifică materialelor obținute scade. Pe baza acestei determinări se trage concluzia că în urma funcționalizării rășinii Amberlite XAD7, porii acesteia au fost umpluți cu extractantul folosit, ceea ce are ca efect micșorarea suprafeței specifice a materialului suport.

d) Determinarea potențialului de sarcină nulă, pZc

Potențialul de sarcină nulă, pZc, al rășinii de tip Amberlite XAD7 a fost determinat conform modului de lucru descris anterior la 4.2.1. punctul d.

Figura 4.9 reprezintă variația pH_f funcție de pH_i pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată [314].

Pentru orice valoare a pH-ului inițial, pH_i , în intervalul 4-10, toate materialele obținute au capacități de tamponare, iar valoarea pH-ului final, pH_f , este aproximativ aceeași și reprezintă valoarea pH-ului corespunzător potențialului de sarcină nulă, $\text{pH}_{\text{pZc}} \sim 8$. Pentru această valoare a pH-ului, pe suprafața materialului funcționalizat se pot adsorbi, atât specii cationice, cât și specii anionice. Pentru valori ale pH-ului situate sub valoarea pH_{pZc} -ului suprafața materialului va fi încărcată pozitiv datorită protonilor H^+ adsorbiți, favorizând adsorbția speciilor anionice. Pentru valori ale pH-ului situate peste valoarea pH_{pZc} -ului suprafața materialului va fi încărcată negativ datorită ionilor hidroxil OH^- adsorbiți, favorizând adsorbția speciilor cationice.

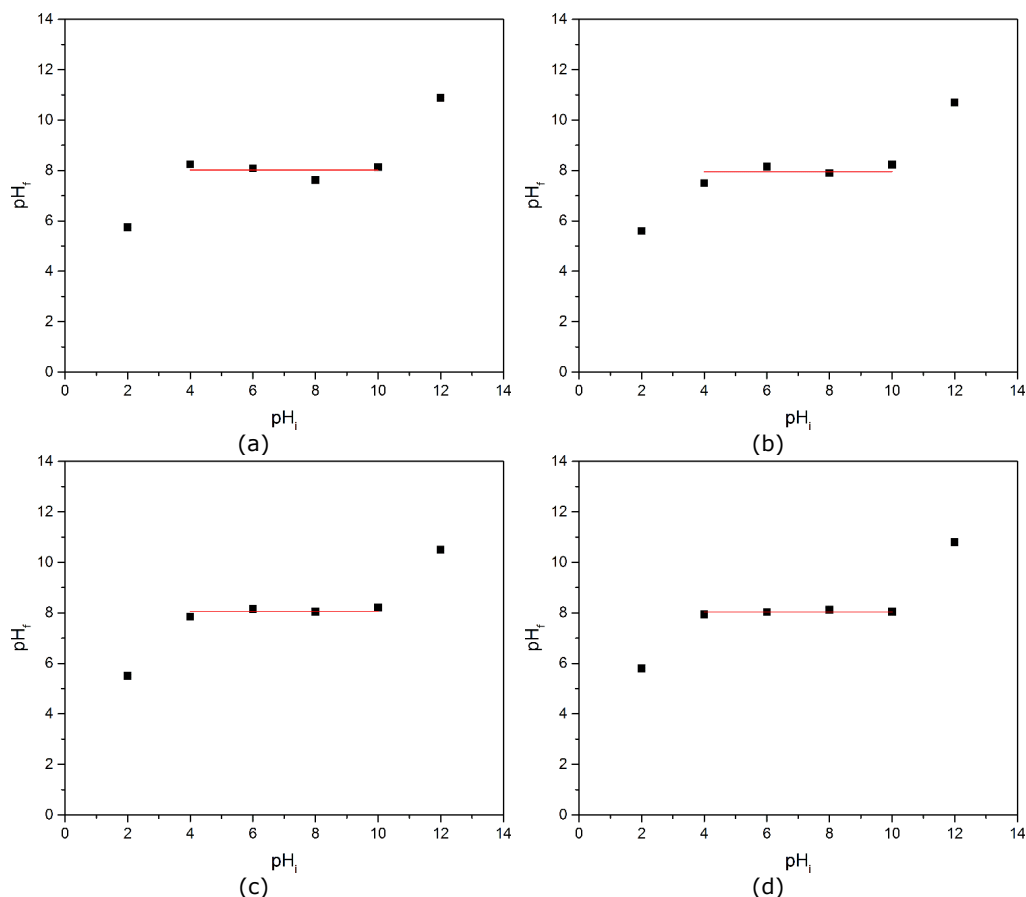


Figura 4.9 Variația pH_f funcție de pH_i a materialelor: (a) XAD7-Na- β -gli-P, (b) XAD7-TEABr, (c) XAD7-tiouree, (d) XAD7-TBAH2P

4.2.3. Caracterizarea celulozei funcționalizate

Materialele cu proprietăți adsorbante, obținute prin funcționarea suportului organic natural (celuloza) cu extractanții Na- β -gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P, au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectrometrie de dispersie de raze X (EDX), spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), determinarea suprafeței specifice utilizând metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET) și prin determinarea potențialului de sarcină nulă (pZc).

a) Analiza prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de dispersie de raze X (EDX)

Celuloza funcționalizată cu cei patru extractanți a fost caracterizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și prin spectroscopie de dispersie de raze X (EDX), utilizând un microscop electronic de baleiaj de tipul QUANTA FEG 250. Figura 4.10 prezintă analiza SEM a materialului funcționalizat [304, 306].

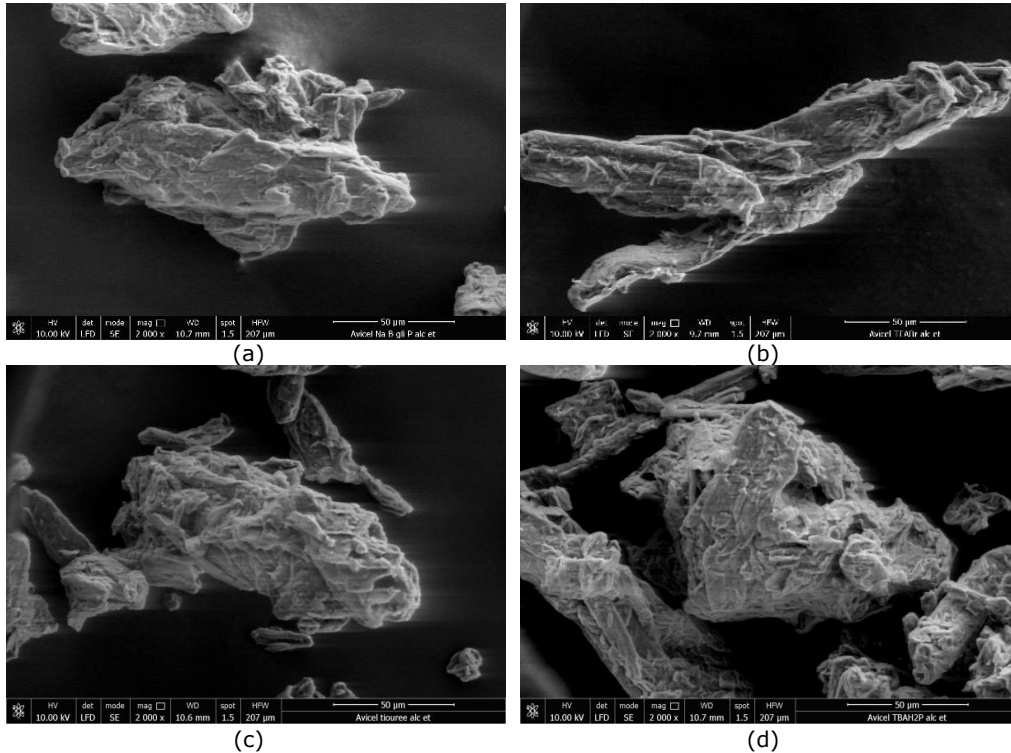


Figura 4.10 Analiza SEM a celulozei funcționalizate: (a) celuloză-Na- β -gli-P, (b) celuloză-TEABr, (c) celuloză-tiouree, (d) celuloză-TBAH2P

Analizând micrografiile SEM prezentate în Figura 4.10 poate fi observată prezența unor puncte albe pe suprafața suportului, puncte care sunt atribuite prezenței extractanților utilizați.

De asemenea, din spectrele EDX reprezentate în Figura 4.11 se observă prezența picurilor specifice elementelor existente în structura chimică a suportului polimeric, cât și a elementelor specifice grupărilor funcționale prezente în extractanții studiați. Astfel, sunt observate picurile specifice elementelor P, N, și S care se regăsesc după funcționalizarea suportului polimeric în structura acestuia și provin din extractanții utilizați.

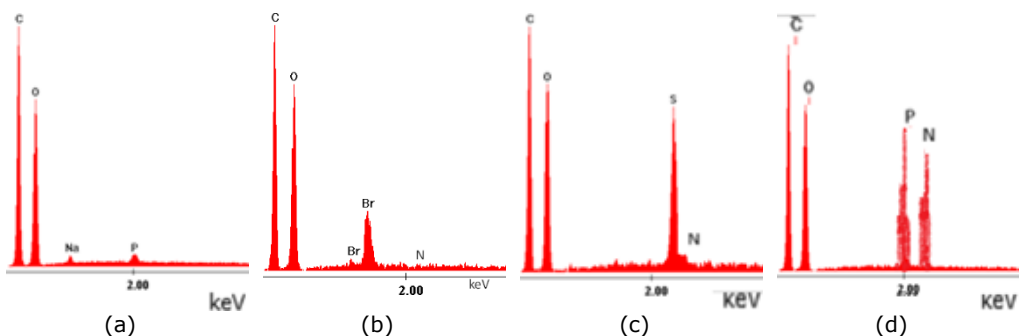


Figura 4.11 Spectrele EDX pentru celuloza funcționalizată (a) celuloză-Na- β -gli-P, (b) celuloză-TEABr, (c) celuloză-tiouree, (d) celuloză-TBAH2P

b) Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Pentru a dovedi prezența grupărilor funcționale existente în structura materialului adsorbant după funcționalizarea celulozei cu extractanții studiați au fost înregistrate spectrele în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) prezentate în Figura 4.12 [306].

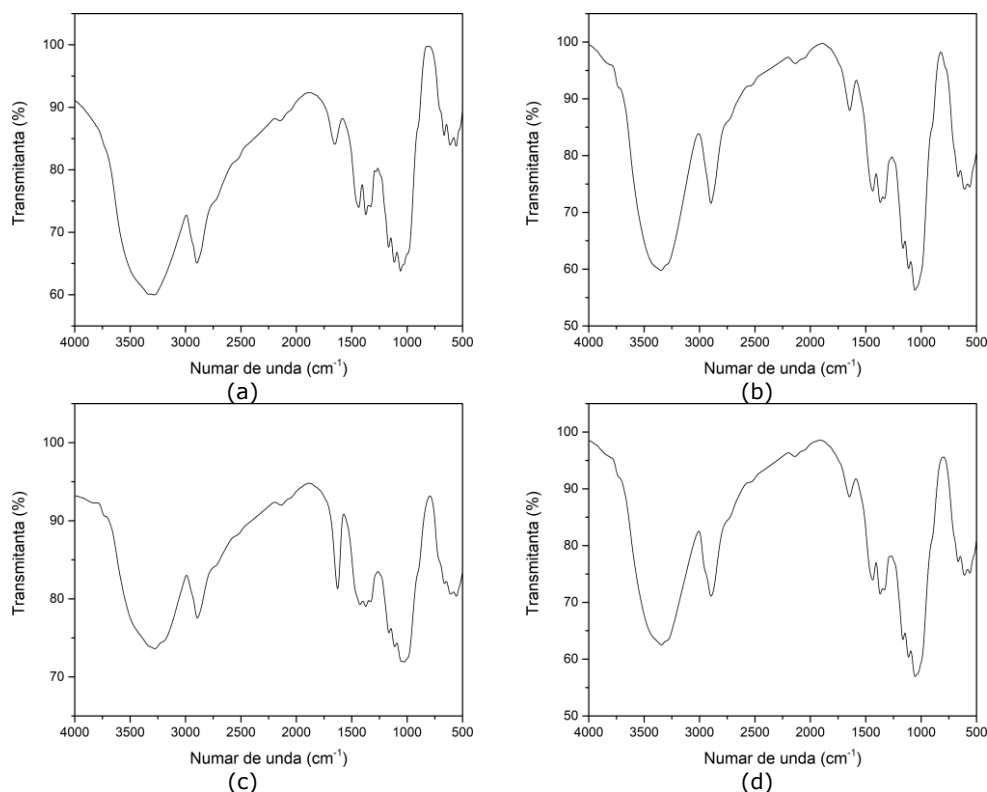


Figura 4.12 Spectrele FT-IR ale celulozei funcționalizate celuloză-Na- β -gli-P (a), celuloză-TEABr (b), celuloză-tiouree (c), celuloză-TBAH2P (d)

În Figura 4.12 (a) este prezentat spectrul FT-IR înregistrat în cazul celulozei funcționalizate cu Na- β -gli-P. Din analiza acestui spectru FT-IR pot fi observate benzile caracteristice celor două substanțe utilizate cum ar fi: vibrațiile de întindere ale legăturilor O-H situate la numerele de undă cuprinse între 3500-3250 cm^{-1} , vibrații ale legăturilor C-H situate la numărul de undă de 2800 cm^{-1} , cât și cele specifice legăturilor C-O localizate la numărul de undă de 1134 cm^{-1} . De asemenea, benzile localizate la numărul de undă de 1456 cm^{-1} corespund vibrațiilor de deformare ale legăturilor specifice grupărilor $-\text{CH}_2$, iar la numărul de undă 1354 cm^{-1} apar vibrațiile de deformare în plan ale legăturilor O-H. Banda localizată la numărul de undă de 1765 cm^{-1} corespunde vibrațiilor specifice legăturii C=O. Benzi caracteristice unor legături din extractantul utilizat sunt observate în intervalul numerelor de undă localizat între 1450 și 1250 cm^{-1} și sunt corespunzătoare legăturilor P=O, iar cele din intervalul numerelor de undă 1110-800 cm^{-1} corespund vibrațiilor caracteristice grupării P-O-C.

Figura 4.12 (b) prezintă spectrul FT-IR al celulozei funcționalizate cu TEABr. Din analiza acestui spectru este observată existența unei benzi late în intervalul

numerelor de undă 3500-3300 cm^{-1} , bandă caracteristică, atât suportului solid, cât și extractantului utilizat. În acest interval se regăsesc vibrațiile de întindere caracteristice legăturilor C-H alchil, C-H aromatic, N-H aminic și O-H. Benzile localizate la numerele de undă din intervalele 1480-1440 cm^{-1} și 1390-1365 cm^{-1} corespund vibrațiilor de rotație a legăturilor din grupările $-\text{CH}_2$ și $-\text{CH}_3$. Benzile localizate la numerele de undă 650, 660, 675 cm^{-1} sunt asociate legăturii sării cuaternare de amoniu cu ionul Br^- .

În Figura 4.12 (c) este prezentat spectrul FT-IR înregistrat în cazul celulozei funcționalizate cu tiouree. În intervalul numerelor de undă cuprins între 3500 -3000 cm^{-1} , se poate observa o bandă lată situată la numărul de undă 3277 cm^{-1} , corespunzător vibrației legăturilor O-H. Această bandă lată cuprinde și vibrația asimetrică a grupării $-\text{NH}_2$ din extractantul tiouree situată la numărul de undă 3395 cm^{-1} , cât și vibrația simetrică a grupării $-\text{NH}_2$ a tioureei situată la numărul de undă 3179 cm^{-1} . Banda situată la numărul de undă 2893 cm^{-1} este asociată cu vibrațiile legăturilor C-H specifice ciclurilor glicopiranozidice.

Banda intensă situată la numărul de undă 1627 cm^{-1} în spectrul FT-IR a celulozei funcționalizate se datorează vibrațiilor de alungire ale legăturilor din grupările $-\text{NH}_2$ și nu este o bandă asociată celulozei, deoarece în cazul celulozei pure se observă o bandă slabă localizată la numărul de undă 1427 cm^{-1} . Benzile intense observate la numărul de undă 1464 cm^{-1} sunt specifice vibrației legăturilor $\text{C}\equiv\text{N}$ cât și vibrațiilor de alungire ale legăturilor $\text{N}=\text{H}$, iar la numărul de undă 1395 cm^{-1} apar vibrații specifice legăturii $\text{C}=\text{S}$. Benzile observate la numerele de undă 1164 și 1100 cm^{-1} în spectrul celulozei funcționalizate apar și în spectrul celulozei pure la 1158 și 1104 cm^{-1} fiind asociate cu vibrațiile legăturilor celulozice C-O și O-C-O.

Din Figura 4.12 (d) în care este prezentat spectrul FT-IR obținut pentru celuloza funcționalizată cu TBAH2P se observă prezența benzilor specifice grupărilor din molecula celulozei și anume în intervalul numerelor de undă 3400-3200 cm^{-1} , unde apar benzi specifice legăturilor O-H [363]. De asemenea, se observă o bandă puternică, localizată în jurul numărului de undă 1678 cm^{-1} și o bandă specifică legăturii O-H din molecula de H_2O . Se mai observă prezența unor benzi duble localizate la numerele de undă 1720 și 1638 cm^{-1} , benzi specifice vibrațiilor de întindere ale legăturilor aromatice $\text{C}=\text{C}$, care sunt polarizate datorită prezenței atomilor de oxigen lângă unul dintre atomii de carbon [86], cât și datorită grupărilor carbonil puternic conjugate [86, 364]. În intervalul numerelor de undă 1550-500 cm^{-1} apar benzi caracteristice extractantului TBAH2P, cele mai intense fiind localizate la numerele de undă de 1550, 1000 și 550 cm^{-1} [238].

c) Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Celuloza este un material cu structură fibroasă microcristalină suprafață specifică de $\sim 79 \text{ m}^2/\text{g}$. Ariile suprafețelor specifice ale celulozei funcționalizate cu cei patru extractanți sunt prezentate în Tabelul 4.15.

Tabelul 4.15 Suprafețe specifice obținute prin analiza BET

Materialul	celuloza pudră	celuloza-Na- β -gli-P	celuloza-TEABr	celuloza-tiouree	celuloza-TBAH2P
Suprafața specifică (m^2/g)	79,4	0,659	1,165	0,744	0,702

În urma analizei BET a materialelor obținute prin funcționizarea celulozei cu Na- β -gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P a reieșit faptul ca acestea prezintă suprafață specifică mai mică decât a celulozei pudră, confirmând faptul că extractanții au funcționizat suprafața suportului celulozic, intrând în porii acesteia.

d) Determinarea potențialului de sarcină nulă (pZc)

Potențialul de sarcină nulă pZc a celulozei funcționizate cu Na- β -gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P, a fost determinat conform modului de lucru descris în paragraful 4.2.1. punctul d [304].

În Figura 4.13 se reprezintă dependența pH_f funcție de pH_i pentru cele patru materiale celulozice funcționizate.

Pentru orice valoare a pH-ului inițial (pH_i) în intervalul 4-10 toate materialele obținute au capacități de tamponare, iar valoarea pH-ului final pH_f este aproximativ aceeași și reprezintă valoarea pH-ului corespunzător potențialului de sarcină nulă, $pH_{pZc} \sim 8$.

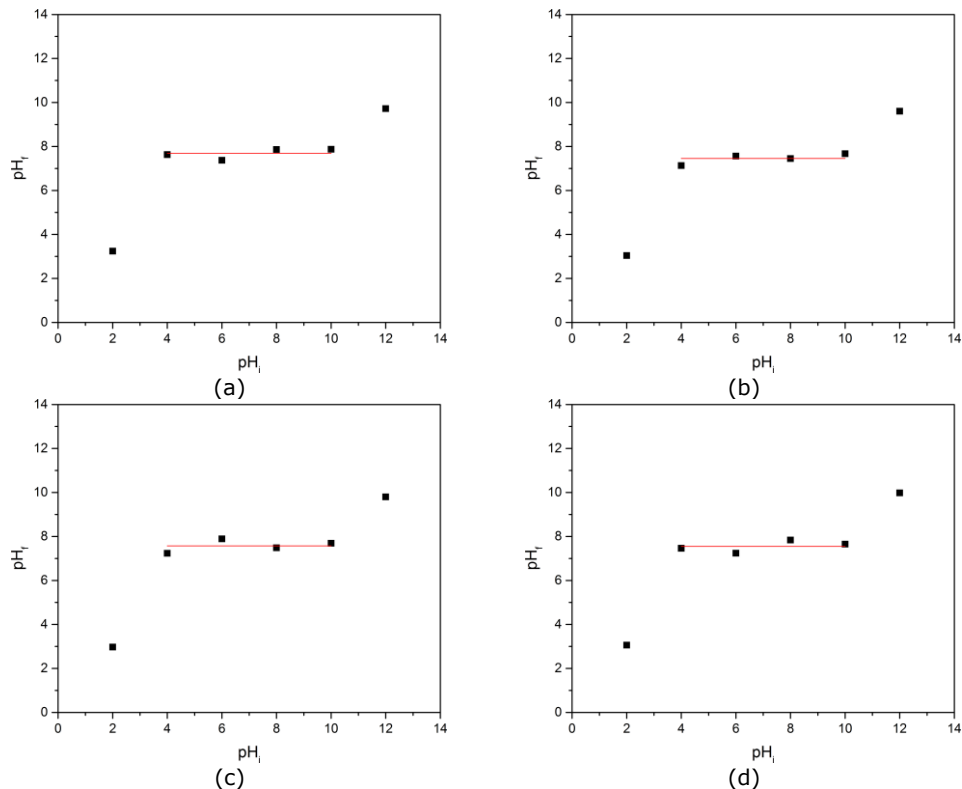


Figura 4.13 Dependența pH_f funcție de pH_i a celulozei funcționizate: celuloză-Na- β -gli-P (a), celuloză-TEABr (b), celuloză-tiouree (c), celuloză-TBAH2P (d)

4.3. Concluzii

În acest capitol a fost prezentat modul de obținere și respectiv caracterizarea materialelor cu proprietăți adsorbante avansate, care fac obiectul acestei teze de

doctorat și care să poată fi utilizate în mod eficient pentru recuperarea Lantanului, Europiului și Neodimului din soluții reziduale, și în general din soluții diluate.

Recuperarea acestor elemente este necesară datorită importanței deosebite pe care acestea o prezintă în domeniile tehnologiei de vârf, cum ar fi electronica și respectiv medicina.

Pentru aceste studii au fost obținute 12 materiale noi pornind de la suporturi anorganice (MgSiO_3) și suporturi organice polimerice comerciale (rășina polimerică de tipul Amberlite XAD7), dar și naturale (celuloza). Pentru a îmbunătăți performanțele adsorbitive ale suporturilor, în această teză s-au studiat 4 extractanți prietenoși cu mediul și relativ ieftini și anume fosfat β -glicil de sodiu ($\text{Na-}\beta\text{-gli-P}$), bromură de tetraetil-amoniu (TEABr), tiourea și di-hidrogen-fosfat de tetra-butil-amoniu (TBAH2P).

Materialele obținute au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de dispersie de raze X (EDX), spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR). De asemenea, a fost determinată suprafața specifică utilizând metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET) cât și stabilirea potențialului de sarcină nulă (pZc).

Urmărindu-se proprietățile morfologice și texturale ale matricilor polimerice anorganice sau organice funcționalizate, putem concluziona că îmbunătățirea capacității de adsorbție a materialelor studiate poate fi atribuită grupărilor pendante ale extractanților prezente pe suprafața suportului (N, P și S), întrucât aceste proprietăți nu se modifică semnificativ în urma procesului de funcționalizare.

Prin spectroscopie de difracție de raze X (EDX) se pune în evidență, calitativ, prezența atomilor corespunzători grupărilor pendante ale extractanților. Imaginile SEM, confirmă prezența acestor extractanți pe suprafața suportului inert, iar prin spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier, se evidențiază vibrațiile specifice legăturilor prezente în grupările pendante ale extractanților.

S-a determinat și suprafața specifică a materialelor din care s-a constatat că MgSiO_3 , având o structură cristalină își menține forma porilor, astfel încât extractantul pătrunde în porii acestuia micșorând suprafața specifică, dar nesemnificativ. Pentru rășina polimerică de tip Amberlite XAD7 și celuloza, comportarea este diferită întrucât cele două materiale nefuncționalizate au o suprafață specifică semnificativă, dar după funcționalizare aceasta scade semnificativ, ceea ce poate fi pusă pe seama faptului că în timpul procesului de funcționalizare grupările pendante ale extractanților au intrat în porii suportului.

Cunoașterea proprietăților acido-bazice au un rol important în utilizarea materialelor în procese de adsorbție ale ionilor metalici. Astfel, când sistemul H^+/OH^- determină apariția la interfața solid-lichid a unui potențial, acesta se poate exprima ca punct de sarcină electrică nulă, pZc , exprimat în termeni de pH, pH_{pZc} . Putem afirma că pH_{pZc} -ul materialului este acea valoare a pH-ului la care suprafața materialului prezintă sarcină electrică netă nulă.

Pentru orice valoare a pH-ului inițial localizată în intervalul 4-10 toate materialele obținute au capacități de tamponare, iar valoarea pH-ului final este aproximativ aceeași și reprezintă valoarea pH-ului corespunzător potențialului de sarcină nulă, $pH_{pZc} \sim 8$. Pentru această valoare a pH-ului, pe suprafața materialului funcționalizat se pot adsorbi, atât specii cationice, cât și specii anionice. Pentru valori ale pH-ului situate sub valoarea pH_{pZc} -ului suprafața materialului va fi încărcată pozitiv datorită protonilor H^+ adsorbiți, favorizând adsorbția speciilor anionice. Pentru valori ale pH-ului situate peste valoarea pH_{pZc} -ului suprafața materialului va fi încărcată negativ datorită ionilor hidroxil OH^- adsorbiți favorizând adsorbția speciilor cationice.

5. Aplicații ale materialelor modificate chimic prin funcționalizare în vederea recuperării REEs din soluții apoase

Mecanismul de recuperare a REEs prin adsorbție din soluții apoase, în general, și din soluții diluate, în special, depinde de natura materialului adsorbant utilizat. Pentru obținerea unor randamente ridicate de adsorbție este indicat ca materialele cu proprietăți adsorbante utilizate să prezinte o selectivitate ridicată, ținându-se cont de numărul relativ mare de elemente rare existente în natură, cât și de importanța recuperării acestora. Numărul relativ ridicat cât și diversitatea materialelor adsorbante existente pe plan mondial în momentul de față a generat entuziasm ca urmare a rezultatelor obținute. Dintre aceste materiale adsorbante, amintim: materiale biologice, oxizi, cărbune activ, deșeuri și subproduse industriale, rășini polimerice comerciale sau naturale etc.

Dacă, cel mai cunoscut material cu proprietăți adsorbante a fost cărbunele activ, studiile efectuate în decursul ultimilor ani s-au canalizat pe îmbunătățirea și chiar personalizarea materialelor cu proprietăți adsorbante, astfel încât acestea să fie disponibile, ieftine, prietenoase cu mediul, ușor de regenerat și în același timp să permită o recuperare cantitativă a elementelor adsorbite.

Adsorbția fiind o metodă de purificare avansată care prezintă o eficiență ridicată pentru îndepărtarea REEs, studiile experimentale efectuate au pus accent pe dezvoltarea de noi materiale cu proprietăți adsorbante avansate. Datorită acestui fapt materialele obținute și caracterizate li se vor studia proprietățile adsorbante, încercându-se stabilirea unui mecanism de adsorbție a REEs.

Din grupa lantanidelor, cele mai importante elemente din punct de vedere aplicativ sunt lantanul, europiul și neodimul. Cu toate că cele trei elemente nu prezintă o toxicitate severă asupra mediului înconjurător, datorită importanței lor în tehnologiile avansate, dar și în domeniul medical și nu în ultimul rând ca urmare a faptului că rezervele naturale sunt din ce în ce mai sărace în aceste elemente, este necesară recuperarea lor chiar și din soluții diluate.

Studiile de adsorbție au fost efectuate atât în regim static, cât și dinamic, stabilindu-se parametri caracteristici și anume: pH-ul, raportul solid:lichid, timpul de contact, temperatura, capacitatea de adsorbție, concentrația maximă de adsorbție, cât și comportarea materialelor la procese succesive de adsorbție-desorbție, stabilindu-se numărul de cicluri a materialelor obținute.

5.1. Parametri studiați în procesul de adsorbție. Modul de lucru

5.1.1. Regimul static

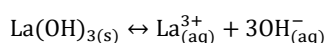
a) Influența pH-ului

Este cunoscut faptul că pH-ul este un parametru de control asociat procesului de adsorbție și poate fi influențat de forma ionică a metalelor, dar și de natura grupărilor funcționale existente pe suprafața materialului adsorbant. Datorită acestui deziderat, a fost stabilit pH-ul optim pentru fiecare dintre ionii metalici studiați

(Me(III) unde Me=La(III), Eu(III) și Nd(III)), în cazul fiecăruia dintre materialele obținute prin funcționalizarea celor trei suporturi cu cei patru extractanți.

Este cunoscut faptul că pH-ul la care începe procesul de precipitare depinde foarte mult de concentrația inițială a metalului, motiv pentru care în cazul de față s-a lucrat cu o concentrație de 50 mg/L Me(III).

În prima etapă a fost stabilită valoarea pH-ului de precipitare pentru cele trei metale studiate, plecând de la valoarea constantei de solubilitate a fiecărui ion metalic studiat. Din punctul de vedere al recuperării ionilor de La(III) este foarte important să se cunoască valoarea pH-ului la care începe precipitarea $\text{La}(\text{OH})_3$. Din acest motiv, pentru a stabili valoarea maximă a pH-ului până la care se poate efectua adsorbția s-a calculat pH-ul la care începe precipitarea lantanului sub formă de $\text{La}(\text{OH})_3$.



Constanta de echilibru este prezentată în ecuația:

$$K_s = [\text{La}^{3+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^3$$

unde: $[\text{La}^{3+}]$ și $[\text{OH}^{-}]$ sunt concentrațiile de echilibru a La^{3+} și OH^{-} .

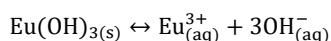
Se calculează concentrația ionilor OH^{-} și apoi valoarea pH-ului pentru începutul precipitării cunoscând valoarea constantei de solubilitate $K_s = 2,0 \cdot 10^{-21}$ mol/L [365] dar și concentrația inițială a La^{3+} (50 mg La^{3+} /L = $3,59 \cdot 10^{-4}$ mol/L).

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{La}^{3+}]}} = 1,77 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \rightarrow \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^{-}] = 5,8 \rightarrow$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,8 = 8,2$$

După cum se poate observa din calculul efectuat, valoarea pH-ului la care începe procesul de precipitare al $\text{La}(\text{OH})_3$ este aproximativ 8, deci ionii La^{3+} pot să fie recuperați prin adsorbție din soluții cu valoare a pH-ului mai mică decât 8.

Similar a fost determinată valoarea pH-ului corespunzătoare începerii procesului de precipitare a $\text{Eu}(\text{OH})_3$, ținând cont de faptul că $\text{Eu}(\text{OH})_3$ este insolubil și disociază conform echilibrului:



Constanta de echilibru este prezentată în ecuația:

$$K_s = [\text{Eu}^{3+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^3$$

unde: $[\text{Eu}^{3+}]$ și $[\text{OH}^{-}]$ sunt concentrațiile de echilibru a Eu^{3+} și OH^{-} .

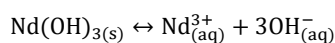
Din literatura de specialitate se cunoaște valoarea constantei de solubilitate, $K_s = 3,93 \cdot 10^{-27}$ mol/L [366], știind că valoarea concentrației Eu^{3+} este 50 mg Eu^{3+} /L = $3,29 \cdot 10^{-4}$ mol/L, se poate calcula concentrația ionilor de OH^{-} :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Eu}^{3+}]}} = 2,29 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \rightarrow \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 7,6 \rightarrow$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 7,6 = 6,3$$

Astfel pH-ul de început al procesului de precipitare a $\text{Eu}(\text{OH})_3$ are valoarea 6, deci ionii de europiu pot să fie eliminați din soluții apoase prin procese de adsorbție, dacă pH-ul nu depășește valoarea 6.

Ca și în cazul celorlalți ioni metalici și în cazul neodimului, este important să se cunoască valoarea pH-ului la care începe procesul de precipitare a $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Acești hidroxizi sunt insolubili și disociază în conformitate cu echilibrul [367]:



Formarea de complecși solubili are ca efect o creștere a solubilității $\text{Nd}(\text{OH})_3$, echilibrul deplasându-se spre dreapta, prin urmare, trebuie calculat pH-ul pentru începutul precipitării, luându-se în considerare acest lucru.

Constanta de echilibru (produsul de solubilitate) este dat de relația:

$$K_s = [\text{Nd}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

unde: $[\text{Nd}^{3+}]$ și $[\text{OH}^-]$ sunt concentrațiile de echilibru a $\text{Nd}(\text{III})$ și a ionilor de OH^- .

Se calculează concentrația ionilor de OH^- și apoi valoarea pH-ului pentru începutul precipitării cunoscând valoarea constantei de solubilitate $K_s = 3,1 \cdot 10^{-22} \text{ mol/L}$ [368] și concentrația inițială a ionilor de neodim ($50 \text{ mg Nd}^{3+}/\text{L} = 3,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$).

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Nd}^{3+}]}} = 9,64 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \rightarrow \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 6,01 \rightarrow$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 6,01 = 7,99$$

pH-ul la care începe procesul de precipitare a $\text{Nd}(\text{OH})_3$ are valoarea 8, deci este necesar ca în studiile ulterioare să nu se depășească această valoare.

Ținând cont de valorile pH-ului la care începe procesul de precipitare al hidroxizilor metalici, am decis ca studiile următoare să fie efectuate în intervalul de pH cuprins între 2 și 8. Valorile pH-ului au fost reglate cu ajutorul soluțiilor de NaOH 0,05-2N și de HNO_3 0,05-2N. Soluția de Me (III) de concentrație 50 mg/L s-a obținut prin diluție cu apă distilată dintr-o soluție stoc de concentrație 1 g/L. Pentru fiecare probă s-a cântărit cu precizie o cantitate de 0,1 g material funcționalizat, peste care s-au adăugat 25 mL soluție cu pH-ul dorit. Probele obținute s-au agitat într-o baie de apă cu termostatare și agitare timp de o oră. Probele au fost filtrate, iar concentrația reziduală a ionilor metalici din filtrat a fost analizată prin spectrometrie de masă cuplată cu plasmă inductiv, utilizând un spectrometru de masă Brucker Aurora M90.

b) Influența raportului solid:lichid

Un alt parametru studiat a fost reprezentarea de influența raportului solid:lichid asupra capacității de adsorbție a materialelor. Pentru aceasta s-au cântărit cantități

diferite de material solid (0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 g), care a fost pus în contact cu 25 mL soluție de Me(III) de concentrație 10 mg/L. Probele au fost ținute în contact timp de 60 minute într-o baie de apă cu termostatare și agitare, la temperatura de 298K, rotație 200 rot/min. Probele au fost apoi filtrate și concentrația reziduală a ionilor metalici a fost analizată prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, ICP-MS.

c) Influența temperaturii și a timpului de contact

Pentru a studia influența timpului de contact, dar și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor funcționalizate s-au cântărit cu precizie 0,1 g material peste care s-a adăugat 25 mL soluție de metal Me(III) de concentrație 50 mg/L. Materialele cu proprietăți adsorbante utilizate sunt menținute în contact cu soluțiile conținând ionii metalici, pentru perioade diferite de timp (15, 30, 45 și 60 de minute), dar și la temperaturii diferite (298K, 308K și 318K), într-o baie de apă cu termostatare și agitare, la o viteză de rotație de 200 rot/min. Probele au fost filtrate, iar în filtrat s-a analizat concentrația reziduală, utilizând spectrometria de masă cuplată inductiv cu plasmă, ICP-MS.

d) Influența concentrației inițiale

Concentrațiile utilizate diferă de la un material la altul și vor fi prezentate tabelar pentru fiecare caz în parte, în capitolele următoare.

5.1.2. Regimul dinamic

Studiile în regim static, sunt ușor de realizat în laborator, dar sunt mai greu de transpus la scară pilot, cu atât mai mult la nivel industrial. Avantajele adsorbției în regim dinamic sunt: ușurința în exploatare, randamente crescute, regenerarea materialului mult mai ușor etc.

Din acest motiv, s-au efectuat și studii în regim dinamic pentru a stabili eficiența materialului în procese succesive de adsorbție-desorbție, stabilindu-se numărul maxim de cicluri de adsorbție/desorbție pentru fiecare material, în parte, dar și înălțimea stratului de material.

Pentru aceste studii s-a utilizat o coloană de sticlă cu frită, cu diametrul de 2 cm și înălțimea de 6 cm, care a fost încărcată cu 10 g material, peste care s-au trecut cantități cunoscute de soluție de Me(III) de o anumită concentrație și cu un debit constant de curgere de 0,1 L/h cu ajutorul unei pompe peristaltice (Heidolph Pumpdrive 5206).

Pentru a se studia efectul înălțimii stratului de material au fost utilizate straturi de material adsorbante cu înălțimi diferite după cum urmează: 1 cm (1 g material); 2,4 cm (3 g material), respectiv 4,4 cm (5 g material), în timp ce debitul lichidului a fost pătrat constant (0,1 L/h).

S-au prelevat secvențe de probe de câte 10 mL în care s-a analizat concentrația reziduală a Me(III), utilizând spectrometrie de masă cuplată cu inductiv plasmă, ICP-MS.

Pe baza datelor experimentale obținute a fost stabilită dependența dintre capacitatea de adsorbție și secvența de volum prelevată, de înălțimea stratului de material studiat din coloană, dar și de volumul maxim de soluție care poate fi trecut prin coloană, până în momentul străpunerii.

Totodată s-au efectuat mai multe cicluri de adsorbție-desorbție până la epuizarea materialului, stabilindu-se astfel numărul maxim de cicluri adsorbție-desorbție. Desorbțiile s-au efectuat cu soluție de acid clorhidric de concentrație de 10 mg/L.

5.2. Aplicații ale silicatului de magneziu modificat chimic prin funcționalizare în vederea recuperării REEs (La^{3+} , Eu^{3+} și Nd^{3+}) din soluții apoase

5.2.1. Influența pH-ului asupra procesului de adsorbție

Numeroasele cercetări experimentale întreprinse au demonstrat faptul că pH-ul soluției joacă un rol important în procesul de adsorbție al ionilor metalici [96, 152], motiv pentru care este necesară determinarea efectului acestuia asupra procesului de recuperare prin adsorbție a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat cu cei patru extractanți.

Deoarece a fost demonstrat faptul că REEs precipită sub formă de hidroxizi atunci când pH-ul soluției este mai mare de 6, am studiat modul în care pH-ul soluției inițiale de ion metalic influențează capacitatea de adsorbție la temperatură ambiantă, în intervalul de pH cuprins între 2 și 6. A fost studiată influența pH-ului asupra capacității de adsorbție pentru MgSiO_3 obținut prin funcționalizare utilizând metoda de funcționalizare prin evaporarea solventului sub vid. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în Figura 5.1

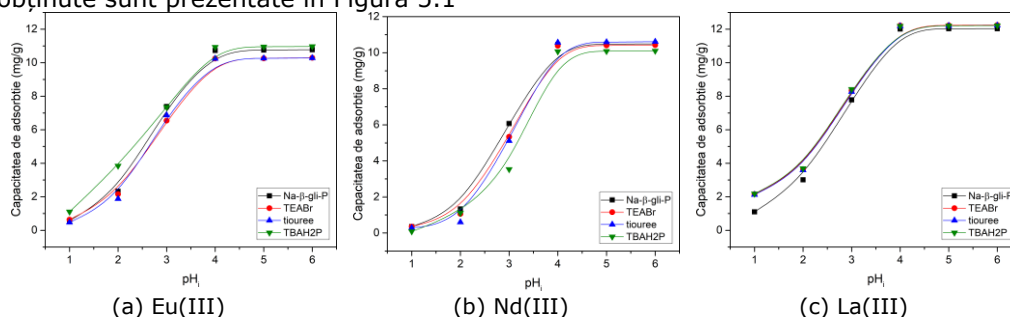


Figura 5.1 Influența pH-ului soluției cu ioni metalici asupra capacității de adsorbție a materialelor obținute prin modificarea chimică a MgSiO_3 cu diferiți extractanți: (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)

Valoarea pH-ului depinde nu doar de natura materialului adsorbant, cât și de comportarea chimică a REEs în mediul apos [96, 153, 154]. Concentrația ionilor H^+ adsorbiți pe suprafața materialului adsorbant, scade odată cu creșterea forțelor de atracție pozitive dintre ionii Me(III) , încărcăți pozitiv și spațiile libere de la suprafața materialului încărcat negativ, rezultând o creștere a capacității de adsorbție. La valori scăzute ale pH-ului apare o competitivitate puternică între ionii H^+ și ionii Me(III) [369, 370].

Datele experimentale obținute ne-au condus la concluzia că materialele cu proprietăți adsorbante studiate au o comportare asemănătoare. Astfel, se observă că odată cu creșterea valorii pH-ului în intervalul 2-6, capacitatea de adsorbție a acestor materiale crește, atingând valori maxime în intervalul de pH 4-6. Nu s-au efectuat studii la valori ale pH-ului mai mari de 6, deoarece în acest caz cele trei elemente studiate precipită sub formă de hidroxizi la valori mai mari ale pH-ului.

Din acest motiv, **studiile ulterioare au fost efectuate la valori ale pH~6.**

5.2.2. Adsorbția în regim static a REEs pe $MgSiO_3$ modificat chimic prin funcționalizare

5.2.2.1. Adsorbția REEs pe $MgSiO_3$ funcționalizat prin metoda uscată

a) Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție

Un alt parametru foarte important în procesul de adsorbție a REEs pe $MgSiO_3$ funcționalizat prin metoda uscată, este reprezentat de raportul dintre cantitatea de suport solid (material) și volumul soluției conținând ioni metalici utilizată în timpul desfășurării experimentelor de adsorbție. Prin variația acestui raport se stabilește cantitatea optimă de material, necesară desfășurării procesului de adsorbție a ionilor metalici cu randamente maxime. Acest deziderat s-a realizat prin determinarea capacității de adsorbție a materialului, la $pH=6$, utilizând cu o concentrație inițială a REEs de 50 mg/L, timp de contact de 60 minute și temperatura de 25°C [226].

Datele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Influența raportului suport S:L asupra capacității de adsorbție a silicatulului de magneziu modificat chimic prin funcționalizare, prin metoda uscată

Materialul	Capacitatea de adsorbție a REEs (mg/g)				
	Raport S:L	0,05:25	0,1:25	0,15:25	0,2:25
	Ionul metalic				
$MgSiO_3$ - Na- β -gli-P	Eu(III)	5,70	11,03	11,05	11,07
	Nd(III)	5,23	10,40	10,41	10,43
	La(III)	5,87	11,43	11,45	11,47
$MgSiO_3$ - TEABr	Eu(III)	5,31	10,19	10,22	10,24
	Nd(III)	5,42	10,34	10,36	10,37
	La(III)	6,34	12,46	12,47	12,48
$MgSiO_3$ - tiouree	Eu(III)	5,32	10,23	10,25	10,27
	Nd(III)	5,27	10,47	10,49	10,50
	La(III)	5,23	10,48	10,50	10,53
$MgSiO_3$ - TBAH2P	Eu(III)	5,32	10,54	10,57	10,59
	Nd(III)	5,36	10,42	10,45	10,47
	La(III)	7,82	15,66	15,67	15,69

Din datele prezentate în Tabelul 5.1, reiese faptul că odată cu creșterea raportului S:L crește capacitatea de adsorbție. Pe baza datelor prezentate s-a observat că atunci când raportul S:L este mai mare de 0,1:25, creșterea capacității de adsorbție este nesemnificativă. Prin urmare, ținând cont de această observație am

hotărât ca raportul la care s-au efectuat studiile experimentale ulterioare să fie, **S:L=0,1:25**.

b) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție. Studii cinetice și termodinamice

- Influența timpului de contact și a temperaturii

Capacitatea de adsorbție a REEs pe $MgSiO_3$ funcționalizat depinde de timpul de contact cât și de temperatura la care se desfășoară procesul. Totodată, pentru a stabili cinetica procesului de adsorbție, dar și pentru a determina parametrii cinetici asociați, s-a urmărit influența timpului de contact dintre $MgSiO_3$ funcționalizat și soluțiile de REEs la diferite valori ale temperaturii [226].

Datele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 5.2 și respectiv în Figurile 5.2-5.5.

Tabelul 5.2. Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a silicatului de magneziu funcționalizat prin metoda uscată

Materialul	Timp de contact (min)	298K		308K		318K	
		C_{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C_{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C_{rez} (mg/L)	q (mg/g)
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	30,64	4,81	30,55	4,85	29,9	5,01
	30	26,57	5,82	25,29	6,13	24,97	6,24
	45	22,74	6,79	22,12	6,94	21,37	7,12
	60	18,63	7,80	18,32	7,87	18,01	7,94
	90	18,51	7,84	18,12	7,91	17,89	7,98
	120	18,40	7,88	18,08	7,94	17,78	8,01
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	32,45	4,36	31,97	4,49	30,06	4,96
	30	25,64	6,05	25,42	6,11	25,21	6,15
	45	23,25	6,67	20,55	7,33	20,38	7,36
	60	18,35	7,87	18,02	7,94	17,85	8,01
	90	18,21	7,92	17,91	7,99	17,72	8,03
	120	18,04	7,96	17,83	8,00	17,65	8,06
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	30,63	4,83	30,25	4,92	30,03	4,98
	30	23,63	6,57	23,33	6,63	23,04	6,71
	45	18,73	7,76	18,55	7,83	18,4	7,87
60	17,43	8,08	17,25	8,13	17,15	8,16	
90	17,26	8,11	17,1	8,18	17,01	8,21	
120	17,12	8,16	16,95	8,22	16,8	8,24	
MgSiO ₃ -TEA-Br	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	33,83	4,03	33,37	4,13	33,09	4,21

	30	28,12	5,45	27,75	5,54	27,34	5,63		
	45	24,54	6,35	24,12	6,43	24,01	6,47		
	60	21,95	7,01	21,65	7,07	21,44	7,13		
	90	21,63	7,08	21,43	7,13	21,23	7,16		
	120	21,44	7,11	21,29	7,15	21,15	7,19		
	Nd(III)								
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
	15	32,64	4,31	32,3	4,39	32,15	4,44		
	30	27,42	5,63	27,27	5,65	27,1	5,71		
	45	22,64	6,81	22,47	6,84	22,33	6,87		
	60	20,53	7,32	20,33	7,39	20,12	7,43		
	90	20,34	7,38	20,14	7,43	20,01	7,47		
	120	20,12	7,44	20,01	7,48	19,9	7,48		
	La(III)								
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
	15	29,73	5,04	29,65	5,05	29,51	5,10		
	30	22,43	6,84	22,3	6,88	22,19	6,92		
	45	18,65	7,79	18,59	7,83	18,41	7,85		
	60	15,85	8,52	15,6	8,57	15,51	8,60		
	90	15,6	8,57	15,4	8,61	15,29	8,63		
	120	15,45	8,60	15,27	8,63	15,1	8,68		
	MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)							
		0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00	
		15	31,75	4,54	31,62	4,57	31,54	4,60	
30		26,63	5,82	26,5	5,85	26,33	5,88		
45		22,34	6,89	22,23	6,92	22,08	6,95		
60		19,59	7,57	19,45	7,60	19,31	7,63		
90		19,2	7,65	19,09	7,70	18,9	7,74		
120		19,1	7,68	18,91	7,73	18,74	7,76		
Nd(III)									
0		50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
15		32,74	4,29	32,6	4,33	32,44	4,37		
30		25,36	6,11	25,2	6,18	25	6,21		
45		20,64	7,31	20,42	7,35	20,12	7,43		
60		17,9	8,00	17,72	8,05	17,63	8,08		
90		16,71	8,31	16,58	8,34	16,34	8,38		
120		16,6	8,33	16,4	8,37	16,22	8,40		
La(III)									
0		50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
15		31,64	4,58	31,34	4,63	31,23	4,66		
30		25,18	6,18	25,07	6,20	24,90	6,23		
45		20,35	7,38	20,21	7,42	20,13	7,45		
60		18,54	7,85	18,42	7,87	18,30	7,89		
90		18,43	7,87	18,26	7,90	18,13	7,94		
120		18,32	7,89	18,12	7,95	17,95	7,97		
MgSiO ₃ - TBAH2 P	Eu(III)								
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
	15	32,53	4,35	32,28	4,41	32,18	4,42		
	30	23,53	6,59	23,4	6,62	23,28	6,65		

45	20,74	7,28	20,61	7,30	20,55	7,33
60	17,54	8,07	17,4	8,11	17,3	8,15
90	17,37	8,10	17,24	8,14	17,18	8,17
120	17,16	8,14	17,05	8,20	16,95	8,21
Nd(III)						
0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
15	32,74	4,30	32,43	4,36	32,34	4,39
30	24,84	6,28	24,7	6,29	24,5	6,32
45	20,23	7,41	19,95	7,45	19,86	7,51
60	18,63	7,80	18,47	7,85	18,29	7,88
90	18,40	7,85	18,3	7,90	18,11	7,93
120	18,22	7,89	18,01	7,96	17,8	8,00
La(III)						
0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
15	32,74	4,30	32,68	4,32	32,46	4,38
30	27,36	5,62	27,20	5,68	27,09	5,71
45	24,90	6,24	24,72	6,28	24,67	6,31
60	21,36	7,10	21,23	7,14	21,12	7,18
90	21,24	7,15	21,10	7,19	21,01	7,21
120	21,10	7,17	20,98	7,21	20,86	7,26

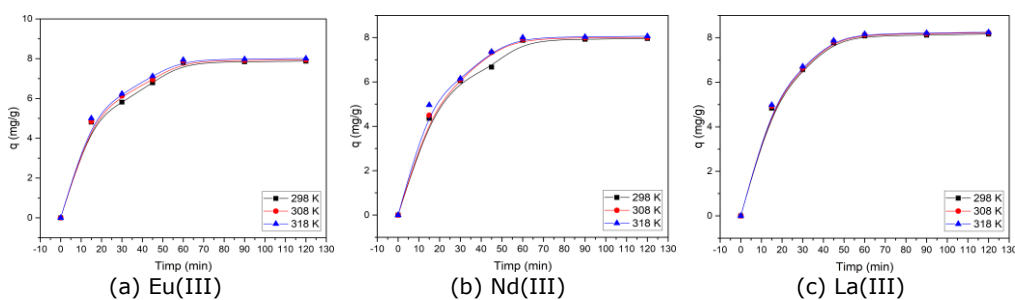


Figura 5.2 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-Na-β-gli-P

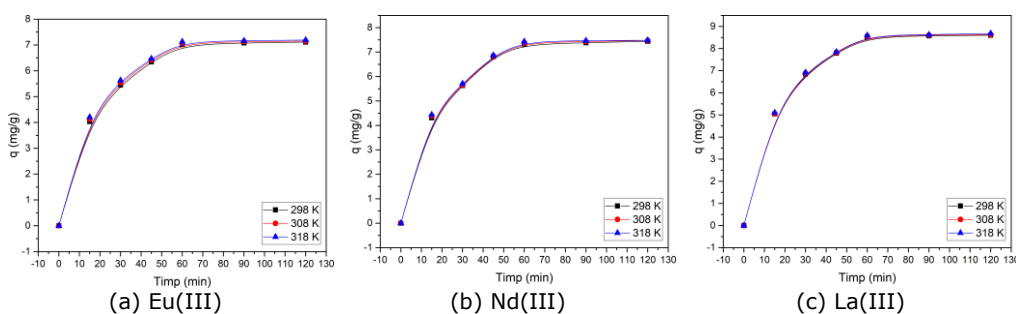


Figura 5.3 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TEABr

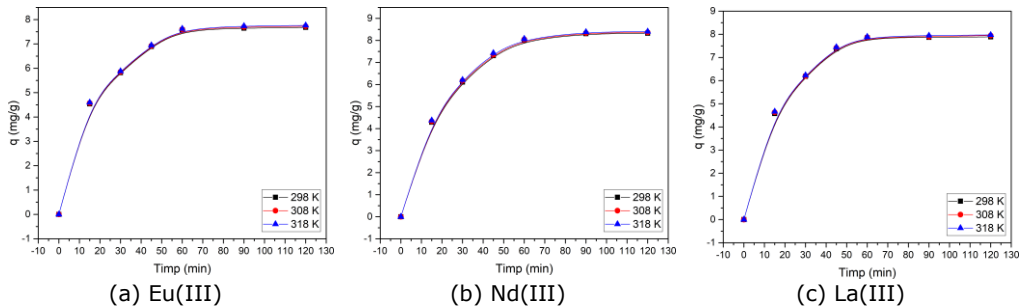


Figura 5.4 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-tiouree

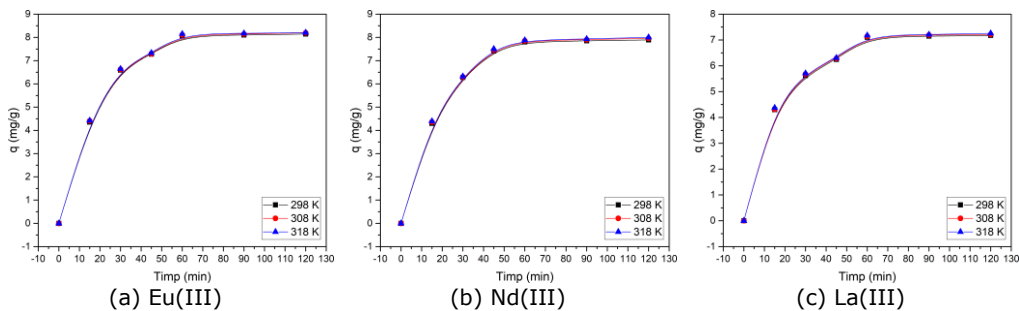


Figura 5.5 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TBAH₂P [226]

Analizând datele prezentate în Figurile 5.2 -5.5 se observă că o dată cu creșterea timpului de contact se produce o creștere a capacității de adsorbție a materialelor până la atingerea unei valori constante a capacității de adsorbție. De asemenea, se observă o comportare asemănătoare în cazul în care crește temperatura în intervalul 298K-318K, când are loc o creștere a capacității de adsorbție a materialului. După cum se poate observa din datele prezentate în Tabelul 5.2, după aproximativ 45 de minute valoarea capacității de adsorbție rămâne relativ constantă pentru toate metalele studiate, fiind cuprinsă între 7 și 8 mg Me(III)/g.

Astfel, pentru **recuperarea La(III)** cea mai mare capacitate de adsorbție o are MgSiO₃-TEABr și anume **8,5 mg La(III)/g**, iar cea mai mică capacitate de adsorbție o prezintă silicatul de magneziu-TBAH₂P și anume 7 mg La(III)/g.

În cazul **recuperării Eu(III)**, capacitatea de adsorbție cea mai mare o prezintă MgSiO₃-TBAH₂P și anume **8,0 mg Eu(III)/g**, iar cea mai mică capacitate de adsorbție silicat de magneziu-TEABr și anume 7,0 mg Eu(III)/g.

În cazul **recuperării Nd(III)**, MgSiO₃-tiouree prezintă capacitatea de adsorbție cea mai mare și anume **8,0 mg Nd(III)/g** și MgSiO₃-TEABr prezintă capacitatea de adsorbție cea mai mică, 7,3 mg Nd(III)/g.

Pe baza rezultatelor obținute, în studiile ulterioare se va utiliza **timpul de contact de 60 minute și temperatura de 298 K**.

- Studii cinetice

Pentru a analiza cinetica procesului de adsorbție a REEs, dar și pentru o mai bună înțelegere a mecanismului cinetic care guvernează procesele de adsorbție ale REEs pe diferite tipuri de materiale adsorbante folosite, datele experimentale obținute au fost modelate, utilizând două modele cinetice diferite și anume: modelul cinetic de pseudo-ordin 1 (Modelul Lagergren) și respectiv modelul cinetic de pseudo-ordin 2 (Modelul Ho-McKay).

Modelarea matematică a datelor experimentale prezentate în Tabelul 5.2 a permis obținerea formelor liniarizate ale modelului cinetic de pseudo-ordin 1. Astfel, formele liniarizate, reprezentate în Figurile 5.6 -5.9, se obțin prin reprezentarea grafică a dependenței $\ln(q_e - q_t)$ funcție de timp, pentru datele experimentale obținute la cele trei temperaturi de lucru (298, 308 și 318 K) [226].

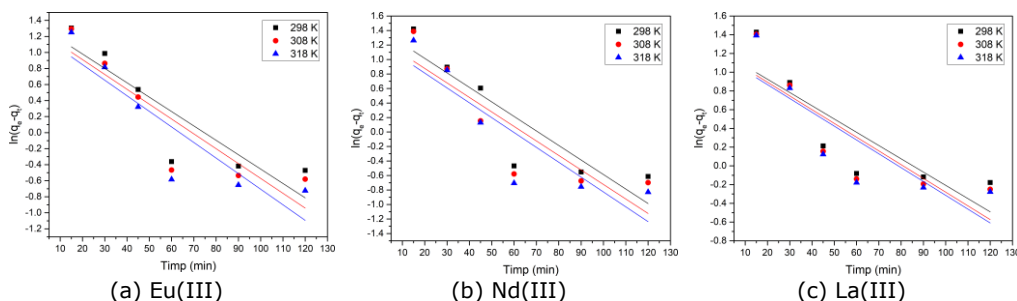


Figura 5.6 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe $\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$ la diferite temperaturi

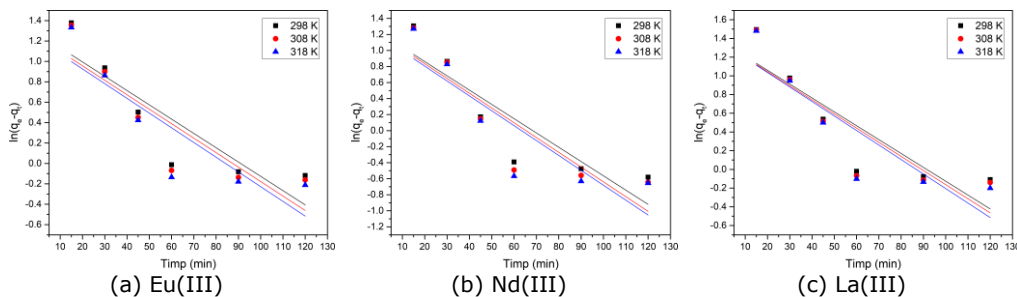


Figura 5.7 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe $\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$ la diferite temperaturi

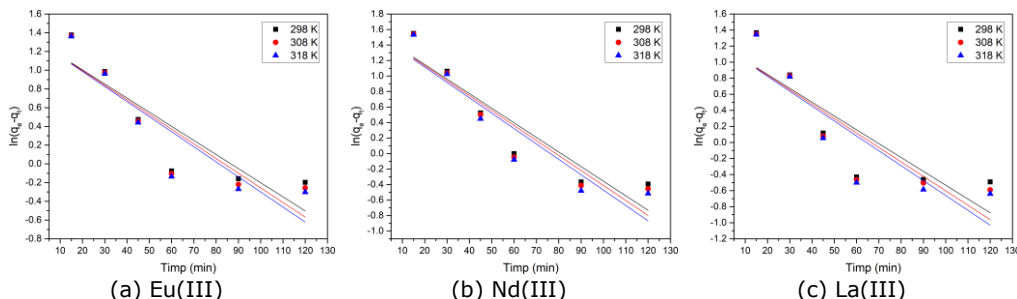


Figura 5.8 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe $\text{MgSiO}_3\text{-tiourea}$ la diferite temperaturi

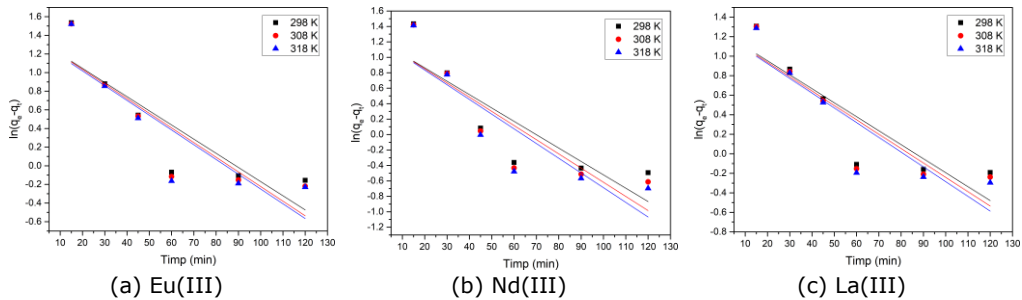


Figura 5.9 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe MgSiO₃-TBAH2P la diferite temperaturi [226]

Din formele liniarizate ale modelului cinetic de pseudo-ordin 1 prezentate grafic pentru materialele obținute prin funcționalizarea silicaturii de magneziu cu cei patru extractanți au fost determinați parametrii cinetici asociați procesului de adsorbție a celor trei ioni metalici, care sunt prezentați în Tabelul 5.3 [226].

Tabelul 5.3. Parametrii cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	q _{e,exp} (mg/g)	k ₁ (1/min)	q _{e,calc} (mg/g)	R ²
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)	298	7,88	0,0179	3,82	0,7998
		308	7,94	0,0185	3,60	0,7987
		318	8,01	0,0194	3,44	0,8031
	Nd(III)	298	7,96	0,0200	4,12	0,8057
		308	8,00	0,0200	3,58	0,7748
		318	8,06	0,0205	3,40	0,7848
	La(III)	298	8,16	0,0142	3,35	0,7121
		308	8,22	0,0147	3,28	0,7168
		318	8,24	0,0148	3,20	0,7113
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	298	7,11	0,0140	3,58	0,7829
		308	7,15	0,0142	3,46	0,7748
		318	7,19	0,0144	3,37	0,7703
	Nd(III)	298	7,44	0,0178	3,38	0,7932
		308	7,48	0,0186	3,33	0,7857
		318	7,48	0,0186	3,24	0,7666
	La(III)	298	8,60	0,0148	3,88	0,7695
		308	8,63	0,0151	3,85	0,7631
		318	8,68	0,0155	3,84	0,7747
MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)	298	7,68	0,0151	3,69	0,7900
		308	7,72	0,0156	3,70	0,8012
		318	7,76	0,0161	3,70	0,8064
	Nd(III)	298	8,33	0,0188	4,60	0,8603
		308	8,37	0,0193	4,57	0,8639
		318	8,40	0,0198	4,54	0,8651
	La(III)	298	7,89	0,0172	3,29	0,7375

MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)	308	7,95	0,0180	3,31	0,7581
		318	7,97	0,0185	3,30	0,7637
		298	8,14	0,0152	3,85	0,7617
		308	8,20	0,0157	3,85	0,7708
		318	8,21	0,0158	3,80	0,7576
		298	7,89	0,0173	3,35	0,7419
	Nd(III)	308	7,96	0,0184	3,38	0,7610
		318	8,00	0,0190	3,37	0,7696
		298	7,17	0,0143	3,45	0,7898
	La(III)	308	7,21	0,0147	3,42	0,7891
		318	7,26	0,0151	3,41	0,7963

Analizând parametrii cinetici asociați modelului cinetic de pseudo-ordin 1, prezentați în Tabelul 5.3 și mai exact coeficientul de regresie, care prezintă valori îndepărtate de valoarea 1, fiind cuprinse între 0,70 și 0,87 se poate afirma că acest model nu descrie cu exactitate procesul de adsorbție a REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda uscată. Simultan, pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 1 au fost evaluate și capacitățile de adsorbție calculate, ($q_{e,calc}$) ale căror valori diferă foarte mult de valorile capacităților de adsorbție obținute experimental ($q_{e,exp}$).

Ulterior am modelat datele experimentale obținute, utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru a stabili dacă acest model descrie mai bine procesul de adsorbție al REEs pe MgSiO₃ funcționalizat cu cei patru extractanți. Formele liniarizate ale modelului cinetic de pseudo-ordin 2 reprezentate grafic în Figurile 5.10 -5.13 se obțin prin reprezentarea grafică a dependenței t/q_t funcție de timp, pentru toate materialele studiate la cele trei temperaturi de lucru. Din dependențele liniare, astfel obținute, au fost evaluați parametrii cinetici asociați modelului cinetic de pseudo-ordin 2 prezentați în Tabelul 5.4.

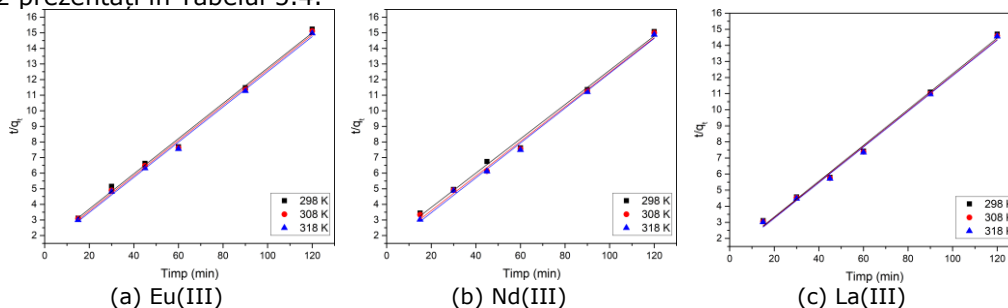


Figura 5.10 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe MgSiO₃-Na-β-gli-P

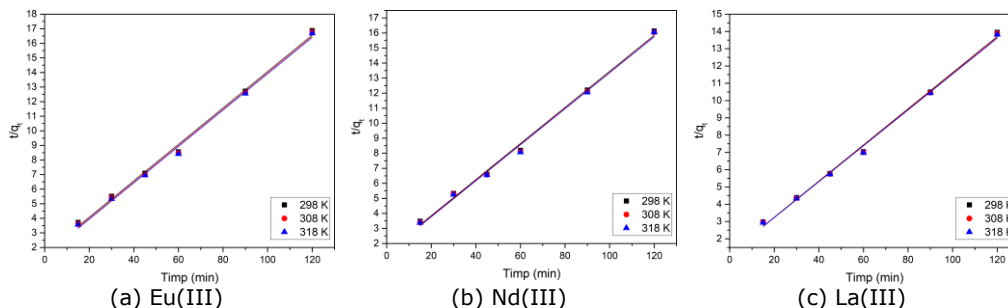


Figura 5.11 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe MgSiO₃-TEABr

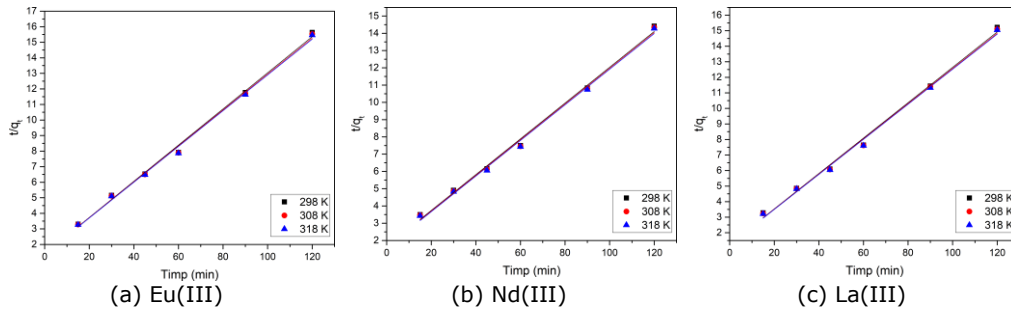


Figura 5.12 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe MgSiO₃-tiouree

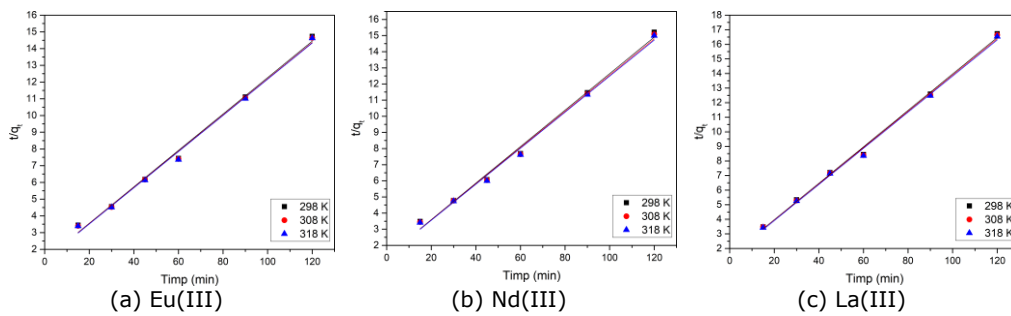


Figura 5.13 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe MgSiO₃-TBAH2P [226]

Tabelul 5.4 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru MgSiO₃ funcționalizat prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	q _{e,exp} (mg/g)	k ₂ (g/mg·min)	q _{e,calc} (mg/g)	R ²
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)	298	7,88	54,43	8,86	0,9952
		308	7,94	59,55	8,85	0,9965
		318	8,01	64,35	8,87	0,9970
	Nd(III)	298	7,96	51,50	9,10	0,8057
		308	8,00	58,82	9,02	0,7748
		318	8,06	65,27	8,94	0,7848
	La(III)	298	8,16	72,99	8,98	0,9957
		308	8,22	76,04	9,03	0,9960
		318	8,24	78,66	9,03	0,9961
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	298	7,11	40,47	8,01	0,9959
		308	7,15	42,78	8,01	0,9961
		318	7,19	44,71	8,03	0,9963
	Nd(III)	298	7,44	47,71	8,33	0,9957
		308	7,48	49,25	8,36	0,9956
		318	7,48	50,77	8,35	0,9954
	La(III)	298	8,60	78,68	9,57	0,9965
		308	8,63	79,89	9,60	0,9963
		318	8,68	80,93	9,63	0,9967

MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)	298	7,68	52,50	8,60	0,9962
		308	7,73	53,28	8,66	0,9964
		318	7,76	53,96	8,70	0,9964
	Nd(III)	298	8,33	55,82	9,64	0,9952
		308	8,37	57,14	9,67	0,9954
		318	8,40	58,58	9,70	0,9954
	La(III)	298	7,89	61,43	8,78	0,9950
		308	7,95	62,42	8,83	0,9955
		318	7,97	63,41	8,87	0,9955
MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)	298	8,14	61,25	9,18	0,9943
		308	8,20	62,36	9,23	0,9947
		318	8,21	63,42	9,24	0,9943
	Nd(III)	298	7,89	58,73	8,84	0,9937
		308	7,96	59,79	8,91	0,9942
		318	8,00	60,79	8,95	0,9943
	La(III)	298	7,17	43,64	8,00	0,9967
		308	7,21	44,57	8,04	0,9967
		318	7,26	45,50	8,07	0,9969

Analizând parametrii cinetici prezenți în tabelul anterior, și mai exact valorile coeficientului de regresie, R^2 , care sunt foarte apropiate de valoarea unitară, se poate afirma că modelul cinetic de pseudo-ordin 2 descrie foarte bine procesele de adsorbție ale REEs studiate. De asemenea, în sprijinul acestei afirmații vine și faptul că valorile obținute pentru capacitatea de adsorbție calculată ($q_{e,calc}$) sunt foarte apropiate de valorile capacității de adsorbție obținute experimental ($q_{e,exp}$). Acest lucru se bazează pe ipoteza că în procesul de recuperare a REEs pe MgSiO₃ funcționalizat, etapa determinantă este un proces fizic și are loc prin formare de legături fizice între aceștia și substrat [165, 371].

Deasemenea, după cum se știe, energia de activare reprezintă valoarea minimă a energiei cinetice pe care reactanții trebuie să o posede pentru a putea forma produșii de reacție.

În vederea evaluării valorii energiei de activare asociată proceselor de adsorbție studiate au fost reprezentate grafic dependențele $\ln k_2$ funcție de $1/T$ (prezentate grafic în Figurile 5.14-5.17), pe baza cărora s-a calculat energia de activare. Acest lucru este posibil prin înlocuirea valorii constantei de viteză (k_2) obținută pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 2 în ecuația lui Arrhenius.

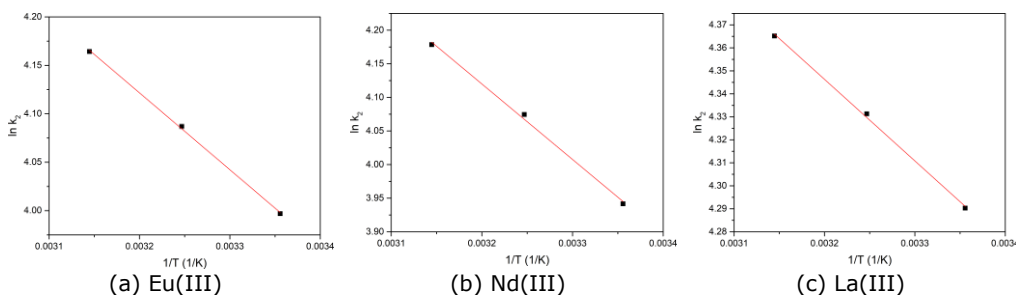


Figura 5.14 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe MgSiO₃-Na-β-gli-P

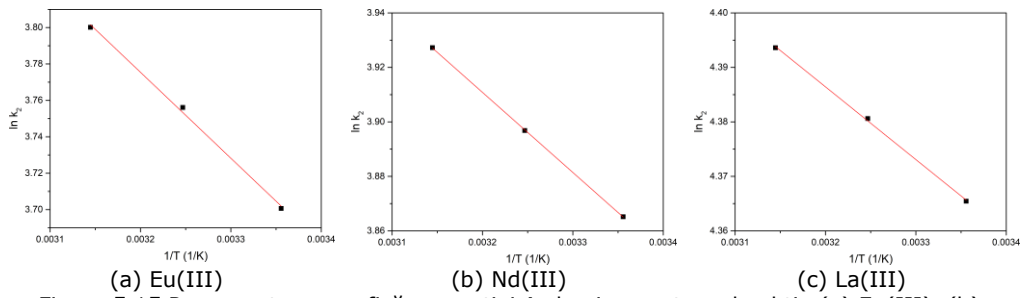


Figura 5.15 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe MgSiO₃-TEABr

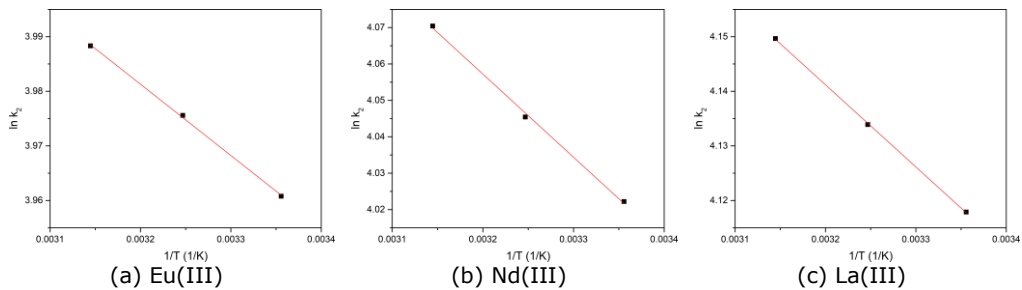


Figura 5.16 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe MgSiO₃-tiouree

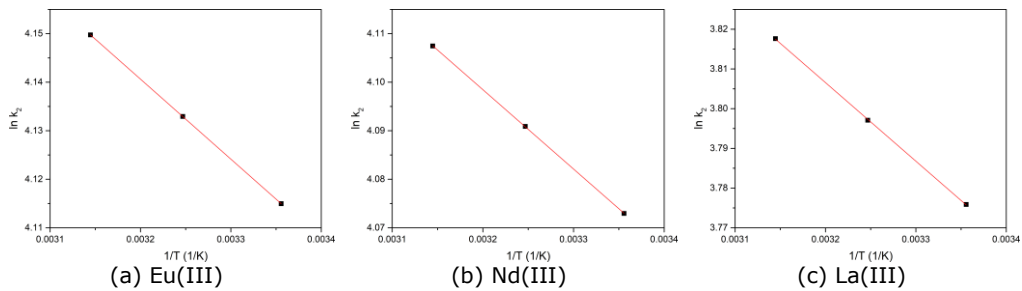


Figura 5.17 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe MgSiO₃-TBAH2P [226]

Pe baza formei liniarizate a modelului cinetic de pseudo-ordin 2 reprezentat grafic în figurile anterioare au fost calculate valorile energiei de activare asociate desfășurării proceselor de adsorbție a Eu(III), La(III) și Nd(III) pe MgSiO₃ funcționalizat cu cei patru extractanți utilizați (Tabelul 5.5).

Tabelul 5.5 Valorile energiei de activare pentru procesul de adsorbție a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	Energia de activare E_a (kJ/mol)	R^2
$\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$	Eu(III)	6,59	0,9994
	Nd(III)	9,33	0,9973
	La(III)	2,95	0,9987
$\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$	Eu(III)	3,29	0,9978
	Nd(III)	2,44	1,0000
	La(III)	1,10	0,9993
$\text{MgSiO}_3\text{-tiouree}$	Eu(III)	1,08	0,9994
	Nd(III)	1,89	0,9984
	La(III)	1,25	0,9998
$\text{MgSiO}_3\text{-TBAH2P}$	Eu(III)	1,37	1,0000
	Nd(III)	1,35	1,0000
	La(III)	1,64	0,9999

Se poate constata că în majoritatea cazurilor, $E_a < 8$ kJ/mol, ceea ce ne arată faptul că procesul de adsorbție a REEs este un proces de natură fizică, iar în cazul: adsorbției Nd(III) adsorbit pe $\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$ procesul de adsorbție poate fi și de natură chimică, ca urmare a $E_a > 8$ kJ/mol [152, 207].

- Studii termodinamice

În vederea stabilirii informațiilor referitoare la modificările energetice asociate procesului de adsorbție au fost efectuate studii termodinamice în intervalul de temperatură 298-318K. Pe baza datelor obținute din studiile termodinamice întreprinse s-a putut concluziona, faptul că procesele de adsorbție studiate sunt sau nu spontane. Astfel, au fost determinate variațiile entalpiei, ΔH^0 , a energiei libere Gibbs, ΔG^0 și a entropiei, ΔS^0 . Din reprezentarea liniară a dependenței $\ln K_d$ funcție de $1/T$ (Figurile 5.18-5.21) au fost determinate variația entropiei și respectiv variația entalpiei. Ulterior cu ajutorul ecuației van't Hoff a fost evaluată variația energiei libere Gibbs.

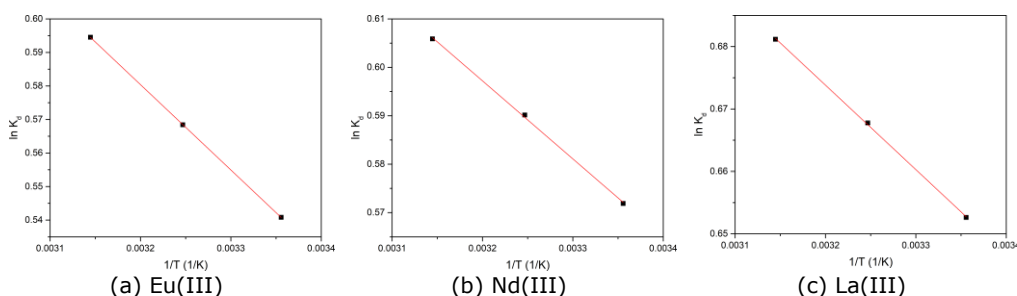


Figura 5.18 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe $\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$

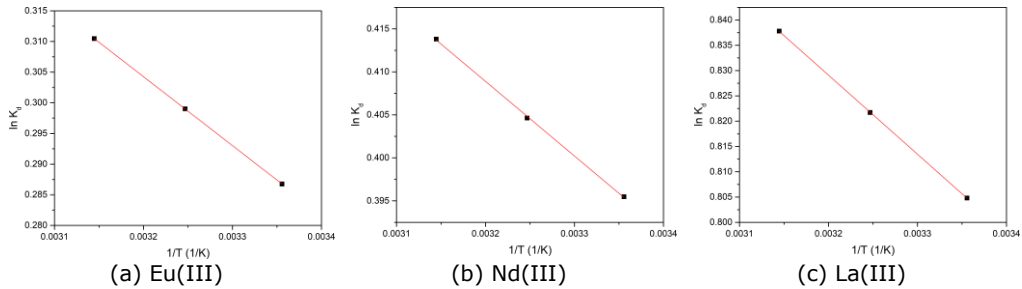


Figura 5.19 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe $\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$

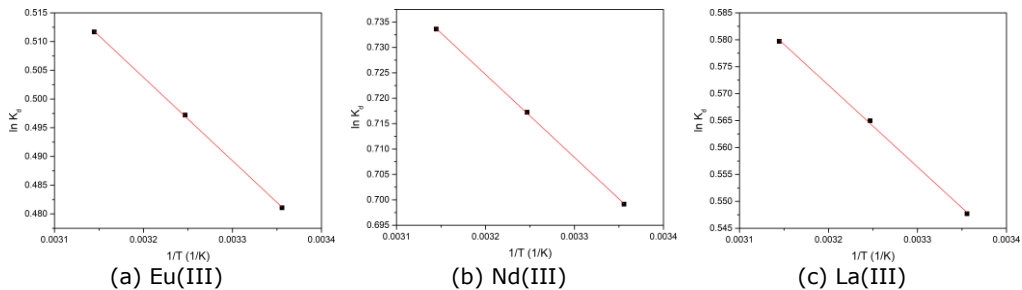


Figura 5.20 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe $\text{MgSiO}_3\text{-tiouree}$

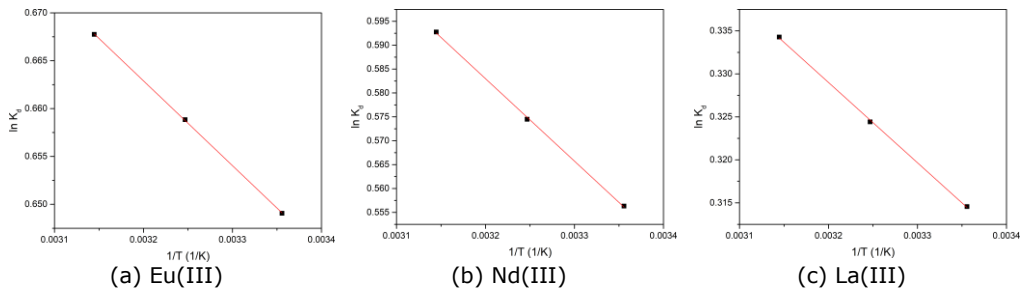


Figura 5.21 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe $\text{MgSiO}_3\text{-TBAH}_2\text{P}$ [226]

Parametrii termodinamici calculați pentru adsorbția REEs pe materialele obținute prin funcționalizarea MgSiO_3 cu cei patru extractanți, sunt prezentați în Tabelul 5.6.

Tabelul 5.6 Parametri termodinamici pentru adsorbția REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)	ΔG^0 (kJ/mol)			R ²
				298K	308K	318K	
MgSiO ₃ - Na-β-gli-P	Eu(III)	2,11	11,59	-1,33	-1,45	-1,57	1,000
	Nd(III)	1,33	9,25	-1,41	-1,50	-1,60	0,9994
	La(III)	1,12	9,20	-1,61	-1,70	-1,80	0,9997
MgSiO ₃ - TEABr	Eu(III)	0,93	5,51	-0,70	-0,76	-0,82	1,0000
	Nd(III)	0,72	5,70	-0,97	-1,03	-1,09	0,9996
	La(III)	1,29	11,05	-1,99	-2,10	-2,21	1,0000
MgSiO ₃ - tiouree	Eu(III)	1,20	8,04	-1,19	-1,27	-1,35	0,9998
	Nd(III)	1,35	10,37	-1,73	-1,83	-1,93	0,9999
	La(III)	1,26	8,78	-1,35	-1,44	-1,53	0,9993
MgSiO ₃ - TBAH2P	Eu(III)	0,73	7,86	-1,60	-1,68	-1,76	0,9999
	Nd(III)	1,43	9,44	-1,37	-1,47	-1,56	0,9996
	La(III)	0,77	5,21	-0,77	-0,83	-0,88	0,9996

Din analiza datelor prezentate în Tabelul 5.6. se poate observa că pentru toate materialele studiate, independent de valoarea temperaturii de lucru, variația energiei libere Gibbs are valori negative. Acest lucru confirmă faptul că procesul de adsorbție a REEs pe MgSiO₃ funcționalizat este un proces spontan. De asemenea, se mai observă faptul că, simultan cu creșterea temperaturii de lucru se produce o scădere a valorii energiei libere Gibbs, ΔG^0 ceea ce confirmă faptul că procesul de adsorbție a REEs este favorizat de creșterea temperaturii de lucru. Corelând ușoara creștere a capacității de adsorbție concomitent cu creșterea temperaturii și cu valorile pozitive ale entalpiei se poate afirma că procesele de adsorbție studiate sunt endoterme. De asemenea, întrucât $\Delta H < 20$ kJ/mol, procesul de adsorbție poate fi considerat de natură fizică. Valorile pozitive ale entropiei (ΔS^0) sugerează faptul că procesele de adsorbție studiate prezintă o dezordine mai mare la interfața lichid/solid. Totuși valorile variației entropiei sunt mici, ceea ce sugerează faptul că nu se produc schimbări majore ale gradului de dezordine la nivelul interfeței.

c) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție

Pentru o mai bună înțelegere a procesului de adsorbție este necesar să se identifice mecanismul prin care se realizează adsorbția, și anume prin descrierea modului în care soluția interacționează cu materialul cu proprietăți adsorbante. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea izotermelor de echilibru care prezintă relația dintre cantitatea de substanță adsorbită pe gramul de adsorbant, la echilibru (q_e) și concentrația ionilor metalici rămasă în faza apoasă (C_e) [210]. Pentru a descrie cât mai clar procesul de adsorbție al REEs pe MgSiO₃ funcționalizat, datele experimentale au fost modelate matematic, utilizând trei izoterme de adsorbție și anume izoterma Langmuir, izoterma Freundlich și izoterma Sips.

Pentru a identifica mecanismul procesului de adsorbție a REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda uscată, s-a variat concentrația inițială a soluțiilor de REEs, la timpul de contact de 60 min, temperatura 298 K și pH=6. Dependența capacității de adsorbție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs este prezentată în Tabelul 5.7.

Tabelul 5.7 Dependența capacității de adsorbție a silicelui de magneziu funcționalizat cu diverși extractanți funcție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs

Materialul	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q _{m,exp} (mg/g)
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)		
	10	2,23	1,94
	30	7,53	5,58
	50	18,43	7,85
	80	41,15	9,67
	100	58,10	10,40
	150	108,20	10,43
	200	158,00	10,47
	Nd(III)		
	10	2,23	1,94
	30	7,76	5,54
	50	18,35	7,87
	80	41,56	9,55
	100	58,10	10,40
	150	108,20	10,43
	200	158,05	10,46
	La(III)		
	10	1,85	2,02
	30	7,54	5,58
	50	17,33	8,10
	80	38,55	10,32
100	54,04	11,43	
150	103,80	11,53	
200	153,50	11,56	
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)		
	10	4,59	1,35
	30	11,83	4,52
	50	21,65	7,09
	80	42,32	9,38
	100	59,00	10,20
	150	109,10	10,21
	200	158,90	10,23
	Nd(III)		
	10	4,92	1,26
	30	10,84	4,78
	50	20,43	7,35
	80	40,53	9,82
	100	58,50	10,34
	150	108,20	10,37
	200	158,30	10,38
	La(III)		
	10	1,85	2,02
30	6,94	5,74	
50	15,65	8,57	

	80	34,65	11,29
	100	50,50	12,34
	150	100,00	12,43
	200	149,85	12,45
MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)		
	10	2,97	1,76
	30	8,36	5,39
	50	19,46	7,60
	80	41,63	9,54
	100	58,80	10,24
	150	108,80	10,26
	200	158,60	10,28
	Nd(III)		
	10	1,75	2,06
	30	5,74	6,05
	50	16,73	8,32
	80	39,64	10,05
	100	58,00	10,48
	150	107,75	10,50
	200	157,75	10,52
	La(III)		
	10	3,81	1,53
	30	8,74	5,29
	50	18,34	7,90
	80	40,73	9,79
	100	58,00	10,49
	150	107,56	10,54
	200	157,54	10,56
MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)		
	10	2,76	1,81
	30	7,64	5,57
	50	17,54	8,07
	80	40,64	9,80
	100	57,00	10,70
	150	106,83	10,73
	200	156,64	10,76
	Nd(III)		
	10	1,82	2,04
	30	7,64	5,57
	50	18,43	7,85
	80	42,03	9,45
	100	60,00	9,94
	150	109,83	9,97
	200	159,63	10,01
	La(III)		
	10	1,78	2,03
	30	9,23	5,16
	50	21,36	7,10
	80	45,73	8,52

	100	64,30	8,92
	150	114,00	8,96
	200	165,00	9,06

Se poate observa că, odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției de Me(III), crește capacitatea de adsorbție, atingând capacitatea maximă de adsorbție, $q_{m,exp}$, pentru concentrații de echilibru mai mari de 100 mg/L. Cea mai mare capacitate de adsorbție a fost în cazul adsorbției La(III) pentru $MgSiO_3$ -TEABr și anume 12,45 mg La(III)/g și în cazul $MgSiO_3$ -Na- β -gli-P, când se obține capacitate de adsorbție 11,55 mg La(III)/g. Cea mai mică capacitate de adsorbție s-a înregistrat tot pentru La(III) în cazul utilizării ca material cu proprietăți a adsorbante a $MgSiO_3$ -TBAH2P și anume 9,05 mg La(III)/g. Valorile capacităților de adsorbție a materialelor studiate pentru Nd(III) și Eu(III) sunt foarte apropiate, aflându-se în intervalul 10-11 mg/g.

În vederea trasării celor trei izoterme Langmuir, Freundlich și Sips s-a reprezentat grafic dependența q_e funcție de C_e (Figurile 5.22-5.25). Prin modelarea matematică a datelor experimentale au fost obținuți parametri specifici fiecărei izoterme, parametri prezentați în Tabelul 5.8

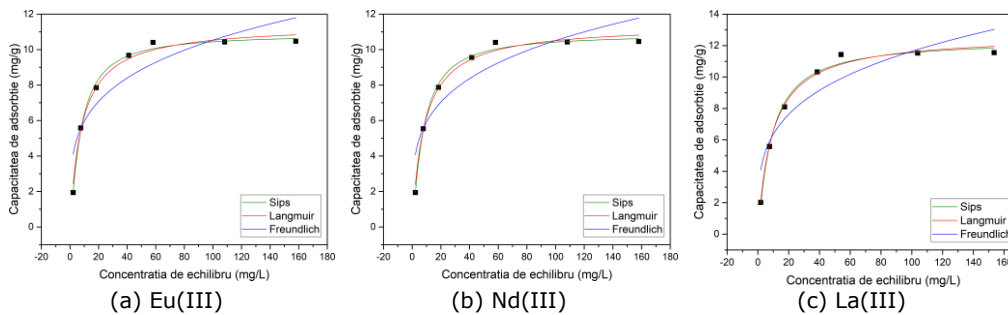


Figura 5.22 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe $MgSiO_3$ -Na- β -gli-P

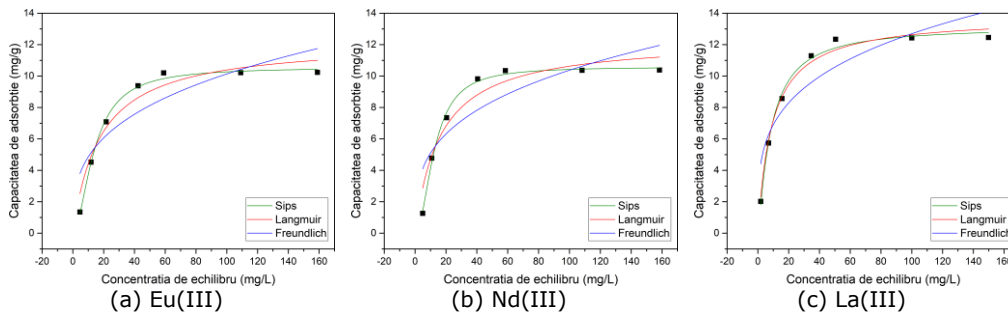


Figura 5.23 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe $MgSiO_3$ -TEABr

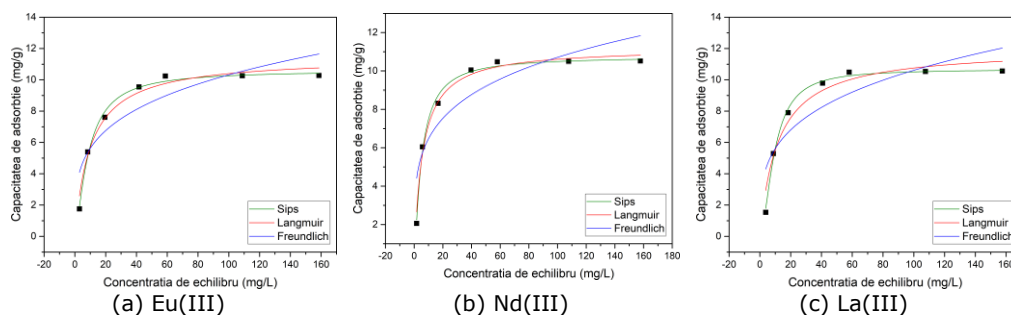


Figura 5.24 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe $MgSiO_3$ -tiouree

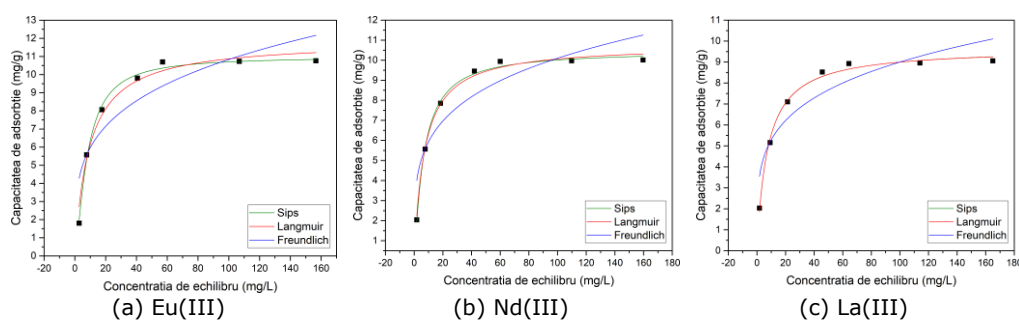


Figura 5.25 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe $MgSiO_3$ -TBAH2P [226]

În Tabelul 5.8 sunt prezentați parametri izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe $MgSiO_3$ funcționalizat cu cei patru extractanți.

Tabelul 5.8. Parametrii izotermelor de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe $MgSiO_3$ funcționalizat prin metoda uscată

Izoterma Langmuir					
Materialul	Ionul metalic	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
$MgSiO_3$ -Na- β -gli-P	Eu(III)	10,47	0,12	11,40	0,98814
	Nd(III)	10,46	0,12	11,39	0,98915
	La(III)	11,56	0,110	12,68	0,99111
$MgSiO_3$ -TEABr	Eu(III)	10,23	0,0565	12,23	0,94160
	Nd(III)	10,38	0,0614	12,36	0,91939
	La(III)	12,45	0,108	13,79	0,98696
$MgSiO_3$ -tiouree	Eu(III)	10,28	0,0983	11,45	0,97408
	Nd(III)	10,52	0,178	11,21	0,98537
	La(III)	10,56	0,0851	12,02	0,94508
$MgSiO_3$ -TBAH2P	Eu(III)	10,76	0,108	11,88	0,97475
	Nd(III)	10,01	0,143	10,76	0,99365
	La(III)	9,07	0,135	9,66	0,99333

Izoterma Freundlich					
Materialul	Ionul metalic	K_F (L/mg)	$1/n_F$	R^2	
MgSiO ₃ - Na-β-gli-P	Eu(III)	3,37	0,248	0,80375	
	Nd(III)	3,33	0,249	0,80763	
	La(III)	3,47	0,263	0,83577	
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	2,33	0,319	0,75317	
	Nd(III)	2,51	0,309	0,71499	
	La(III)	3,75	0,265	0,81251	
MgSiO ₃ - tiouree	Eu(III)	3,07	0,263	0,77995	
	Nd(III)	3,91	0,219	0,77911	
	La(III)	2,97	0,276	0,73787	
MgSiO ₃ - TBAH2P	Eu(III)	3,30	0,258	0,77970	
	Nd(III)	3,49	0,231	0,80625	
	La(III)	9,66	0,135	0,99333	
Izoterma Sips					
Materialul	Ionul metalic	K_S	q_s (mg/g)	$1/n_s$	R^2
MgSiO ₃ - Na-β-gli-P	Eu(III)	0,0841	10,88	1,222	0,99384
	Nd(III)	0,0826	10,88	1,217	0,99470
	La(III)	0,0899	12,36	1,103	0,99087
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	0,00845	10,56	1,812	0,99521
	Nd(III)	0,00638	10,59	1,998	0,99410
	La(III)	0,0755	13,17	1,207	0,99099
MgSiO ₃ - tiouree	Eu(III)	0,0480	10,60	1,396	0,99126
	Nd(III)	0,132	10,76	1,235	0,99113
	La(III)	0,0190	10,67	1,765	0,99370
MgSiO ₃ - TBAH2P	Eu(III)	0,0519	10,99	1,422	0,99347
	Nd(III)	0,116	10,47	1,137	0,99581
	La(III)	0,136	9,68	0,993	0,99168

Pe baza analizei datelor prezentate în Tabelul 5.7 se poate constata că la concentrații mai mari de echilibru, capacitatea de adsorbție a materialelor adsorbante studiate tinde către o valoare constantă. Această valoare reprezintă capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental (q_{exp}) pentru toate materialele studiate.

Datorită faptului că valorile parametrului $1/n_F$ sunt subunitare se poate afirma că materialele adsorbante studiate prezintă o afinitate ridicată pentru REEs, cât și faptul că procesele de adsorbție studiate sunt favorabile, obținându-se izoterme de adsorbție convexe pentru toate materialele studiate. Ținând cont de faptul că valorile factorului de heterogenitate $1/n_F$ sunt cuprinse între 0,13 și 0,31, ceea ce reprezintă o deviație mare de la valoarea unitară, se poate spune că materialele studiate prezintă suprafețe eterogene. Din datele prezentate în Tabelul 5.8 se constată că indiferent de extractantul utilizat pentru funcționalizarea silicatulului de magneziu în vederea adsorbției REEs, coeficientul de corelare, R^2 , are cele mai mici valori în cazul izotermei Freundlich, ceea ce sugerează faptul că această izotermă prezintă cea mai mică acuratețe în ceea ce privește descrierea proceselor de adsorbție studiate. De asemenea, se observă că dintre toate izotermele studiate, izoterma Sips prezintă

coeficientul de corelare cel mai apropiat de valoarea unitară, ceea ce sugerează faptul că această izotermă descrie cel mai bine procesele de adsorbție studiate.

Există însă și cazuri în care coeficientul de corelare a izotermei Langmuir este apropiat de cel al izotermei Sips, cum ar fi în cazul adsorbției La(III) pe $\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$ ($R^2=0,9911$), adsorbției Nd(III) pe $\text{MgSiO}_3\text{-TBAH2P}$ ($R^2=0,9936$) și adsorbției La(III) pe $\text{MgSiO}_3\text{-TBAH2P}$ ($R^2=0,9933$).

5.2.2.2. Adsorbția REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid

a) Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție

Raportul dintre suportul solid și volumul soluției care conțin ioni metalici este important pentru stabilirea cantității optime de material necesară pentru desfășurarea procesului de adsorbție cu eficiență mare.

În Tabelul 5.9 sunt prezentate datele experimentale obținute în vederea evaluării modului în care raportul S:L influențează capacitatea de adsorbție a REEs pentru toate materialele obținute prin funcționalizarea silicatului de magneziu prin metoda evaporării solventului sub vid.

Tabelul 5.9 Influența raportului suport solid:lichid asupra capacității de adsorbție a MgSiO_3 modificat chimic prin funcționalizare, prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Capacitatea de adsorbție a REEs (mg/g)				
	Raport S:L	0,05:25	0,1:25	0,15:25	0,2:25
	Ionul metalic				
$\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$	Eu(III)	6,80	13,56	13,58	13,59
	Nd(III)	5,78	11,46	11,48	11,49
	La(III)	5,32	10,64	10,66	10,69
$\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$	Eu(III)	7,65	15,60	15,60	15,63
	Nd(III)	6,53	13,14	13,16	13,17
	La(III)	5,12	10,64	10,65	10,67
$\text{MgSiO}_3\text{-tiouree}$	Eu(III)	8,43	16,16	16,17	16,19
	Nd(III)	7,23	14,48	14,50	14,51
	La(III)	5,78	11,51	11,53	11,54
$\text{MgSiO}_3\text{-TBAH2P}$	Eu(III)	7,54	14,56	14,57	14,59
	Nd(III)	6,47	12,34	12,36	12,38
	La(III)	5,67	11,34	11,36	11,38

Analizând datele prezentate în Tabelul 5.9 se observă faptul că odată cu creșterea cantității de material funcționalizat crește și capacitatea de adsorbție a REEs. Cantități mai mari de 0,1 g suport funcționalizat nu influențează semnificativ creșterea capacității de adsorbție. Prin urmare pentru o utilizare cât mai eficientă a materialului funcționalizat, s-a constatat că raportul **S:L optim este 0,1:25**. Acest raport a fost utilizat pentru experimentele următoare.

b) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție. Studii cinetice și termodinamice

- Influența timpului de contact și a temperaturii

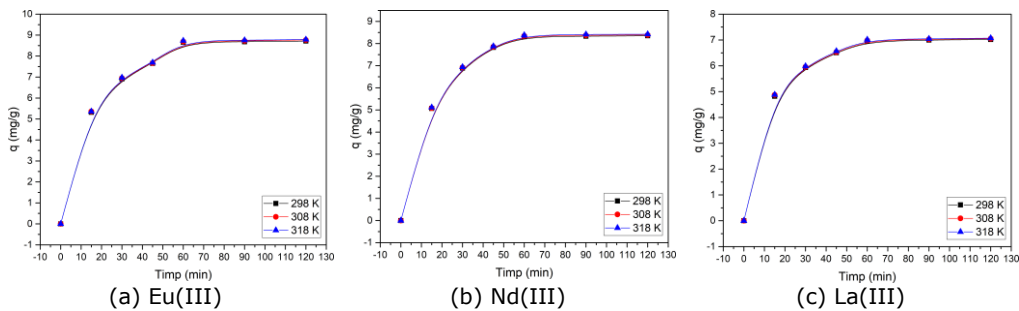
Datele privind variația capacității de adsorbție funcție de timpul de contact și de temperatură, în cazul adsorbției REEs pe $MgSiO_3$ funcționalizat prin evaporarea solventului sub vid sunt prezentate în Tabelul 5.10 și respectiv Figurile 5.26-5.29.

Tabelul 5.10 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a $MgSiO_3$ funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Timp de contact (min)	298K		308K		318K	
		C_{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C_{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C_{rez} (mg/L)	q (mg/g)
$MgSiO_3$ -Na- β -gli-P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	28,63	5,32	28,45	5,36	28,43	5,36
	30	22,27	6,91	22,12	6,95	21,95	6,98
	45	19,36	7,64	19,2	7,66	19,10	7,69
	60	15,20	8,66	15,1	8,69	14,96	8,73
	90	15,07	8,68	14,9	8,72	14,84	8,76
	120	14,90	8,71	14,76	8,77	14,63	8,79
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	29,64	5,07	29,52	5,08	29,40	5,11
	30	22,36	6,89	22,22	6,92	22,13	6,94
	45	18,53	7,83	18,4	7,85	18,33	7,88
	60	16,56	8,31	16,45	8,35	16,33	8,38
	90	16,5	8,33	16,36	8,38	16,24	8,41
	120	16,35	8,35	16,24	8,39	16,14	8,42
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	30,64	4,82	30,39	4,87	30,32	4,88
	30	26,19	5,93	26,02	5,95	25,89	5,99
	45	23,84	6,51	23,76	6,53	23,60	6,57
	60	22,04	6,95	21,94	6,98	21,86	7,01
	90	21,9	7,00	21,81	7,03	21,76	7,05
	120	21,78	7,02	21,69	7,05	21,61	7,07
$MgSiO_3$ -TEABr	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	26,65	5,80	26,57	5,83	26,47	5,86
	30	20,37	7,37	20,23	7,41	20,13	7,43

	45	16,64	8,28	16,52	8,32	16,46	8,35
	60	15,2	8,62	15,13	8,66	15,06	8,68
	90	15,12	8,65	15,04	8,69	14,98	8,71
	120	15,02	8,68	14,95	8,72	14,88	8,75
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	23,65	6,54	23,61	6,55	23,51	6,58
	30	20,56	7,32	20,5	7,35	20,30	7,39
	45	18,34	7,86	18,35	7,89	18,09	7,93
	60	16,23	8,40	16,14	8,43	16,03	8,47
	90	16,12	8,44	15,96	8,46	15,86	8,49
	120	16,06	8,46	15,93	8,48	15,8	8,52
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	27,64	5,55	27,58	5,56	27,40	5,62
	30	23,73	6,53	23,67	6,54	23,57	6,56
	45	20,84	7,25	20,77	7,26	20,70	7,28
	60	19,10	7,69	19,00	7,73	18,88	7,74
	90	19,00	7,73	18,87	7,75	18,76	7,76
	120	18,90	7,76	18,80	7,76	18,70	7,79
MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	26,86	5,75	26,70	5,78	26,66	5,79
	30	19,64	7,54	19,62	7,56	19,47	7,59
	45	13,86	8,99	13,70	9,02	13,65	9,04
	60	9,15	10,19	8,93	10,23	8,84	10,26
	90	9,00	10,22	8,87	10,23	8,78	10,25
	120	8,90	10,23	8,74	10,28	8,56	10,30
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	27,54	5,59	27,41	5,61	27,34	5,64
	30	17,37	8,13	17,25	8,15	17,10	8,18
	45	11,84	9,49	11,73	9,51	11,70	9,54
	60	9,10	10,15	9,05	10,19	8,94	10,20
	90	9,00	10,19	8,98	10,21	8,87	10,23
	120	8,90	10,22	8,80	10,24	8,70	10,25
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	32,64	4,31	32,55	4,33	32,45	4,36
	30	27,53	5,58	27,45	5,61	27,34	5,63
45	22,75	6,77	22,70	6,78	22,65	6,80	
60	19,10	7,69	19,00	7,70	18,95	7,73	
90	19,00	7,72	18,93	7,73	18,81	7,75	
120	18,86	7,74	18,81	7,74	18,76	7,77	
MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	30,64	4,82	30,52	4,85	30,38	4,89
	30	25,35	6,13	25,23	6,15	25,16	6,19
	45	21,37	7,14	21,25	7,16	21,14	7,18

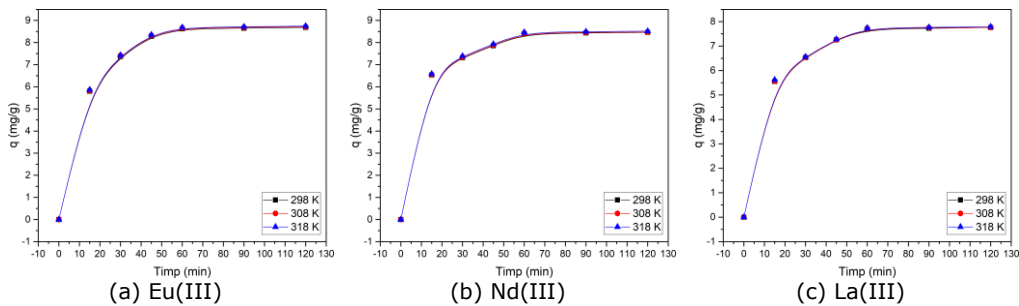
	60	17,93	7,98	17,80	8,00	17,67	8,03
	90	17,8	8,00	17,62	8,04	17,56	8,07
	120	17,65	8,03	17,54	8,05	17,44	8,09
Nd(III)							
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	28,35	5,38	28,20	5,41	28,14	5,43
	30	23,73	6,52	23,65	6,56	23,52	6,59
	45	19,35	7,62	19,23	7,65	19,11	7,68
	60	17,45	8,12	17,30	8,14	17,18	8,16
	90	17,30	8,15	17,23	8,18	17,13	8,19
	120	17,17	8,17	17,03	8,22	16,90	8,23
La(III)							
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	34,84	3,78	34,68	3,81	34,60	3,83
	30	28,46	5,36	28,30	5,38	28,23	5,41
	45	25,35	6,14	25,20	6,17	25,14	6,19
	60	22,96	6,73	22,82	6,75	22,74	6,78
	90	22,78	6,76	22,70	6,78	22,65	6,81
	120	22,67	6,79	22,58	6,82	22,50	6,83



(a) Eu(III)

(b) Nd(III)

(c) La(III)

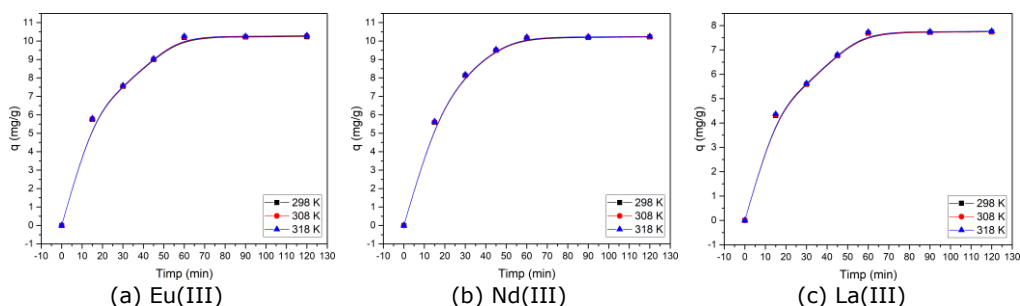
Figura 5.26 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-Na-β-gli-P

(a) Eu(III)

(b) Nd(III)

(c) La(III)

Figura 5.27 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TEABr

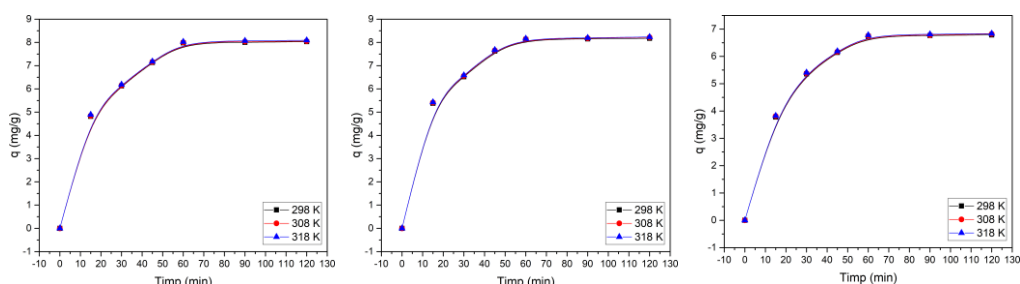


(a) Eu(III)

(b) Nd(III)

(c) La(III)

Figura 5.28 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-tiouree



(a) Eu(III)

(b) Nd(III)

(c) La(III)

Figura 5.29 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TBAH₂P

Analizând datele prezentate în Figurile 5.26-5.29 se observă faptul că odată cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție până la atingerea unei valori constante. De asemenea, se poate observa faptul că și creșterea temperaturii de la 298K la 318 K are impact pozitiv asupra capacității de adsorbție a MgSiO₃ funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid. Conform datelor prezentate în Tabelul 5.10, după ~ 60 de minute, capacitatea de adsorbție a materialelor studiate rămâne constantă.

Astfel, pentru **recuperarea La(III)** cea mai mare valoare a capacității de adsorbție o are materialul MgSiO₃-TEABr și anume **7,7 mg La(III)/g**, iar cea mai mică capacitate de adsorbție o prezintă materialul MgSiO₃-TBAH₂P și anume 6,7 mg La(III)/g.

În cazul **recuperării Eu(III)**, capacitatea de adsorbție cea mai mare o prezintă materialul MgSiO₃-tiouree și anume **10,2 mg Eu(III)/g**, iar cea mai mică capacitate de adsorbție o prezintă materialul MgSiO₃-TBAH₂P și anume 7,9 mg Eu(III)/g.

În cazul **recuperării Nd(III)** materialul MgSiO₃-tiouree prezintă capacitatea de adsorbție cea mai mare și anume **10,2 mg Nd(III)/g** și materialul MgSiO₃-TBAH₂P prezintă capacitatea de adsorbție cea mai mică, 8,12 mg Nd(III)/g.

Pe baza rezultatelor obținute, în studiile ulterioare se va utiliza **timpul de contact de 60 minute și temperatura de 298K**.

- Studii cinetice

Studiile cinetice ale proceselor de adsorbție a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin evaporarea solventului sub vid au fost realizate prin modelarea datelor experimentale obținute (date prezentate în Tabelul 5.10), utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 1. Rezultatele, astfel obținute, sunt prezentate grafic în Figura 5.30-5.33. Aceste modele cinetice de pseudo-ordin 1 sunt obținute prin reprezentarea grafică a dependenței $\ln(q_e - q_t)$ funcție de timp.

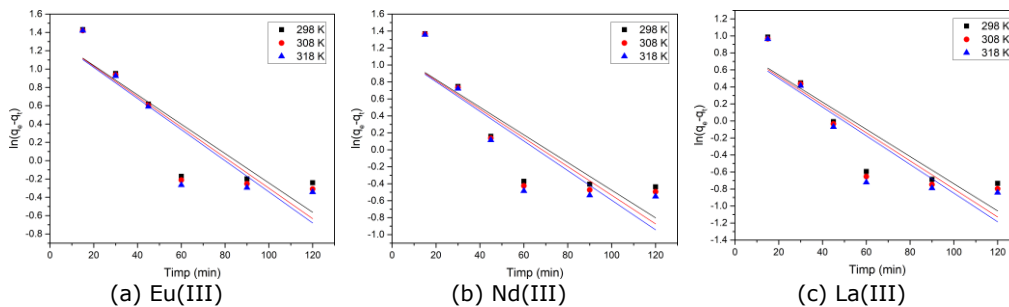


Figura 5.30 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO_3 -Na- β -gli-P la diferite temperaturi

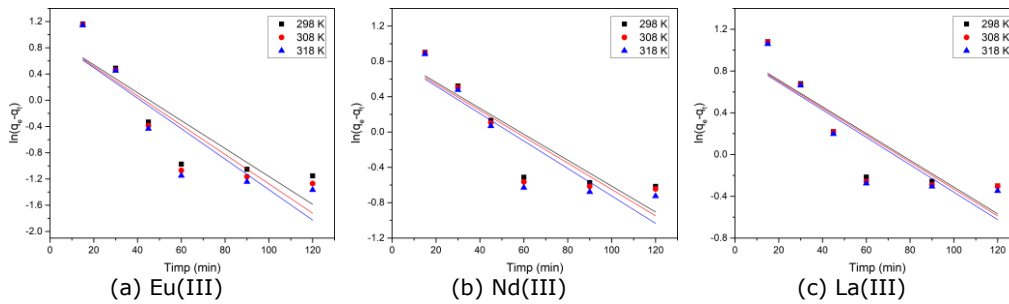


Figura 5.31 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO_3 -TEABr la diferite temperaturi

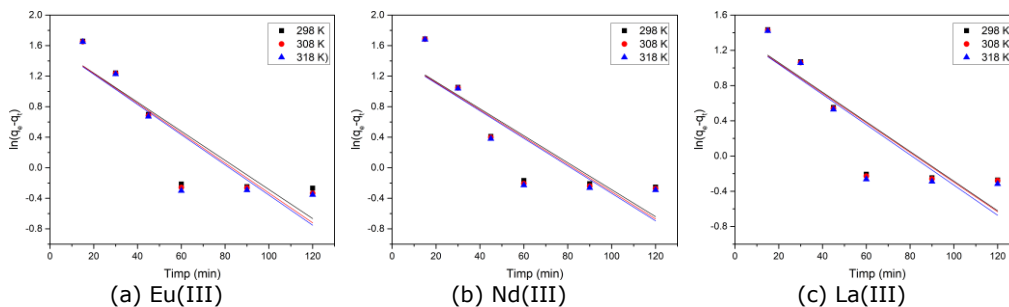


Figura 5.32 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO_3 -tiouree la diferite temperaturi

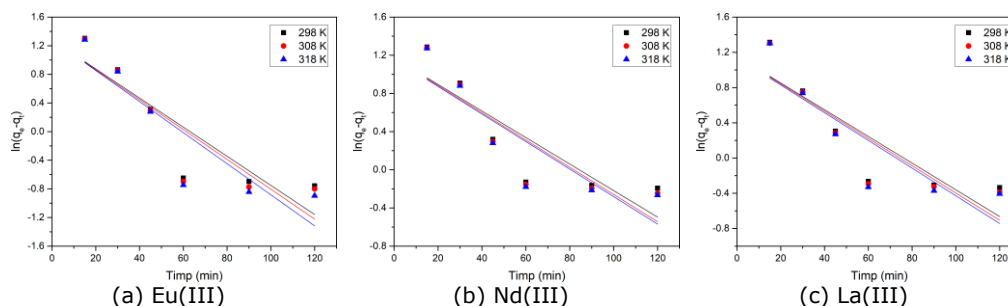


Figura 5.33 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO₃-TBAH2P la diferite temperaturi

Pe baza dependențelor liniare din Figurile Figura 5.30-5.33, reprezentând modelele cinetice de pseudo-ordin 1 asociate proceselor de adsorbție studiate au fost determinate valorile constantelor de echilibru cât și coeficienții de regresie, acestea fiind prezentate în Tabelul 5.11.

Tabelul 5.11 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)	298	8,71	0,0160	3,89	0,7834
		308	8,77	0,0166	3,91	0,7938
		318	8,79	0,0170	3,89	0,7855
	Nd(III)	298	8,35	0,0163	3,17	0,7366
		308	8,39	0,0169	3,17	0,7412
		318	8,42	0,0175	3,16	0,7432
	La(III)	298	7,02	0,0160	2,37	0,7891
		308	7,05	0,0165	2,34	0,7922
		318	7,07	0,0169	2,31	0,7832
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	298	8,68	0,0213	2,63	0,7678
		308	8,72	0,0224	2,62	0,7739
		318	8,75	0,0232	2,61	0,7786
	Nd(III)	298	8,46	0,0147	2,36	0,7974
		308	8,48	0,0149	2,32	0,7874
		318	8,52	0,0155	2,30	0,7926
	La(III)	298	7,76	0,0128	2,64	0,7671
		308	7,76	0,0129	2,61	0,7529
		318	7,79	0,0131	2,59	0,7651
MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)	298	10,23	0,0191	5,06	0,7751
		308	10,28	0,0196	5,08	0,7823
		318	10,30	0,0198	5,05	0,7754
	Nd(III)	298	10,22	0,0177	4,40	0,7460
		308	10,24	0,0179	4,36	0,7411
		318	10,25	0,0180	4,34	0,7400
	La(III)	298	7,74	0,0168	4,04	0,7787

MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)	308	7,74	0,0168	4,00	0,7733
		318	7,77	0,0171	3,99	0,7744
		298	8,03	0,0203	3,61	0,7913
		308	8,05	0,0209	3,60	0,7895
		318	8,09	0,0217	3,63	0,8018
		298	8,17	0,0139	3,23	0,7483
	Nd(III)	308	8,21	0,0143	3,22	0,7603
		318	8,23	0,0144	3,19	0,7578
		298	6,79	0,0151	3,17	0,7582
	La(III)	308	6,82	0,0155	3,16	0,7673
		318	6,83	0,0157	3,14	0,7618

Analizând datele prezentate în Tabelul 5.10 se observă că valorile coeficienților de regresie sunt mult mai mici decât valoarea unitară, deci, se poate concluziona faptul că, acest model cinetic nu descrie procesul de adsorbție a REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin evaporarea solventului sub vid.

Ținând cont de acest lucru s-a trecut la modelarea datelor experimentale utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 2. În Figurile 5.34-5.37 sunt prezentate modelele cinetice de pseudo-ordin 2 la cele trei valori ale temperaturii.

Aceste modele cinetice de pseudo-ordin 2 sunt obținute prin reprezentarea dependenței liniare a t/q_t funcție de timp, utilizând datele experimentale prezentate în Tabelul 5.12.

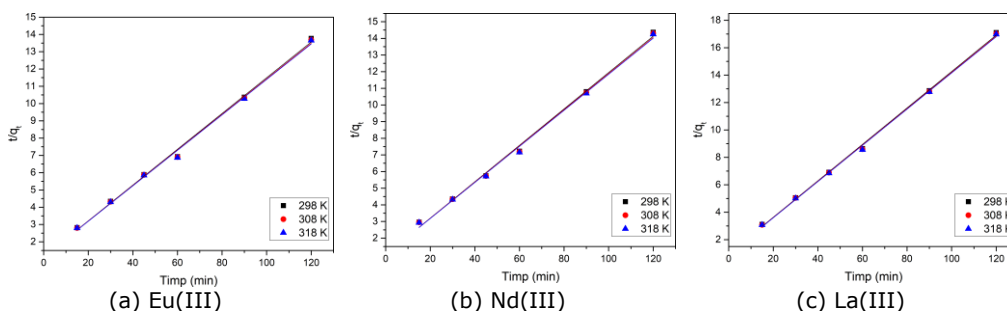


Figura 5.34 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO₃-Na-β-gli-P

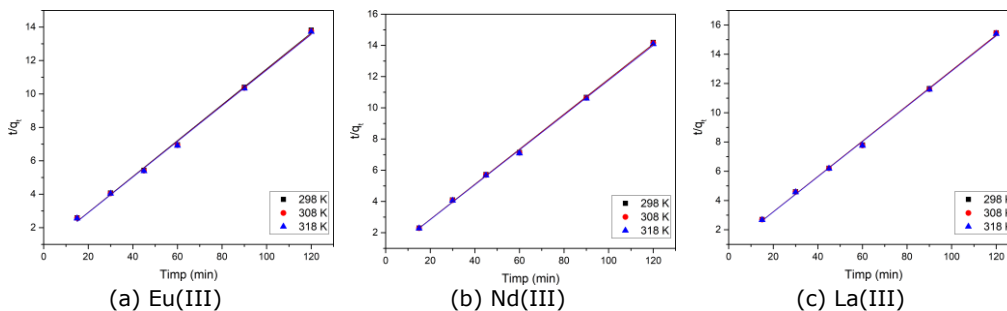


Figura 5.35 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO₃-TEABr

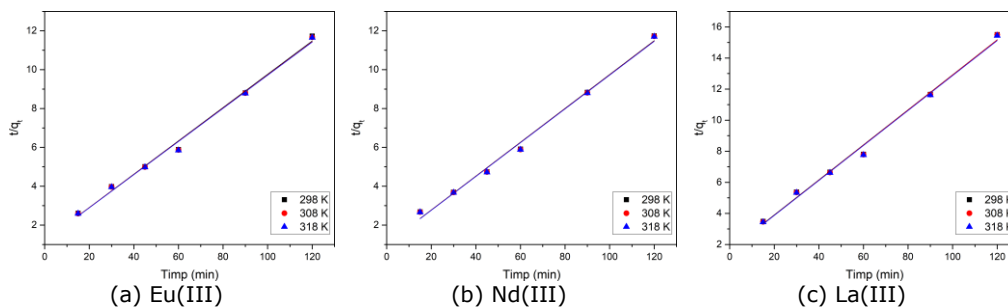


Figura 5.36 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO₃-tiouree

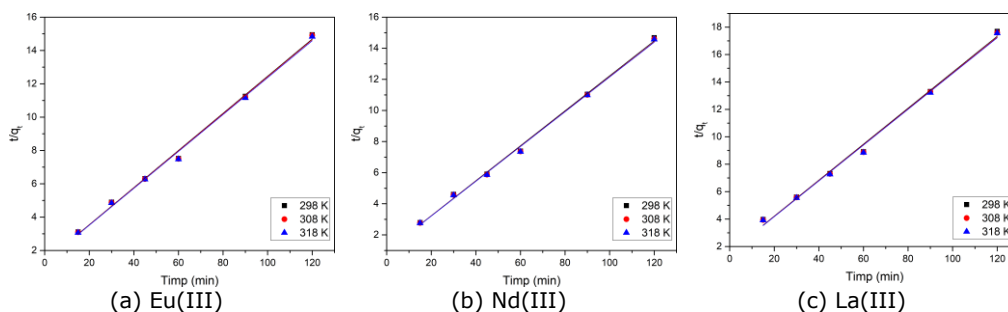


Figura 5.37 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO₃-TBAH₂P

Utilizând dependențele liniare asociate modelului cinetic de pseudo-ordin 2 prezentate în Figurile 5.34-5.37 au fost determinați parametrii cinetici (Tabelul 5.12) asociați acestui model în cazul utilizării ca material adsorbant a MgSiO₃ funcționalizat prin evaporarea solventului sub vid.

Tabelul 5.12 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru MgSiO₃ funcționalizat prin metoda evaporării sub vid

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)	298	8,71	81,79	9,66	0,9968
		308	8,77	82,74	9,72	0,9970
		318	8,79	83,67	9,75	0,9968
	Nd(III)	298	8,35	82,18	9,15	0,9966
		308	8,39	83,03	9,20	0,9966
		318	8,42	84,04	9,23	0,9966
	La(III)	298	7,02	58,10	7,53	0,9988
		308	7,05	59,24	7,55	0,9988
		318	7,07	60,34	7,57	0,9987
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	298	8,68	112,56	9,31	0,9981
		308	8,72	114,47	9,35	0,9981
		318	8,75	116,18	9,37	0,9981

	Nd(III)	298	8,46	128,77	8,90	0,9992
		308	8,48	131,38	8,92	0,9992
		318	8,52	133,66	8,96	0,9993
	La(III)	298	7,76	83,92	8,27	0,9989
		308	7,76	85,02	8,28	0,9987
		318	7,79	86,15	8,30	0,9988
MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)	298	10,23	114,27	11,67	0,9940
		308	10,28	115,30	11,71	0,9942
		318	10,30	116,43	11,72	0,9941
	Nd(III)	298	10,22	126,99	11,47	0,9940
		308	10,24	128,31	11,48	0,9939
		318	10,25	129,72	11,49	0,9939
	La(III)	298	7,74	47,75	8,87	0,9935
		308	7,74	48,32	8,86	0,9935
		318	7,77	48,94	8,89	0,9935
MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)	298	8,03	61,10	8,98	0,9960
		308	8,05	61,95	9,00	0,9960
		318	8,09	62,83	9,03	0,9962
	Nd(III)	298	8,17	80,12	8,90	0,9974
		308	8,22	81,14	8,94	0,9976
		318	8,23	82,04	8,94	0,9976
	La(III)	298	6,79	36,48	7,62	0,9952
		308	6,82	37,05	7,65	0,9955
		318	6,83	37,56	7,66	0,9953

Pe baza analizei datelor prezentate în Tabelul 5.12, se poate constata că valoarea coeficientului de corelație R^2 este apropiată de 1, ceea ce sugerează faptul că modelul cinetic de pseudo-ordin 2 descrie cu exactitate procesele de adsorbție a REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin evaporarea solventului sub vid. Acest lucru este confirmat și de faptul că valoarea capacității maxime de adsorbție obținută experimental ($q_{e,exp}$) este apropiată de valoarea capacității maxime de adsorbție calculată teoretic pe baza modelului de pseudo-ordin 2 ($q_{e,calc}$).

Comparând parametrii cinetici obținuți pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 cu cei obținuți pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 se poate concluziona că procesele de adsorbție ale REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin evaporarea solventului sub vid decurge după un model cinetic de pseudo-ordin 2.

Utilizând valorile constantelor de viteză (k_2) obținute pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 2 pentru procesele de adsorbție a Eu(III), Nd(III) și La(III) pe MgSiO₃ funcționalizat cu Na-β-gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P și respectiv ecuația lui Arrhenius au fost evaluate valorile energiilor de activare asociate proceselor de adsorbție studiate.

Energia de activare a adsorbției REEs pe MgSiO₃ funcționalizat cu diferiți extractanți se calculează din ecuația dreptei, obținută prin reprezentarea grafică $\ln k_2$ funcție de $1/T$ (Figurile 5.38-5.41).

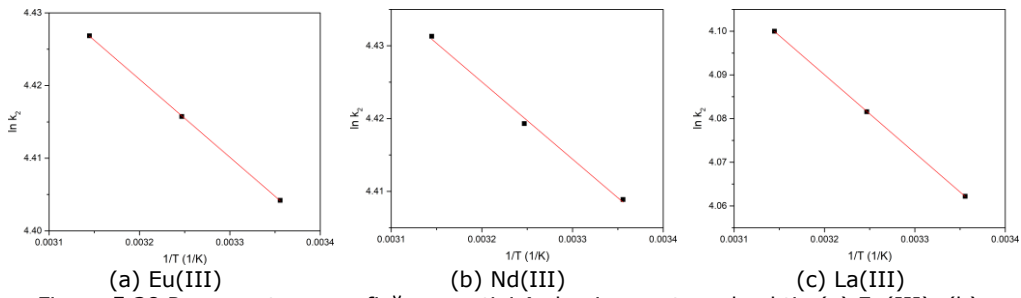


Figura 5.38 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe MgSiO₃-Na-β-gli-P

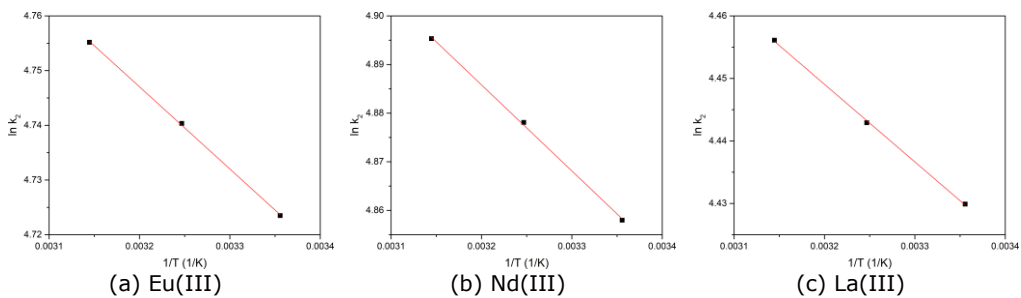


Figura 5.39 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe MgSiO₃-TEABr

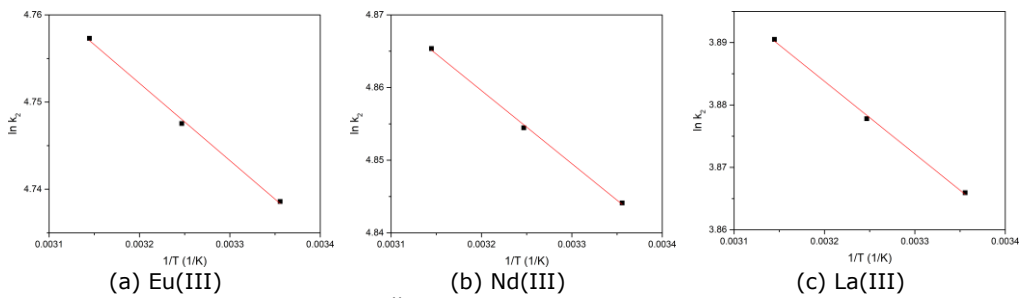


Figura 5.40 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-tiouree

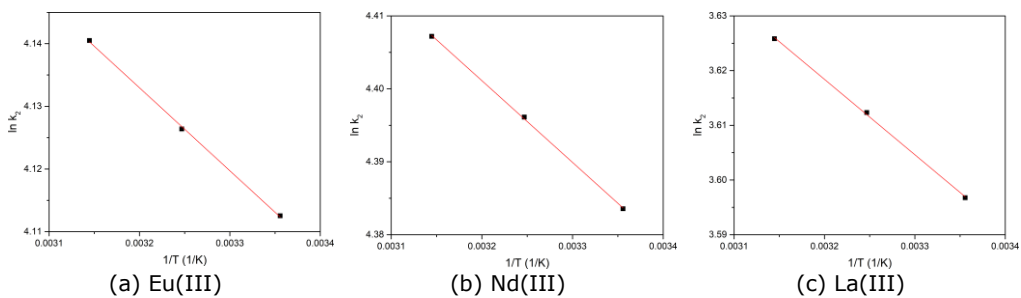


Figura 5.41 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TBAH₂P

Valorile energiilor de activare obținute, cât și valorile coeficienților de corelare sunt prezentate succint în Tabelul 5.13.

Tabelul 5.13 Valorile energiei de activare pentru procesul de adsorbție a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Ionul metalic	Energia de activare E_a (kJ/mol)	R^2
MgSiO_3 -Na- β -gli-P	Eu(III)	0,89	0,9999
	Nd(III)	0,88	0,9965
	La(III)	1,48	1,0000
MgSiO_3 -TEABr	Eu(III)	1,24	0,9997
	Nd(III)	1,47	0,9993
	La(III)	1,03	0,9995
MgSiO_3 -tiouree	Eu(III)	0,73	0,9980
	Nd(III)	0,83	0,9988
	La(III)	0,96	0,9985
MgSiO_3 -TBAH2P	Eu(III)	1,10	0,9994
	Nd(III)	0,93	0,9997
	La(III)	1,14	0,9995

Analizând datele prezentate în Tabelul 5.13 se poate observa că energiile de activare asociate proceselor de adsorbție a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin evaporarea solventului sub vid au valori cu mult mai mici decât 8 kJ/mol, ceea ce sugerează faptul că procesele de adsorbție studiate sunt adsorbții fizice [152, 207].

- Studii termodinamice

Parametrii termodinamici asociați proceselor de adsorbție a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin evaporarea solventului sub vid au fost determinați din panta dreptei și respectiv din ordonata la origine a reprezentării liniare a $\ln K_d$ funcție de $1/T$. Datele experimentale obținute sunt prezentate în Figurile 5.42-5.45 și Tabelul 5.14

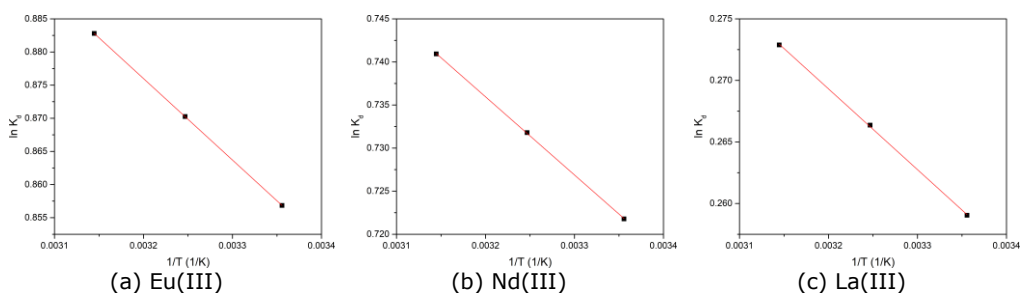


Figura 5.42 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO_3 -Na- β -gli-P

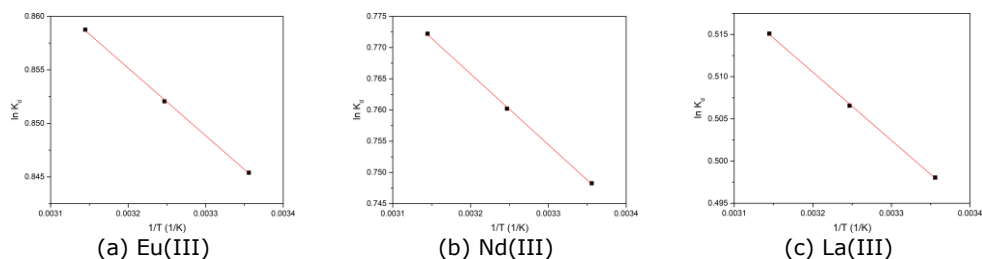


Figura 5.43 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TEABr

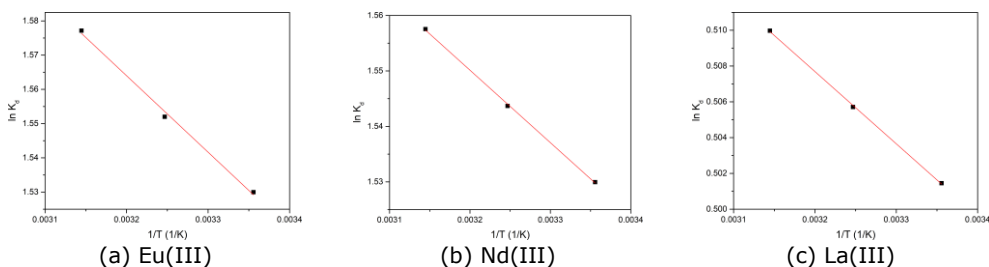


Figura 5.44 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-tiouree

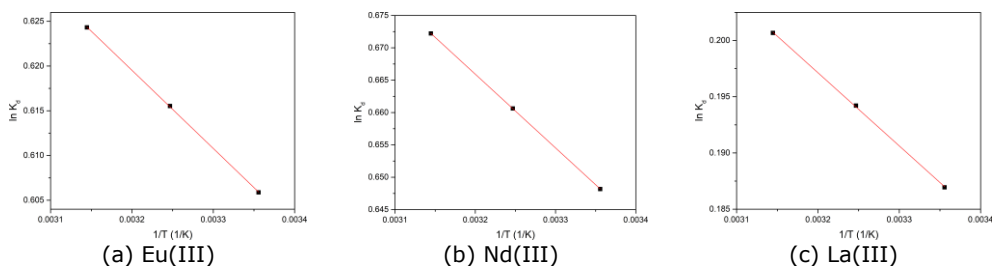


Figura 5.45 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TBAH2P

Tabelul 5.14 Parametri termodinamici pentru adsorbția REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Ionul metalic	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)	ΔG^0 (kJ/mol)			R^2
				298K	308K	318K	
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)	1,02	10,55	-2,12	-2,22	-2,33	1,0000
	Nd(III)	0,75	8,53	-1,78	-1,87	-1,95	0,9999
	La(III)	0,54	3,98	-0,64	-0,68	-0,72	0,9998
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	0,52	8,79	-2,09	-2,18	-2,27	0,9996
	Nd(III)	0,94	9,38	-1,85	-1,94	-2,04	0,9996
	La(III)	0,67	6,39	-1,23	-1,29	-1,36	0,9996
MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)	1,85	18,94	-3,78	-3,97	-4,16	0,9967
	Nd(III)	1,08	16,36	-3,79	-3,95	-4,11	0,9995
	La(III)	0,33	5,29	-1,24	-1,29	-1,34	0,9996
MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)	0,72	7,47	-1,50	-1,57	-1,60	0,9999
	Nd(III)	0,94	8,56	-1,60	-1,69	-1,77	1,0000
	La(III)	0,54	3,36	-0,46	-0,49	-0,53	0,9998

Valorile negative ale variației energiei libere Gibbs sugerează că adsorbția metalelor Eu(III), Nd(III) și La(III) pe materialele studiate are loc spontan. De asemenea, scăderea valorii variației energiei libere Gibbs odată cu creșterea temperaturii arată faptul că procesul de adsorbție a REEs este favorizat de temperaturi mai mari. Valorile pozitive ale variației standard a entalpiei confirmă faptul că procesul este endoterm, fapt susținut și de ușoara creștere a capacității de adsorbție la echilibru și a constantei de viteză de pseudo-ordin doi (k_2) odată cu creșterea temperaturii. Totodată, conform datelor de literatură, dacă ΔH^0 este în intervalul 0-20 kJ/mol, procesul poate fi considerat de natură fizică. Variația standard a entropiei are valori pozitive ceea ce sugerează că adsorbția determină o dezordine mai mare la interfața lichid/solid. Totuși valorile variației standard a entropiei sunt mici, indicând că nu au loc schimbări majore.

c) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție

Pentru a descrie mecanismul procesului de adsorbție a REEs pe $MgSiO_3$ funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid, s-a studiat influența concentrației inițiale a soluțiilor de REEs asupra capacității de adsorbție a materialelor, la un timp de contact de 60 minute, temperatura de 298 K și un pH=6. Pe baza datelor experimentale prezentate în Tabelul 5.1 s-au trasat izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips pentru $MgSiO_3$ funcționalizat prin metoda evaporării sub vid a solventului cu cei patru extractanți [238].

Tabelul 5.15 Dependența capacității de adsorbție a $MgSiO_3$ funcționalizat funcție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs

Materialul	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	$q_{m,exp}$ (mg/g)
$MgSiO_3$ -Na- β -gli-P	Eu(III)		
	10	0,08	2,47
	50	15,00	8,71
	100	44,67	13,56
	150	95,30	13,58
	200	145,19	13,58
	Nd(III)		
	10	0,05	2,48
	50	16,40	8,35
	100	53,78	11,46
	150	103,92	11,49
	200	153,55	11,51
	La(III)		
	10	0,07	2,48
	50	22,00	7,00
100	57,11	10,68	
150	106,87	10,70	
200	157,00	10,72	
$MgSiO_3$ -TEABr	Eu(III)		
	10	0,05	2,47
	50	15,00	8,67
	100	38,00	15,36
	150	87,30	15,63

	200	136,90	15,65
	Nd(III)		
	10	0,05	2,47
	50	16,00	8,46
	100	46,43	13,14
	150	97,30	13,16
	200	146,70	13,19
	La(III)		
	10	0,10	2,47
	50	19,00	7,72
	100	57,11	10,68
	150	106,80	10,70
	200	156,90	10,73
MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)		
	10	0,04	2,48
	50	9,00	10,23
	100	35,00	16,17
	150	84,88	16,18
	200	134,74	16,20
	Nd(III)		
	10	0,04	2,48
	50	9,00	10,18
	100	42,00	14,49
	150	92,00	14,50
	200	141,65	14,53
	La(III)		
	10	0,04	2,49
	50	19,00	7,71
	100	53,00	11,52
	150	103,64	11,53
	200	153,38	11,55
MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)		
	10	2,65	1,83
	50	17,73	8,03
	100	59,64	10,05
	150	109,42	10,07
	200	159,27	10,10
	Nd(III)		
	10	2,45	1,88
	50	17,45	8,12
	100	54,72	11,26
	150	104,64	11,29
	200	154,46	11,32
	La(III)		
	10	3,85	1,53
	50	22,76	6,78
	100	64,56	8,81
	150	114,40	8,84
	200	164,24	8,87

Se poate observa că, odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor metalici din soluție crește capacitatea de adsorbție a materialului studiat până la atingerea unei valori constante. Cele mai mari capacități de adsorbție s-au înregistrat în cazul adsorbției Eu(III) pe materialul MgSiO_3 -tiouree, și anume 16,20 mg Eu(III)/g și respectiv în cazul MgSiO_3 -TEABr, unde capacitatea maximă de adsorbție este 15,64 mg Eu(III)/g. Cea mai mică valoare a capacității de adsorbție s-a înregistrat pentru MgSiO_3 -TBAH2P în cazul adsorbției La(III) și anume 8,86 mg La(III)/g. Celelalte materiale prezintă valori ale capacității de adsorbție în intervalul 10-14 mg/g.

În Figurile 5.46-5.49 sunt redată izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips utilizate pentru modelarea datelor experimentale obținute pentru procesele de adsorbție ale REEs pe MgSiO_3 funcționalizat cu cei patru extractanți studiați [238].

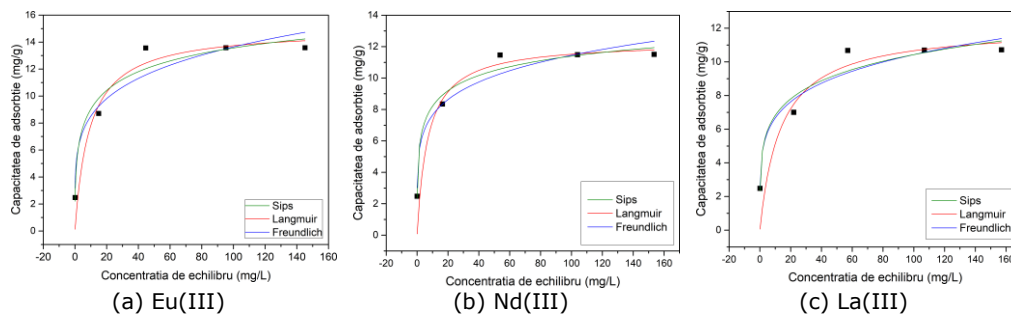


Figura 5.46 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO_3 -Na- β -gli-P

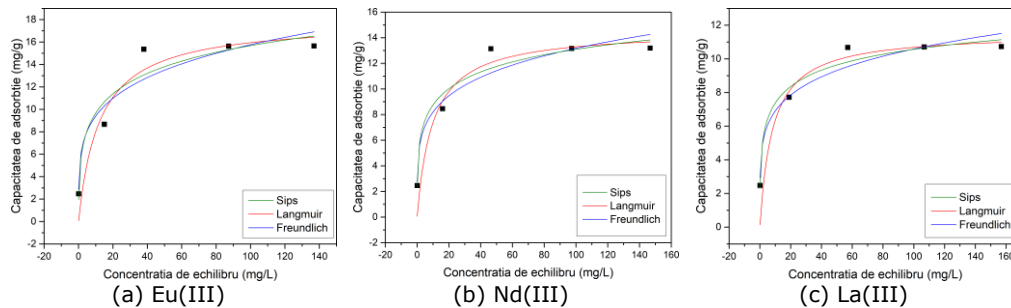


Figura 5.47 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO_3 -TEABr

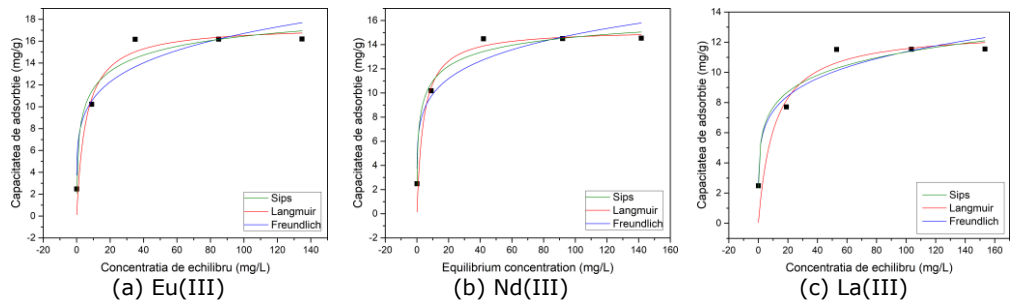


Figura 5.48 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO_3 -tiouree

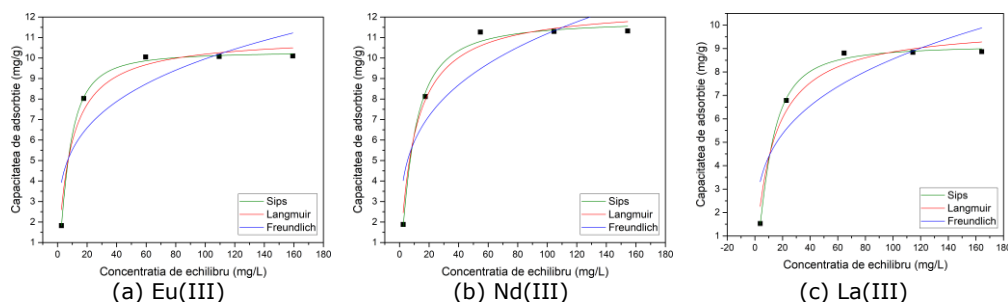


Figura 5.49 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TBAH2P

Pe baza izotermelor de adsorbție prezentate în Figurile 5.46-5.49 au fost determinați parametri asociați acestor izoterme, parametri prezentați în Tabelul 5.16 [238].

Tabelul 5.16 Parametri izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid

Izoterma Langmuir					
Materialul	Ionul metalic	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)	13,58	0,109	14,99	0,89732
	Nd(III)	11,51	0,143	12,32	0,86581
	La(III)	10,72	0,0737	12,11	0,82184
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	15,65	0,0809	17,91	0,89356
	Nd(III)	13,19	0,1027	14,59	0,87981
	La(III)	10,73	0,1223	11,56	0,84535
MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)	16,20	0,1782	17,44	0,93220
	Nd(III)	14,53	0,2417	15,26	0,92730
	La(III)	11,55	0,0916	12,83	0,85062
MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)	10,10	0,1159	11,07	0,96668
	Nd(III)	11,32	0,0992	12,54	0,97935
	La(III)	8,87	0,0757	10,03	0,96171
Izoterma Freundlich					
Materialul	Ion metalic	K_F (L/mg)	$1/n_F$	R^2	
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)	5,31	0,205	0,91562	
	Nd(III)	5,10	0,176	0,94758	
	La(III)	4,26	0,194	0,92886	
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	5,61	0,224	0,88784	
	Nd(III)	5,11	0,205	0,95259	
	La(III)	4,50	0,186	0,94514	
MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)	6,91	0,192	0,90725	
	Nd(III)	6,60	0,176	0,92187	
	La(III)	4,85	0,185	0,93636	

MgSiO ₃ - TBAH2P	Eu(III)	3,06	0,256	0,73581	
	Nd(III)	3,14	0,276	0,78238	
	La(III)	2,24	0,291	0,75607	
Izoterma Sips					
Materialul	Ion metalic	K_S	q_s (mg/g)	$1/n_s$	R^2
MgSiO ₃ - Na-β-gli-P	Eu(III)	0,312	20,93	0,385	0,91351
	Nd(III)	0,420	17,46	0,326	0,95765
	La(III)	0,145	33,38	0,248	0,89785
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	0,207	29,90	0,363	0,85080
	Nd(III)	0,266	24,79	0,312	0,95038
	La(III)	0,367	16,59	0,340	0,95186
MgSiO ₃ - tiouree	Eu(III)	0,430	21,64	0,433	0,93081
	Nd(III)	0,565	18,31	0,423	0,96766
	La(III)	0,214	27,46	0,259	0,91387
MgSiO ₃ - TBAH2P	Eu(III)	0,0496	10,30	1,494	0,99803
	Nd(III)	0,0546	11,82	1,319	0,99075
	La(III)	0,0245	9,13	1,542	0,99580

Datele din Tabelul 5.16 arată că izoterma Langmuir nu descrie cu exactitate procesul de recuperare a Nd(III) și La(III) prin adsorbție pe toate cele patru materiale obținute, un argument fiind valoarea coeficientului de corelare, R^2 care se găsește în intervalul 0,82-0,96. Asemănător se comportă și materialul MgSiO₃-Na-β-gli-P utilizat pentru recuperarea Eu(III) prin adsorbție. Izoterma Freundlich este cea care descrie cu mai multă precizie procesul de adsorbție, coeficientul, R^2 , fiind aproximativ 1.

Datele experimentale specifice procesului de adsorbție a Eu(III) pe materialul MgSiO₃-TEABr și pe materialul MgSiO₃-tiouree, se modelează bine după izoterma Langmuir, aceasta descriind cu mai multă rigurozitate procesul, întrucât valoarea coeficientului de corelație $R^2 \sim 1$.

Procesul de adsorbție a Eu(III) pe materialul MgSiO₃-tiouree, se modelează după izoterma Sips, dar și după Langmuir, deoarece coeficienții R^2 au valori apropiate. Întrucât valoarea factorului de eterogenitate, $1/n_S$ (0,434), este mai mare decât valoarea factorului, $1/n_F$ se presupune faptul că mecanismul de adsorbție decurge în monostrat și este mai riguros descris de izoterma Sips.

5.2.2.3. Adsorbția REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda ultrasonării

a) Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție

O altă metodă utilizată pentru funcționalizarea MgSiO₃ a fost metoda ultrasonării. Și în acest caz a fost studiat raportul dintre cantitatea de material cu proprietăți adsorbante utilizat și volumul soluției de ioni metalici care influențează procesul de adsorbție, în vederea stabilirii cantității optime de material necesară desfășurării cu rezultate bune a procesului de adsorbție a REEs.

Datele experimentale privind influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție a MgSiO₃ funcționalizat prin metoda ultrasonării sunt prezentate în Tabelul 5.17.

Din datele prezentate în Tabelul 5.17, reiese faptul că, odată cu creșterea raportului S:L crește capacitatea de adsorbție, dar la rapoarte mai mari de 0,1:25, creșterea capacității de adsorbție este nesemnificativă. Prin urmare, raportul la care se vor efectua studiile în continuare este **S:L=0,1:25**.

Tabelul 5.17 Influența raportului suport solid:lichid asupra capacității de adsorbție a MgSiO_3 modificată chimic prin funcționalizare prin metoda ultrasonării

Materialul	Capacitatea de adsorbție a REEs (mg/g)				
	Raport S:L	0,05:25	0,1:25	0,15:25	0,2:25
	Ionul metalic				
MgSiO_3 - Na- β -gli-P	Eu(III)	1,45	2,87	2,89	2,92
	Nd(III)	2,53	5,19	5,22	5,25
	La(III)	2,24	4,49	4,52	4,54
MgSiO_3 - TEABr	Eu(III)	2,76	5,23	5,24	5,26
	Nd(III)	3,45	6,81	6,83	6,85
	La(III)	4,76	9,68	9,70	9,73
MgSiO_3 - tiouree	Eu(III)	2,19	4,22	4,25	4,28
	Nd(III)	2,86	5,48	5,50	5,52
	La(III)	3,67	7,34	7,37	7,40
MgSiO_3 - TBAH2P	Eu(III)	1,56	3,43	3,45	3,48
	Nd(III)	2,75	5,63	5,66	5,68
	La(III)	3,66	6,83	6,86	6,88

b) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție. Studii cinetice și termodinamice

- Influența timpului de contact și a temperaturii

În Tabelul 5.18 și respectiv în Figurile Figura 5.50-5.53 sunt prezentate datele experimentale obținute în vederea stabilirii modului în care timpul de contact și temperatura influențează capacitatea de adsorbție a MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării.

Tabelul 5.18 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării

Materialul	Timp de contact (min)	298K		308K		318K	
		C_{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C_{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C_{rez} (mg/L)	q (mg/g)
MgSiO_3 -Na- β -gli-P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	30,65	4,83	30,45	4,86	30,45	4,87
	30	28,57	5,34	28,40	5,37	28,33	5,40
	45	27,56	5,58	27,46	5,61	27,45	5,63
	60	24,66	6,32	24,60	6,34	24,46	6,36
	90	24,50	6,34	24,50	6,36	24,34	6,38
	120	24,45	6,36	24,36	6,40	24,27	6,41
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	32,56	4,33	32,43	4,37	32,38	4,38
	30	28,45	5,37	28,40	5,38	28,20	5,41
	45	26,36	5,89	26,30	5,90	26,10	5,93
	60	22,75	6,78	22,60	6,81	22,52	6,84
	90	22,65	6,80	22,51	6,82	22,40	6,87
	120	22,53	6,82	22,41	6,86	22,30	6,90
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	32,64	4,33	32,45	4,36	32,35	4,39
	30	26,84	5,77	26,65	5,79	26,58	5,83
	45	23,45	6,60	23,26	6,64	23,20	6,66
	60	21,63	7,05	21,50	7,09	21,42	7,12
	90	21,50	7,09	21,39	7,12	21,30	7,15
	120	21,42	7,12	21,29	7,16	21,15	7,18
MgSiO_3 -TEABr	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	32,84	4,26	32,53	4,34	32,50	4,35
	30	27,36	5,62	27,22	5,67	27,15	5,69
	45	26,34	5,89	26,27	5,90	26,10	5,93
	60	24,52	6,32	24,45	6,34	24,33	6,38
	90	24,44	6,35	24,35	6,37	24,26	6,40
	120	24,35	6,37	24,23	6,41	24,13	6,42
	Nd(III)						

	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
	15	35,56	3,58	35,54	3,60	35,40	3,62		
	30	29,47	5,10	29,41	5,12	29,35	5,14		
	45	26,37	5,88	26,30	5,90	26,18	5,93		
	60	24,94	6,23	24,86	6,25	24,70	6,28		
	90	24,84	6,25	24,70	6,29	24,65	6,31		
	120	24,78	6,27	24,65	6,29	24,54	6,33		
	La(III)								
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
	15	32,74	4,29	32,55	4,34	32,40	4,37		
	30	27,54	5,59	27,36	5,62	27,30	5,64		
	45	25,47	6,10	25,36	6,12	25,30	6,16		
	60	23,64	6,54	23,60	6,56	23,54	6,58		
	90	23,54	6,57	23,50	6,59	23,46	6,61		
	120	23,5	6,59	23,43	6,62	23,36	6,6269		
	MgSiO ₃ -tiouree	Eu(III)							
		0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00	
15		35,64	3,58	35,48	3,62	35,40	3,64		
30		30,76	4,78	30,67	4,81	30,55	4,83		
45		27,86	5,49	27,80	5,51	27,70	5,55		
60		24,65	6,31	24,57	6,32	24,50	6,35		
90		24,54	6,33	24,50	6,35	24,40	6,38		
120		24,45	6,36	24,38	6,39	24,32	6,41		
Nd(III)									
0		50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
15		32,63	4,32	32,45	4,35	32,33	4,39		
30		28,54	5,33	28,47	5,35	28,45	5,36		
45		26,38	5,88	26,26	5,89	26,20	5,91		
60		24,54	6,34	24,45	6,36	24,40	6,37		
90		24,5	6,36	24,40	6,37	24,27	6,39		
120		24,45	6,37	24,32	6,40	24,20	6,42		
La(III)									
0		50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
15		32,76	4,28	32,65	4,30	32,58	4,32		
30		29,64	5,05	29,60	5,08	29,50	5,10		
45		26,73	5,79	26,63	5,81	26,55	5,84		
60	24,64	6,30	24,55	6,33	24,46	6,36			
90	24,57	6,33	24,50	6,36	24,35	6,38			
120	24,50	6,36	24,38	6,38	24,28	6,41			
MgSiO ₃ -TBAH2P	Eu(III)								
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		
	15	32,64	4,31	32,56	4,34	32,50	4,35		
	30	28,74	5,29	28,65	5,30	28,58	5,32		
	45	26,73	5,79	26,68	5,80	26,60	5,83		
	60	24,65	6,29	24,55	6,32	24,45	6,35		
	90	24,60	6,31	24,50	6,34	24,43	6,37		
	120	24,55	6,33	24,44	6,35	24,34	6,38		
	Nd(III)								
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00		

	15	34,53	3,84	34,40	3,87	34,30	3,89
	30	28,54	5,34	28,47	5,37	28,31	5,39
	45	26,74	5,80	26,60	5,82	26,50	5,85
	60	24,37	6,36	24,28	6,39	24,19	6,42
	90	24,30	6,39	24,19	6,42	24,08	6,44
	120	24,20	6,41	24,10	6,43	24,01	6,47
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	34,74	3,79	34,65	3,81	34,50	3,84
	30	28,74	5,29	28,67	5,32	28,56	5,34
	45	26,45	5,86	26,40	5,88	26,27	5,89
	60	23,11	6,70	22,95	6,73	22,90	6,75
	90	23,00	6,72	22,90	6,75	22,84	6,77
	120	22,90	6,74	22,80	6,76	22,72	6,79

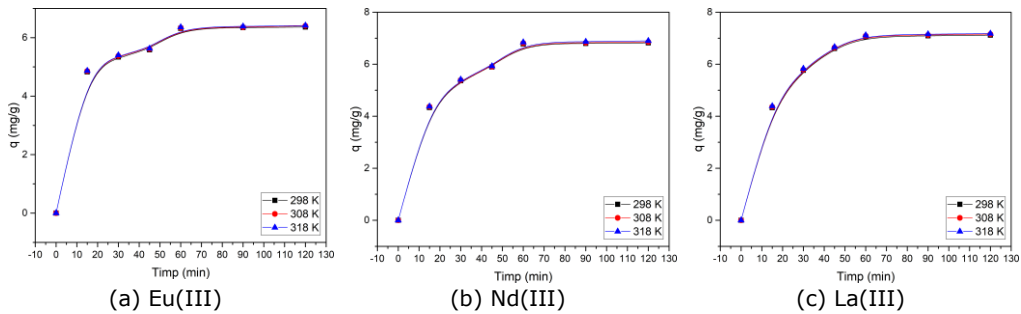


Figura 5.50 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-Na-β-gli-P

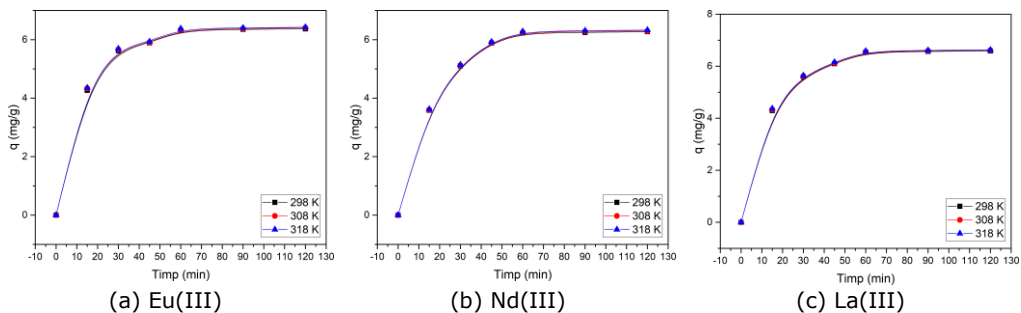


Figura 5.51 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TEABr

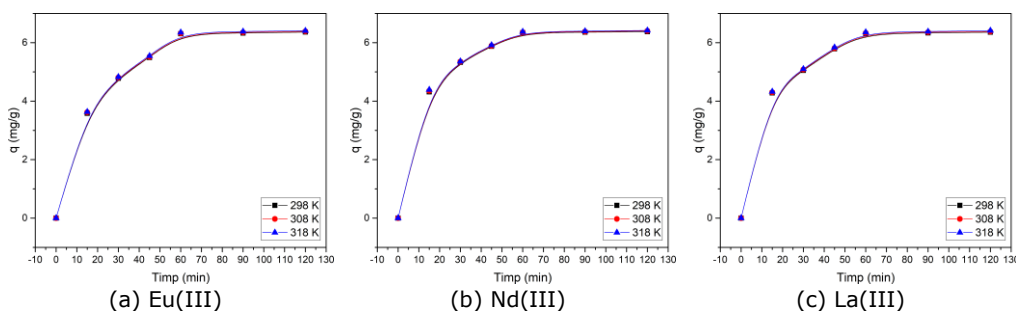


Figura 5.52 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-tiouree

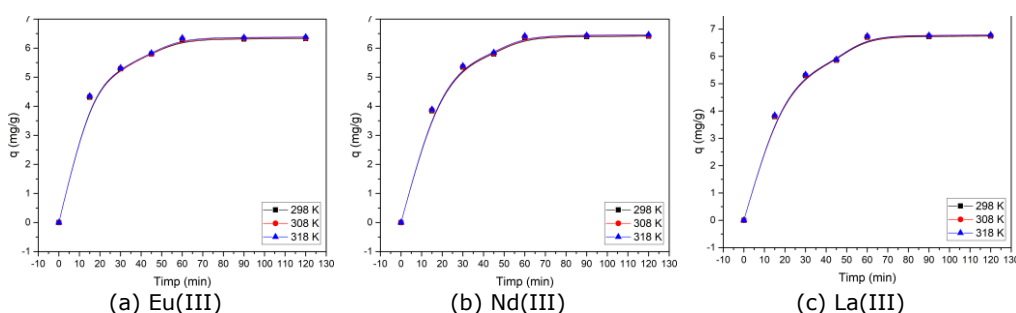


Figura 5.53 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TBAH₂P

Din analiza datelor experimentale prezentate în Figurile Figura 5.50-5.53 se observă că odată cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție până la atingerea unei valori constante. Valoarea constantă a capacității de adsorbție este atinsă după 45 minute, pentru toate materialele studiate. Similar, se observă că în cazul creșterii temperaturii în intervalul 298 la 318 K are loc creșterea capacității de adsorbție a MgSiO₃ funcționalizat prin metoda ultrasonării.

Astfel, pentru **recuperarea La(III)** cea mai mare valoare a capacității de adsorbție o are materialul MgSiO₃-Na-β-gli-P și anume **7,0 mg La(III)/g**, iar cea mai mică capacitate de adsorbție o prezintă celelalte trei materiale și anume MgSiO₃-TEABr, MgSiO₃-tiouree și MgSiO₃-TBAH₂P și anume 6,3 mg La(III)/g.

În cazul **recuperării Eu(III)**, toate cele patru materiale studiate prezintă aceeași capacitate de adsorbție și anume **6,3 mg Eu(III)/g**.

În cazul **recuperării Nd(III)** materialul MgSiO₃-Na-β-gli-P prezintă capacitatea de adsorbție cea mai mare și anume **6,7 mg Nd(III)/g** și materialul MgSiO₃-TEABr prezintă capacitatea de adsorbție cea mai mică, 6,2 mg Nd(III)/g.

Pe baza rezultatelor obținute, în studiile ulterioare se va utiliza **timpul de contact de 60 minute și temperatura de 298 K**.

- Studii cinetice

Studiile privind cinetica proceselor de adsorbție a REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda ultrasonării s-au realizat prin modelarea matematică a datelor experimentale prezentate în Tabelul 5.18 utilizând modelele cinetice de pseudo-ordin 1 și respectiv pseudo-ordin 2. Reprezentările grafice asociate modelării matematice a datelor experimentale utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 1 sunt prezentate în Figurile 5.54-5.57.

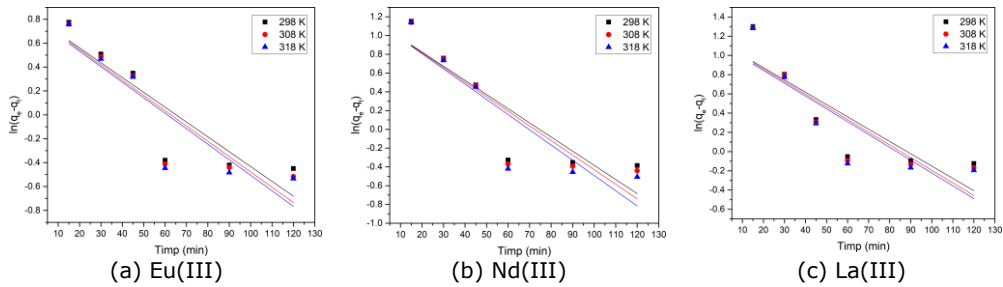


Figura 5.54 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO₃-Na-β-gli-P la diferite temperaturi

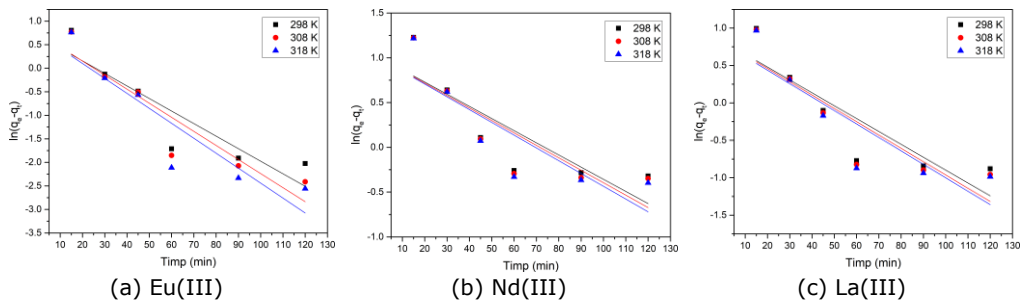


Figura 5.55 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO₃-TEABr la diferite temperaturi

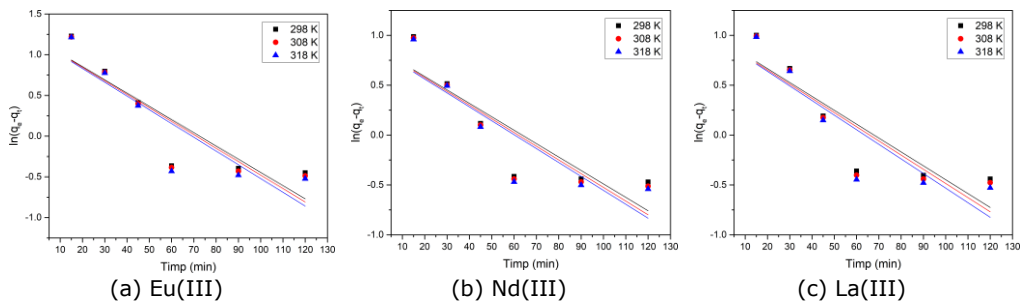


Figura 5.56 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO₃-tiouree la diferite temperaturi

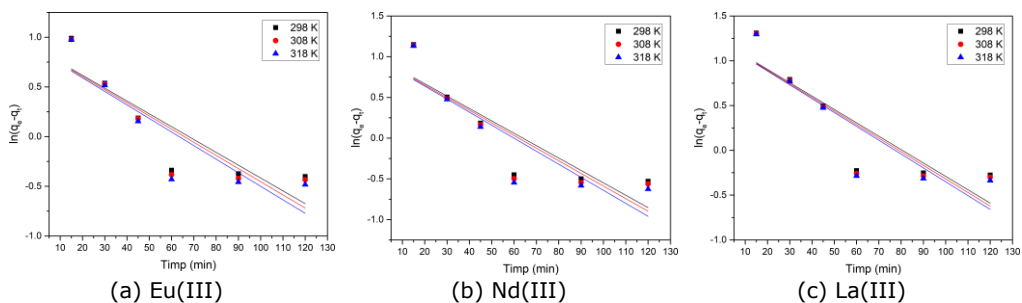


Figura 5.57 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul MgSiO₃-TBAH2P la diferite temperaturi

Pe baza ecuațiilor dreptelor reprezentând forma liniară a modelelor matematice utilizate în cadrul studiilor cinetice au fost determinați parametrii cinetici asociați modelului cinetic de pseudo-ordin 1 utilizat pentru descrierea proceselor de adsorbție a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin ultrasonare. Rezultatele astfel obținute sunt prezentate în Tabelul 5.19.

Tabelul 5.19 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,\text{calc}}$ (mg/g)	R^2
MgSiO_3 -Na- β -gli-P	Eu(III)	298	6,36	0,0124	2,25	0,7964
		308	6,40	0,0128	2,23	0,8114
		318	6,41	0,0130	2,21	0,8024
	Nd(III)	298	6,82	0,0151	3,08	0,7855
		308	6,86	0,0156	3,09	0,7902
		318	6,90	0,0162	3,10	0,7953
	La(III)	298	7,12	0,0128	3,09	0,7403
		308	7,16	0,0132	3,07	0,7435
		318	7,18	0,0133	3,04	0,7423
MgSiO_3 -TEABr	Eu(III)	298	6,37	0,0266	1,99	0,8210
		308	6,41	0,0299	2,12	0,8634
		318	6,42	0,0318	2,09	0,8397
	Nd(III)	298	6,27	0,0136	2,72	0,7144
		308	6,29	0,0139	2,71	0,7156
		318	6,33	0,0143	2,70	0,7218
	La(III)	298	6,59	0,0172	2,28	0,7720
		308	6,62	0,0178	2,26	0,7815
		318	6,63	0,0180	2,22	0,7733
MgSiO_3 -tiouree	Eu(III)	298	6,36	0,0162	3,25	0,7892
		308	6,39	0,0165	3,24	0,7957
		318	6,41	0,0169	3,22	0,7917
	Nd(III)	298	6,37	0,0135	2,36	0,7598
		308	6,40	0,0137	2,34	0,7686
		318	6,42	0,0139	2,32	0,7694
	La(III)	298	6,36	0,0139	2,57	0,7803
		308	6,38	0,0142	2,55	0,7792
		318	6,41	0,0146	2,54	0,7817
MgSiO_3 -TBAH2P	Eu(III)	298	6,33	0,0129	2,40	0,7689
		308	6,35	0,0132	2,39	0,7670
		318	6,38	0,0136	2,37	0,7678
	Nd(III)	298	6,41	0,0152	2,64	0,7630
		308	6,43	0,0155	2,62	0,7589
		318	6,47	0,0160	1,80	0,7652
	La(III)	298	6,74	0,0149	3,33	0,7711
		308	6,76	0,0152	3,31	0,7679
		318	6,79	0,0155	3,30	0,7730

Pe baza analizei parametrilor cinetici prezentați în Tabelul 5.19 se observă că în cazul modelării datelor experimentale cu ajutorul modelului cinetic de pseudo-ordin 1 valorile coeficienților de corelare R^2 sunt mai mici decât valoarea unitară, deci se poate afirma că acest model cinetic nu descrie cu rigurozitate procesul de adsorbție a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin ultrasunare.

Ținând cont de acest lucru am realizat modelarea matematică a datelor experimentale, utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru rezultatele obținute la cele trei temperaturi de lucru. Dependențele liniare obținute prin modelare matematică sunt prezentate grafic în Figurile 5.58-5.61.

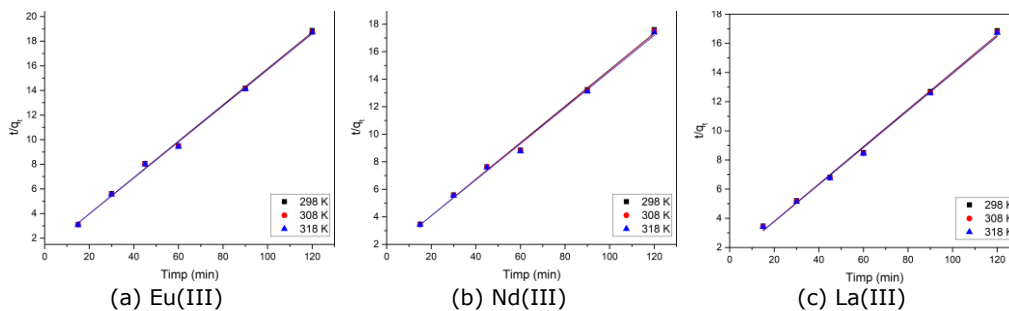


Figura 5.58 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$

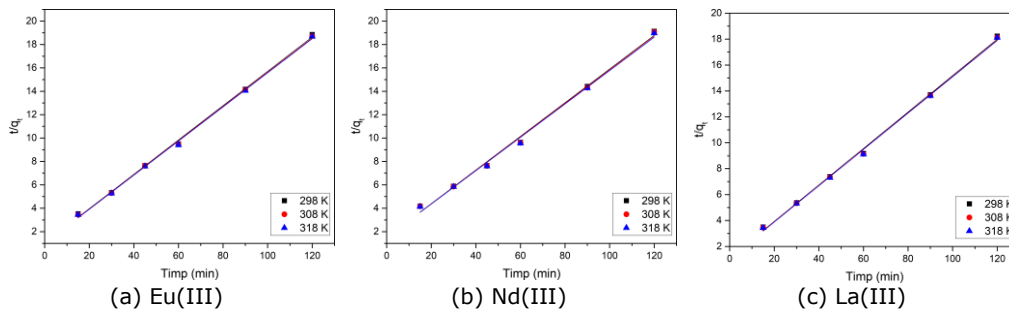


Figura 5.59 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$

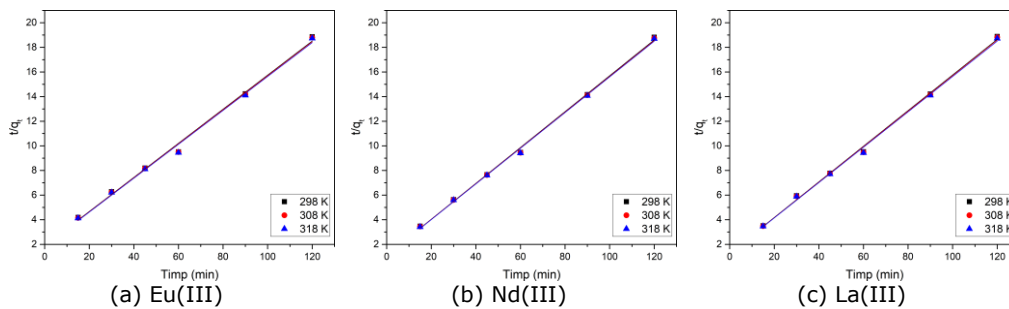
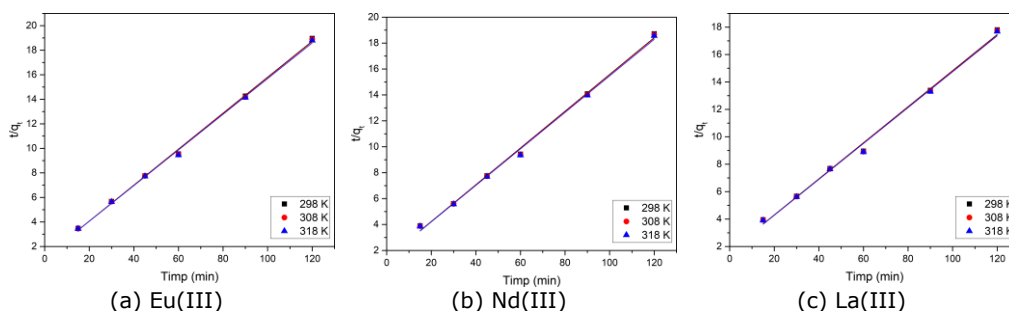


Figura 5.60 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-tiouree}$



(a) Eu(III) (b) Nd(III) (c) La(III)
 Figura 5.61 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-TBAH2P}$

Plecând de la dependențele liniare prezentate în Figurile 5.58-5.61 au fost evaluați parametrii cinetici asociați modelului cinetic de pseudo-ordin 2 folosit pentru modelarea matematică a datelor experimentale obținute pentru adsorbția pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării, parametri prezentați în Tabelul 5.20.

Tabelul 5.20 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,\text{calc}}$ (mg/g)	R^2
$\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$	Eu(III)	298	6,36	44,12	6,78	0,9977
		308	6,40	44,72	6,82	0,9979
		318	6,41	45,30	6,82	0,9979
	Nd(III)	298	6,82	39,56	7,54	0,9966
		308	6,86	39,98	7,58	0,9966
		318	6,90	40,38	7,63	0,9966
	La(III)	298	7,12	48,83	7,82	0,9969
		308	7,16	49,69	7,86	0,9970
		318	7,18	50,66	7,87	0,9970
$\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$	Eu(III)	298	6,37	45,06	6,81	0,9985
		308	6,41	46,25	6,84	0,9987
		318	6,42	47,49	6,86	0,9986
	Nd(III)	298	6,27	31,86	6,95	0,9952
		308	6,29	32,33	6,98	0,9951
		318	6,33	32,72	7,01	0,9953
	La(III)	298	6,59	45,10	7,11	0,9982
		308	6,62	46,09	7,14	0,9983
		318	6,63	47,14	7,14	0,9983
$\text{MgSiO}_3\text{-tiouree}$	Eu(III)	298	6,36	27,41	7,23	0,9951
		308	6,39	27,87	7,24	0,9954
		318	6,41	28,32	7,26	0,9953
	Nd(III)	298	6,37	41,71	6,87	0,9984
		308	6,40	42,34	6,89	0,9985
		318	6,42	42,99	6,90	0,9985

MgSiO ₃ -TBAH2P	La(III)	298	6,36	36,95	6,91	0,9977
		308	6,38	37,60	6,93	0,9977
		318	6,41	38,13	6,97	0,9978
	Eu(III)	298	6,33	40,53	6,82	0,9985
		308	6,35	41,05	6,85	0,9984
		318	6,38	41,47	6,88	0,9984
	Nd(III)	298	6,41	35,32	7,05	0,9970
		308	6,43	35,98	7,07	0,9969
		318	6,47	36,48	7,10	0,9970
La(III)	298	6,74	34,36	7,60	0,9954	
	308	6,76	34,86	7,62	0,9953	
	318	6,79	35,30	7,64	0,9955	

Analizând rezultatele prezentate în tabelul anterior se poate observa că valoarea coeficientului de corelare, R^2 , este foarte apropiată de 1, ceea ce semnifică faptul că modelul cinetic de pseudo-ordin 2 descrie foarte bine cinetica procesului de adsorbție a REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin ultrasonare. Valorile capacităților de adsorbție ale materialelor studiate în timpul determinărilor experimentale, calculate pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 2 sunt în deplină concordanță cu valorile capacităților de adsorbție obținute experimental. Acest lucru evidențiază încă odată faptul că cinetica procesului de adsorbție a REES pe materialele studiate este descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin 2, model care se bazează pe ipoteza că etapa determinantă de viteză poate fi un proces de adsorbție chimică, ceea ce implică un schimb de electroni între suprafața adsorbantă și speciile adsorbite.

Și în acest caz au fost evaluate valorile energiei de activare pentru procesele de adsorbție ale Eu(III), Nd(III) și respectiv La(III) pe MgSiO₃ funcționalizat cu Na-β-gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P prin metoda ultrasonării. Practic acest lucru a fost posibil prin utilizarea ecuației Arrhenius și respectiv a constantei de viteză calculată pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 2. În vederea obținerii valorilor E_a au fost reprezentate grafic dependențele liniare dintre $\ln k_2$ și $1/T$ prezentate în Figurile 5.62-5.65.

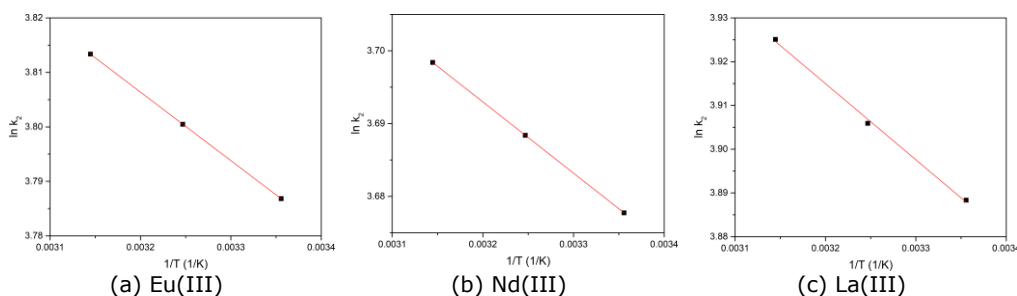


Figura 5.62 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-Na-β-gli-P

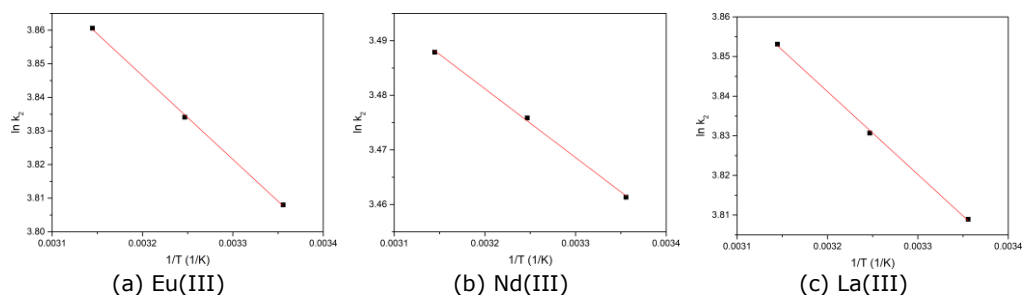


Figura 5.63 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TEABr

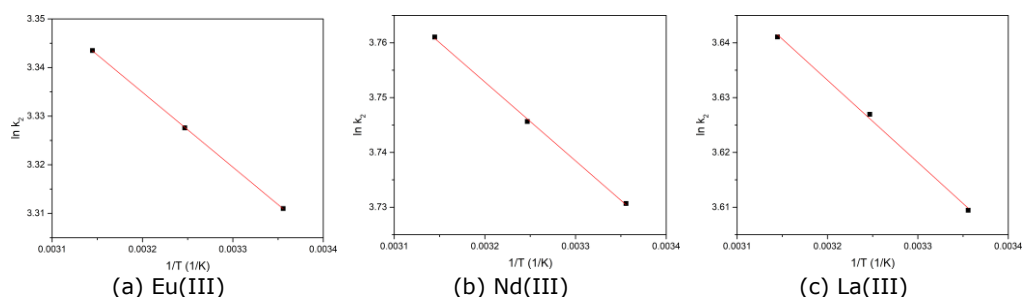


Figura 5.64 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-tiouree

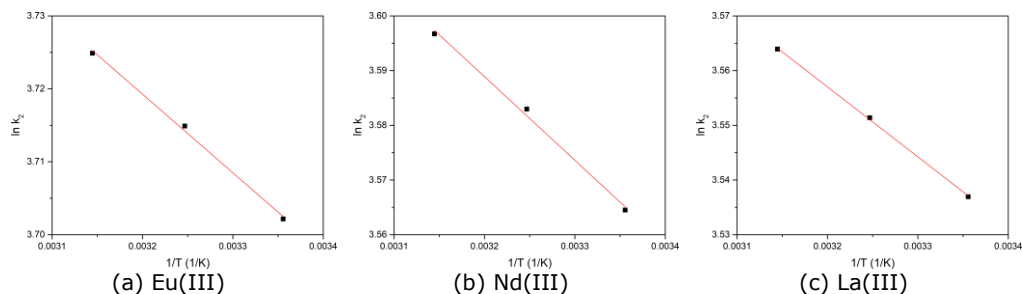


Figura 5.65 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe MgSiO₃-TBAH₂P

Din aceste reprezentări grafice au fost determinate valorile energiilor de activare pentru procesele de adsorbție studiate, valori prezentate în Tabelul 5.21.

Analizând datele prezentate în Tabelul 5.21 se poate constata că valorile energiilor de activare asociate proceselor de adsorbție studiate sunt sub valoarea de 8 kJ/mol ceea ce sugerează faptul că procesul de adsorbție este un proces fizic [152, 207].

Tabelul 5.21 Valorile energiei de activare pentru procesul de adsorbție a REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	Energia de activare E_a (kJ/mol)	R^2
MgSiO_3 - Na- β -gli-P	Eu(III)	1,04	1,0000
	Nd(III)	0,81	1,0000
	La(III)	1,44	0,9980
MgSiO_3 -TEABr	Eu(III)	2,07	0,9995
	Nd(III)	1,04	0,9988
	La(III)	1,73	0,9993
MgSiO_3 - tiouree	Eu(III)	1,27	1,0000
	Nd(III)	1,19	0,9993
	La(III)	1,24	0,9982
MgSiO_3 - TBAH2P	Eu(III)	0,89	0,9974
	Nd(III)	1,27	0,9957
	La(III)	1,06	0,9995

- Studii termodinamice

Pentru a stabili dacă adsorbția metalelor rare Eu(III), Nd(III) și La(III) pe suprafața MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării se desfășoară spontan, a fost calculată valoarea energiei libere Gibbs (ΔG^0), utilizând ecuația van't Hoff. Astfel, pe baza ecuației drepte obținută prin reprezentarea grafică a dependenței $\ln K_d$ funcție de $1/T$ (Figurile 5.66-5.69) sunt evaluate valorile variației entropiei (ΔS^0) și respectiv valorile variației entalpiei (ΔH^0).

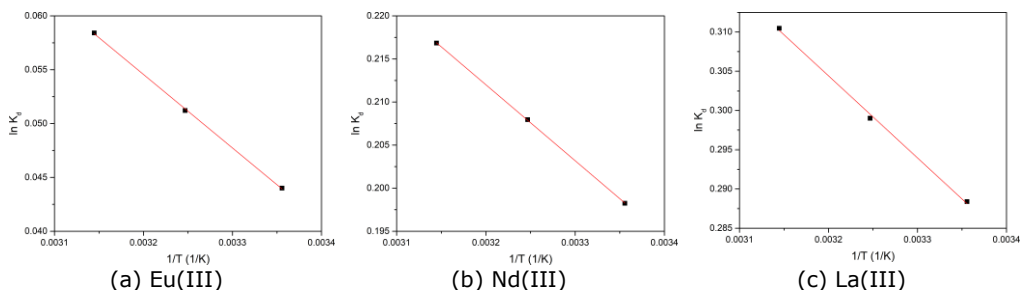


Figura 5.66 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO_3 -Na- β -gli-P

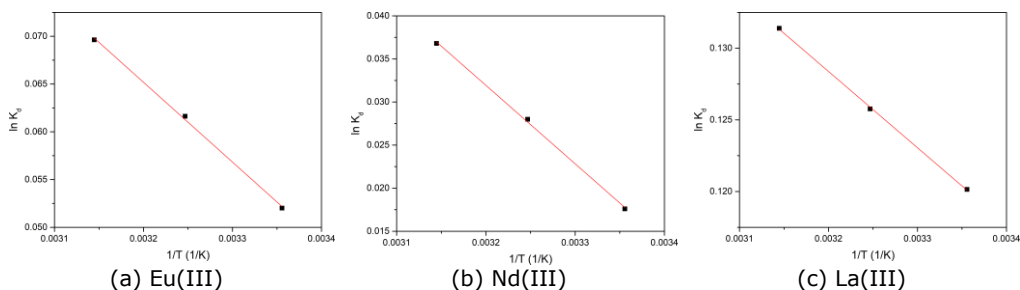


Figura 5.67 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO_3 -TEABr

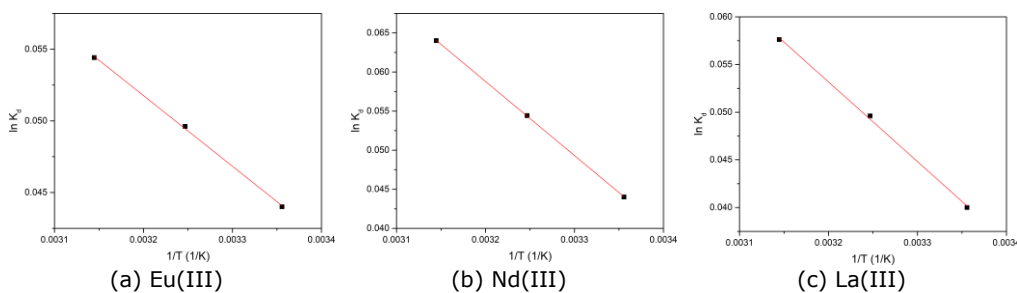


Figura 5.68 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO_3 -tiouree

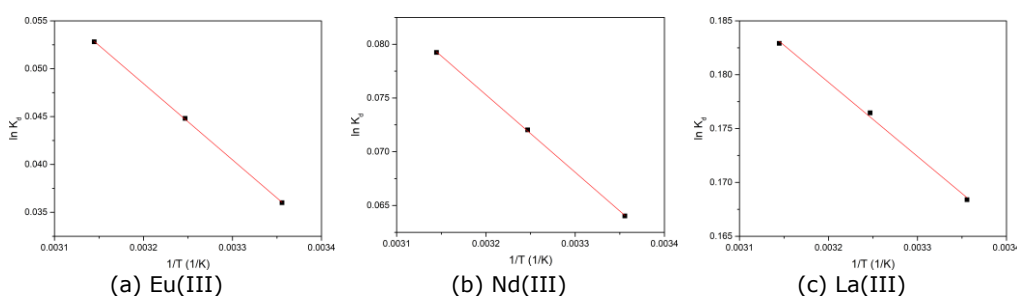


Figura 5.69 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO_3 -TBAH2P

În Tabelul 5.22 sunt prezentați parametrii termodinamici calculați pentru adsorbția REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării.

Tabelul 5.22 Parametri termodinamici pentru adsorbția REEs pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)	ΔG^0 (kJ/mol)			R^2
				298K	308K	318K	
MgSiO_3 -Na- β -gli-P	Eu(III)	0,56	2,26	-0,10	-0,13	-0,15	0,9996
	Nd(III)	0,73	4,10	-0,49	-0,53	-0,57	1,0000
	La(III)	0,86	5,31	-0,71	-0,76	-0,82	0,9984
MgSiO_3 -TEABr	Eu(III)	0,69	2,76	-0,12	-0,15	-0,18	0,9989
	Nd(III)	0,75	2,68	-0,044	-0,070	-0,097	0,9991
	La(III)	0,44	2,48	-0,29	-0,32	-0,34	0,9996
MgSiO_3 -tiouree	Eu(III)	0,41	1,74	-0,10	-0,12	-0,14	0,9993
	Nd(III)	0,78	3,01	-0,10	-0,13	-0,16	1,0000
	La(III)	0,69	2,66	-0,099	-0,012	-0,015	0,9989
MgSiO_3 -TBAH2P	Eu(III)	0,66	2,52	-0,089	-0,11	-0,13	0,9999
	Nd(III)	0,59	2,54	-0,15	-0,18	-0,20	0,9999
	La(III)	0,57	3,32	-0,41	-0,45	-0,48	0,9980

Din datele prezentate în Tabelul 5.22 se observă că valorile energiei libere Gibbs pentru procesele de adsorbție studiate sunt negative, ceea ce sugerează faptul că procesele de adsorbție ale REEs studiate pe MgSiO_3 funcționalizat prin ultrasonare

sunt procese care se desfășoară spontan. De asemenea, se observă că valorile energiei libere Gibbs, ΔG^0 , sunt foarte apropiate pentru toate cele trei temperaturi de lucru, ceea ce sugerează faptul că procesele de adsorbție studiate sunt influențate de creșterea temperaturii, dar nesemnificativ. Astfel că, din punct de vedere economic se poate lucra la temperatura de 298 K.

Valorile pozitive ale entalpiei, ΔH^0 confirmă faptul că procesele de adsorbție sunt endoterme, fapt susținut și de ușoara creștere a capacității de adsorbție la echilibru, cât și a constantei de viteză k_2 determinată pe baza modelului de pseudo-ordin 2 simultan cu creșterea temperaturii.

Valorile pozitive ale entropiei, ΔS^0 , sugerează faptul că procesele de adsorbție au ca efect o creștere a gradului de dezordine la interfața lichid/solid.

c) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție

Izotermele de adsorbție a REEs sunt foarte importante pentru analiza procesului de adsorbție. În acest sens s-a studiat influența concentrației inițiale a REEs asupra capacității de adsorbție a $MgSiO_3$ funcționalizat cu cei patru extractanți. Datele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 5.23.

Tabelul 5.23 Dependența capacității de adsorbție a $MgSiO_3$ funcționalizat cu diverși extractanți funcție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs

Materialul	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	$q_{m,exp}$ (mg/g)
$MgSiO_3$ -Na- β -gli-P	Eu(III)		
	10	3,80	1,55
	30	12,44	4,37
	50	24,66	6,32
	80	48,60	7,83
	100	65,75	8,56
	150	115,51	8,59
	200	165,43	8,62
	Nd(III)		
	10	3,45	1,63
	30	11,67	4,55
	50	22,75	6,78
	80	47,67	8,06
	100	64,74	8,76
	150	114,61	8,79
	200	164,55	8,82
	La(III)		
	10	3,52	1,61
	30	10,74	4,80
	50	21,63	7,05
	80	46,34	8,37
100	62,53	9,31	
150	112,45	9,34	
200	162,23	9,38	
$MgSiO_3$ -TEABr	Eu(III)		
	10	3,65	1,58
	30	11,75	4,53

	50	24,52	6,32	
	80	50,53	7,33	
	100	67,64	8,04	
	150	117,44	8,08	
	200	167,44	8,11	
	Nd(III)			
	10	2,98	1,75	
	30	12,54	4,35	
	50	24,94	6,23	
	80	49,76	7,51	
	100	67,63	8,05	
	150	117,46	8,07	
	200	167,31	8,10	
	La(III)			
	10	4,64	1,34	
	30	12,64	4,32	
	50	23,64	6,54	
	80	46,75	8,29	
	100	62,45	9,34	
	150	112,24	9,37	
200	162,05	9,40		
MgSiO ₃ - tiouree	Eu(III)			
	10	3,95	1,51	
	30	12,65	4,31	
	50	24,65	6,31	
	80	49,73	7,54	
	100	66,64	8,29	
	150	116,50	8,32	
	200	166,44	8,35	
	Nd(III)			
	10	3,54	1,61	
	30	12,53	4,34	
	50	24,54	6,34	
	80	48,64	7,80	
	100	65,73	8,52	
	150	115,64	8,53	
	200	165,55	8,58	
	La(III)			
	10	3,93	1,51	
	30	12,64	4,33	
	50	24,64	6,30	
80	47,75	8,03		
100	64,93	8,71		
150	114,83	8,74		
200	164,54	8,79		
MgSiO ₃ - TBAH2P	Eu(III)			
	10	3,94	1,51	
	30	12,67	4,31	
	50	24,65	6,29	

80	47,65	8,05
100	65,54	8,56
150	115,34	8,60
200	165,34	8,63
Nd(III)		
10	4,04	1,48
30	12,37	4,39
50	24,37	6,36
80	48,33	7,89
100	64,63	8,80
150	114,47	8,82
200	164,35	8,86
La(III)		
10	4,05	1,48
30	11,62	4,56
50	23,11	6,70
80	45,73	8,51
100	64,36	8,87
150	114,21	8,89
200	164,20	8,91

Din analiza datelor experimentale prezentate se poate observa că odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției de ioni metalici crește și capacitatea de adsorbție a materialelor studiate până la atingerea unei capacități maxime. Cele mai mari capacități de adsorbție s-a regăsit pentru La(III) în cazul adsorbției pe $\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$ și pe $\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$ și anume 9,40 mg La(III)/g. Cele mai mici capacități de adsorbție s-au înregistrat pentru Eu(III) și Nd(III) în cazul adsorbției pe $\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$ și anume 8,10 mg/g.

Izotermele de adsorbție și parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips, specifice procesului de adsorbție a Eu(III), Nd(III) și La(III) pe materialele $\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$, $\text{MgSiO}_3\text{-TEABr}$, $\text{MgSiO}_3\text{-tiouree}$ și $\text{MgSiO}_3\text{-TBAH2P}$ prin metoda ultrasonării sunt prezentate în Figurile Figura 5.70-5.73 și Tabelul 5.24. Pentru trasarea celor trei izoterme s-a reprezentat grafic q_e funcție de C_e .

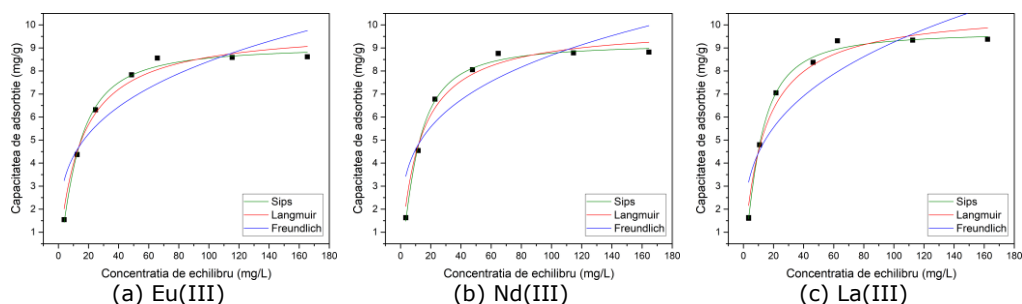


Figura 5.70 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-Na-}\beta\text{-gli-P}$

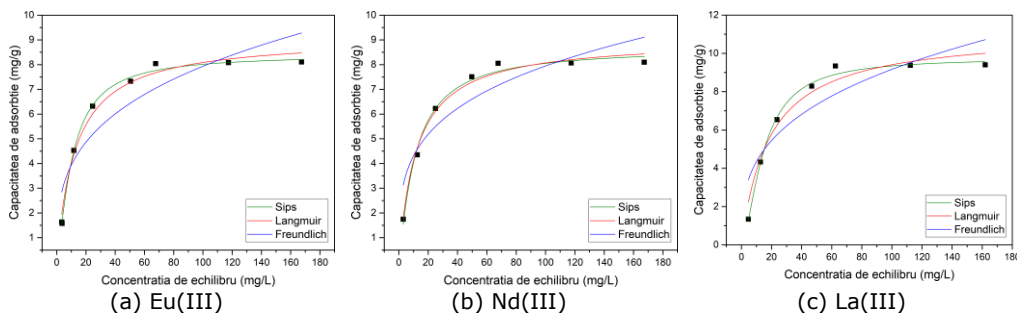


Figura 5.71 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TEABr

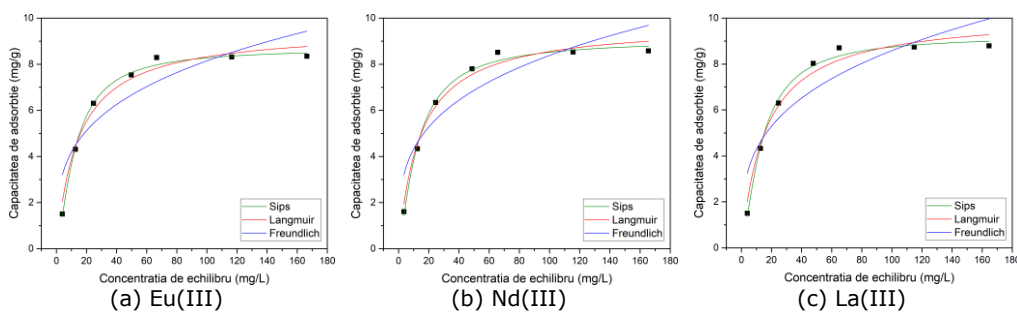


Figura 5.72 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-tiouree

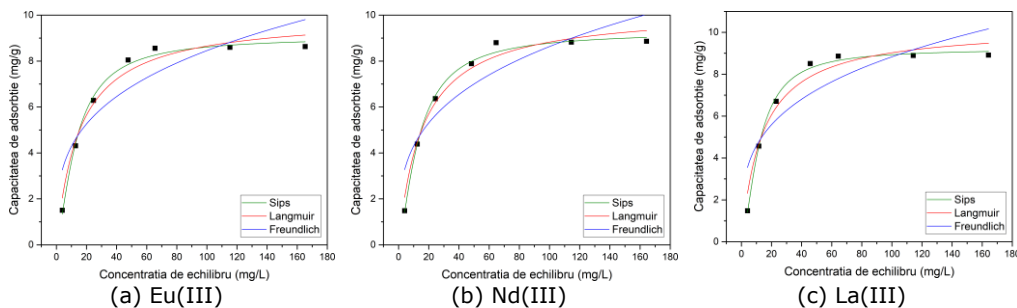


Figura 5.73 Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul MgSiO₃-TBAH2P

Tabelul 5.24 Parametri izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe MgSiO₃ funcționalizat prin metoda ultrasonării

Izoterma Langmuir					
Materialul	Ionul metalic	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	Eu(III)	8,62	0,067	9,88	0,9778
	Nd(III)	8,82	0,078	9,96	0,9764
	La(III)	9,38	0,073	10,70	0,9785
MgSiO ₃ -TEABr	Eu(III)	8,11	0,078	9,12	0,9847
	Nd(III)	8,10	0,083	9,03	0,9861

	La(III)	9,40	0,053	11,15	0,9592
MgSiO ₃ - tiouree	Eu(III)	8,35	0,068	9,53	0,9753
	Nd(III)	8,58	0,069	9,77	0,9805
	La(III)	8,79	0,062	10,17	0,9739
MgSiO ₃ - TBAH2P	Eu(III)	8,63	0,065	9,98	0,9706
	Nd(III)	8,86	0,062	10,23	0,9745
	La(III)	8,91	0,071	10,28	0,9574
Izoterma Freundlich					
Materialul	Ionul metalic	K_F (L/mg)	$1/n_F$	R^2	
MgSiO ₃ - Na-β-gli-P	Eu(III)	2,20	0,292	0,8081	
	Nd(III)	2,43	0,276	0,7941	
	La(III)	2,14	0,318	0,8225	
MgSiO ₃ - TEABr	Eu(III)	1,96	0,304	0,8319	
	Nd(III)	2,34	0,265	0,8249	
	La(III)	2,07	0,323	0,7898	
MgSiO ₃ - tiouree	Eu(III)	2,16	0,288	0,8005	
	Nd(III)	2,23	0,287	0,8144	
	La(III)	2,15	0,300	0,8043	
MgSiO ₃ - TBAH2P	Eu(III)	2,18	0,295	0,7928	
	Nd(III)	2,15	0,302	0,8082	
	La(III)	2,38	0,284	0,7573	
Izoterma Sips					
Materialul	Ionul metalic	K_S	q_s (mg/g)	$1/n_s$	R^2
MgSiO ₃ - Na-β-gli-P	Eu(III)	0,030	9,07	1,37	0,9930
	Nd(III)	0,033	9,18	1,40	0,9939
	La(III)	0,034	9,69	1,42	0,9964
MgSiO ₃ - TEABr	Eu(III)	0,043	8,41	1,33	0,9968
	Nd(III)	0,060	8,70	1,16	0,9873
	La(III)	0,013	9,77	1,62	0,9930
MgSiO ₃ - tiouree	Eu(III)	0,027	8,70	1,42	0,9944
	Nd(III)	0,035	9,08	1,32	0,9912
	La(III)	0,024	9,25	1,42	0,9922
MgSiO ₃ - TBAH2P	Eu(III)	0,023	9,06	1,45	0,9918
	Nd(III)	0,025	9,29	1,42	0,9926
	La(III)	0,018	9,21	1,61	0,9947

Din datele prezentate în Tabelul 5.24 se poate observa că factorul de eterogenitate $1/n_f$ are valori cuprinse între 0,27 și 0,32, prezentând astfel o abatere importantă de la valoarea unitară, ceea ce sugerează faptul că suprafața materialelor studiate prezintă eterogenitate ridicată.

De asemenea, se poate observa că în cazul izotermei Freundlich, indiferent de natura extractantului utilizat pentru funcționalizarea MgSiO₃, a fost obținut cel mai mic coeficient de corelare, R^2 , ceea ce echivalează cu faptul că acest model nu descrie cu suficientă acuratețe procesele de adsorbție studiate. Valorile coeficientului de corelare cele mai apropiate de valoarea unitară au fost obținute pentru izoterma Sips,

ceea ce sugerează faptul că procesele de adsorbție studiate sunt cel mai bine descrise de izoterma Sips.

Cel mai mare coeficient de corelare s-a obținut pentru procesul de adsorbție a Eu(III) pe materialul MgSiO₃-TEABr ($R^2=0,9968$), iar cel mai mic pentru procesul de adsorbție a Nd(III) pe materialul MgSiO₃-TEABr ($R^2=0,9873$).

5.2.3. Adsorbția în regim dinamic a REEs pe MgSiO₃ funcționalizat

În ceea ce privește procesele de adsorbție ale ionilor metalici în cazul studiilor de laborator, cea mai convenabilă metodă este adsorbția în regim discontinuu, metodă care în stațiile de tratare și epurare a apelor este mai puțin convenabilă.

Mai mult, pentru realizarea unei instalații pilot datele furnizate de izotermele de adsorbție obținute în cazul proceselor de adsorbție în regim static, „batch”, nu sunt suficiente. Astfel, că adsorbția pe coloană, în regim dinamic, este mult mai avantajoasă fiind ușor de operat, cu eficiențe ridicate și în același timp este ușor de transpus la scară industrială [372].

De regulă, un material cu proprietăți adsorbante, utilizat pentru adsorbția în regim dinamic trebuie să prezinte următoarele caracteristici: (i) să fie granular; (ii) să aibă capacitate și selectivitate mare de adsorbție; (iii) să nu se dezintegreze în apă (rezistență fizică mare); (iv) să se regenereze ușor; (v) să fie ușor de reutilizat și nu în ultimul rând (vi) preț redus [344].

Datorită avantajelor pe care le prezintă adsorbția în regim dinamic, în cadrul acestei teze de doctorat s-au efectuat și studii în regim dinamic, pe coloană, urmărindu-se înălțimea stratului de material adsorbant și numărul de cicluri de sorbție-desorbție. Studiile au fost efectuate pentru procesele de adsorbție a La(III) pe MgSiO₃-TBAH2P.

Studiile de adsorbție pe coloană au fost efectuate conform modului de lucru prezentat în capitolul 5, din partea a doua, paragraful 5.1.2.

Predicția curbei de străpungere pentru efluent este un factor esențial în vederea design-ului unui proces de adsorbție în regim dinamic. Pentru aceasta este necesar să se investigheze efectul înălțimii stratului de material adsorbant, cât și debitul efluentului asupra curbei de străpungere în cazul procesului de adsorbție a La(III) pe MgSiO₃-TBAH2P.

Întrucât eficiența procesului de adsorbție a ionilor metalici depinde de timpul de contact dintre adsorbant și adsorbat, un parametru important este timpul de rezidență în coloană, care este considerat și un parametru critic, (EBCT- empty bed contact time) [373].

Astfel, s-a studiat efectul înălțimii stratului de material studiat asupra capacității de adsorbție a La(III). De asemenea, s-a stabilit și numărul maxim de cicluri de sorbție-desorbție.

Pentru a stabili eficiența procesului de recuperare a La(III) s-a urmărit dependența concentrației reziduale a lantanului și a gradului de reținere de volumul de soluție trecut peste material.

Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 5.25 și Figura 5.74.

Tabelul 5.25 Dependența concentrației reziduale a La(III) din soluția apoasă și a capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-TBAH2P de înălțimea stratului și secvența de volum prelevată

Proba	Volum mL	Concentrația reziduală (mg/L)	Capacitatea de adsorbție (mg/g)	Volum (mL)	Concentrația reziduală (mg/L)	Capacitatea de adsorbție (mg/g)	Volum (mL)	Concentrația reziduală (mg/L)	Capacitatea de adsorbție (mg/g)
H=3 cm			H=2 cm			H=1 cm			
1	50	2.9	0.47	50	1.76	0.80	50	0	2.5
2	100	0.8	0.98	100	0	1.66	100	0	5
3	150	0	1.5	150	0	2.5	150	0	7.5
4	200	0	2	200	0	3.33	200	0	10
5	250	0	2.5	250	0	4.16	250	0	12.5
6	300	0	3	300	0	5	300	0	15
7	350	0	3.5	350	0	5.83	350	0	17.5
8	400	0	4	400	0	6.66	400	0	20
9	450	0	4.5	450	0	7.5	450	0	22.5
10	500	0	5	500	0	8.33	500	0	25
11	550	0	5.5	550	0	9.16	550	0	27.5
12	600	0	6	600	0	10	600	0	30
13	650	0	6.5	650	0	10.83	650	0	32.5
14	700	0	7	700	0	11.66	700	0	35
15	750	0	7.5	750	0	12.5	750	19.5	22.875
16	800	0	8	800	0	13.33	800	32.9	13.68
17	850	0	8.5	850	0	14.16	850	43.7	5.355
18	900	0	9	900	0	15	900	47.6	2.16
19	950	0	9.5	950	0	15.83	1000	50	0
20	1000	0	10	1000	0	16.66			
21	1050	0	10.5	1050	0	17.5			
22	1100	0	11	1100	0	18.33			
23	1150	0	11.5	1150	0	19.16			
24	1200	0	12	1200	0	20			
25	1250	0	12.5	1250	0	20.83			
26	1300	0	13	1300	0	21.66			
27	1350	0	13.5	1350	0	22.5			
28	1400	0	14	1400	0	23.33			
29	1450	0	14.5	1450	0	24.16			
30	1500	0	15	1500	0	25			
31	1550	0	15.5	1550	0	25.83			
32	1600	0	16	1600	0	26.66			
33	1650	0	16.5	1650	0	27.5			
34	1700	0	17	1700	0	28.33			
35	1750	0	17.5	1750	14.5	20.70			
36	1800	0	18	1800	24.6	15.24			
37	1850	0	18.5	1850	32.9	10.54			
38	1900	0	19	1900	43.9	3.86			
39	1950	0	19.5	1950	48.9	0.71			
40	2000	0	20	2000	50	0			
41	2050	0	20.5						
42	2100	0	21						
43	2150	0	21.5						
44	2200	0	22						
45	2250	0	22.5						
46	2300	0	23						
47	2350	0	23.5						
48	2400	0	24						

49	2450	0	24.5						
50	2500	0	25						
51	2550	0	25.5						
52	2600	0	26						
53	2650	0.5	26.23						
54	2700	4.5	24.57						
55	2750	13.4	20.13						
56	2800	21.3	16.07						
57	2850	34.5	8.83						
58	2900	45.2	2.78						
59	2950	48.9	0.64						
60	3000	50	0						

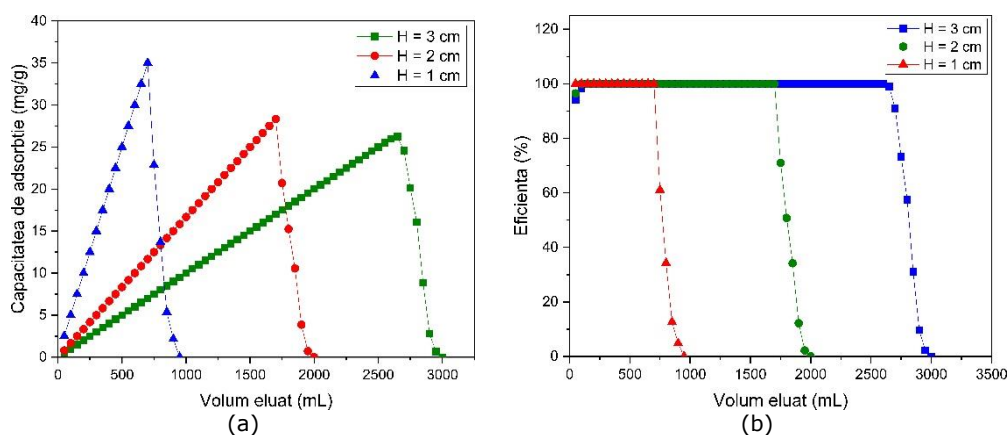


Figura 5.74 Dependența (a) capacității de adsorbție și (b) a eficienței materialului $\text{MgSiO}_3\text{-TBAH2P}$ de înălțimea stratului de material și de volumul eluat

Din datele experimentale prezentate se observă că odată cu creșterea înălțimii stratului de material, crește și timpul necesar procesului de adsorbție a La(III) până în momentul străpunerii coloanei.

Astfel, se observă că în coloana cu stratul de material cu înălțimea de 3 cm, volumul de soluție de La(III) trecut este de 3000 mL, străpungerea acesteia având loc după trecerea a 2650 mL soluție, capacitatea maximă de adsorbție fiind 26,23 mg La(III)/g . În cazul coloanei în care înălțimea stratului de material este 2 cm, volumul de soluție trecut este de 2000 mL, străpungerea având loc după 1700 mL, când obținem o capacitate maximă de adsorbție de 28,3 mg La(III)/g , iar în cazul coloanei în care înălțimea stratului de material cu proprietăți adsorbante este 1 cm, volumul de soluție de La(III) trecută este 1000 mL, străpungerea având loc după 700 mL, când se obține o capacitate maximă de adsorbție de 35 mg La(III)/g . Eficiența coloanei indiferent de înălțimea stratului de material este de 100% până la străpunere. După ce coloana a fost străpunsă eficiența scade până la 0%.

Utilizarea materialului cu proprietăți adsorbante în procesele de adsorbție depinde nu doar de capacitatea lui de adsorbție ci și de capacitatea lui de a se putea regenera și apoi reutiliza. Pentru a putea fi reutilizat un material adsorbant, este necesar să poată fi ușor desorbit ionul metalic de pe suprafața acestuia și evident în cantitate suficient de mare, încât să fie rentabilă reutilizarea lui. În acest sens, s-a urmărit și posibilitatea reutilizării materialului $\text{MgSiO}_3\text{-TBAH2P}$, după desorbția La(III) , stabilindu-se numărul de cicluri de sorbție-desorbție [303]. Rezultatele sunt prezentate în Figura 5.75.

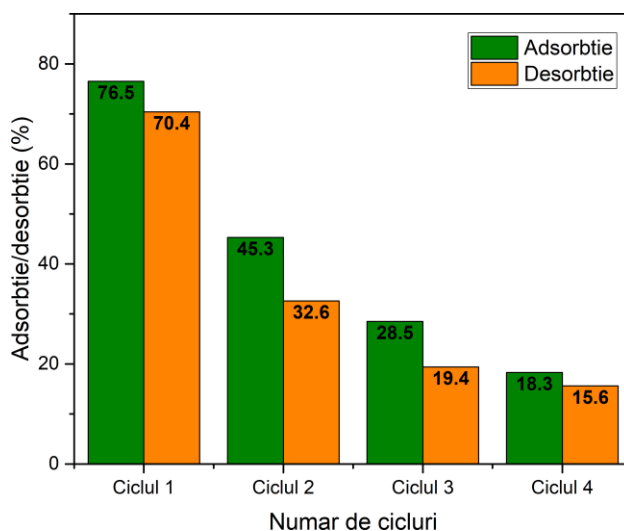


Figura 5.75 Stabilirea numărului de cicluri sorbție – desorbție

În urma studiilor efectuate s-au constatat următoarele:

- odată cu creșterea numărului de cicluri de sorbție-desorbție, volumul de soluție de La(III) trecut peste materialul cu proprietăți adsorbante a scăzut.

- pentru fiecare ciclu de adsorbție, s-a observat că odată cu creșterea secvenței de volum de soluție de La(III) adăugată, scade concentrația reziduală a La(III) și crește gradul de reținere a acestuia pe material, până în momentul străpunerii coloanei, când este necesară desorbția.

- pentru fiecare ciclu de desorbție realizat, s-a observat că odată cu creșterea secvenței de volum de HCl 10 mg/L adăugat, crește concentrația de La(III) desorbit de pe material, dar gradul de desorbție a scăzut de la un ciclu la altul, conform Figurii 5.75.

Numărul de cicluri de adsorbție–desorbție al $MgSiO_3$ -TBAH2P este 4.

5.2.4. Concluzii

Pentru a urmări eficiența cu care pot fi recuperate REEs, și anume La(III), Eu(III) și Nd(III) prin adsorbție din soluții apoase, s-au efectuat studii pe materialele obținute prin modificarea chimică a $MgSiO_3$ prin diferite metode de funcționalizare.

Scopul acestor studii a fost, în primul rând, de a studia comportamentul unui compus anorganic ca suport, pentru obținerea unor materiale cu proprietăți adsorbante superioare prin modificare chimică, prin funcționalizare cu diferiți extractanți, în a căror structură sunt prezente grupările pendante de N, P și S. Astfel că, vedeta acestui studiu a fost $MgSiO_3$, care a fost funcționalizat cu patru extractanți și anume: Na- β -gli-P, tioureea, TEABr și TBAH2P. Funcționalizarea s-a realizat prin trei metode prezentate și anume: metoda uscată, metoda evaporării solventului sub vid și metoda ultrasonării.

Cel mai important parametru, și a cărui influență a fost stabilită în primul rând a fost pH-ul. Astfel, s-a constatat că studiile de adsorbție pot fi efectuate la **pH < 6**, deoarece peste această valoare REEs luate în studiu precipită.

Raportul solid:lichid este un alt parametru important în procesele de adsorbție, și întrucât acesta poate să difere de la un material solid la altul, dar să depindă și de metodele prin care sunt funcționalizate, studiile au continuat prin

stabilirea acestui raport pentru fiecare material obținut prin funcționalizarea $MgSiO_3$ prin cele trei metode. Din datele obținute s-a stabilit că odată cu creșterea cantității de material solid crește capacitatea de adsorbție a materialului, indiferent de metoda de funcționalizare, indiferent de natura extractantului și indiferent de ionul metalic studiat, dar nu semnificativ. Deci, studiile nu s-au efectuat la cel mai mic raport studiat și anume 0,05:25 și nici la cel mai mare raport solid:lichid și anume 0,2:25, ci la **raportul solid:lichid=0,1:25**.

Studiile cinetice, termodinamice și de echilibru au fost efectuate apoi pentru a stabili mecanismul de adsorbție REEs pe cele 12 materiale obținute prin funcționalizare. Pentru aceasta s-a urmărit influența timpului de contact și a temperaturii stabilindu-se parametri cinetici asociați procesului de adsorbție, cât și influența concentrației inițiale a ionului metalic asupra capacității de adsorbție, stabilindu-se izoterma care descrie cel mai bine procesele de adsorbție studiate.

S-a constatat că odată cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție a materialelor, stabilindu-se că după **60 minute**, se atinge echilibrul. Totodată, s-a observat că odată cu creșterea temperaturii crește capacitatea de adsorbție, dar ne semnificativ.

S-a constatat faptul că procesele de adsorbție, pentru toate cazurile studiate respectă cu acuratețe **modelul cinetic de pseudo-ordin 2**, ca urmare a valorii apropiate de 1, a coeficientului de regresie, R^2 .

Pe baza energiei de activare stabilite s-a stabilit faptul că **procesele de adsorbție sunt procese fizice, $E_a < 8$ kJ/mol, cel mult procese de adsorbție fizico-chimică**.

Pe baza studierii celor trei izoterme de adsorbție, Langmuir, Freundlich și Sips, s-a constatat că majoritatea materialelor studiate **respectă cu acuratețe modelul izotermei Sips**, confirmare fiind coeficientul de regresie, R^2 , care se apropie de 1, cât și valoarea capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul ($q_{e,calc}$) care este apropiată, ca valoare, de cea stabilită experimental ($q_{e,exp}$).

În Tabelul 5.26 se prezintă o sinteză a capacităților maxime de adsorbție a REEs pe materialele studiate.

Tabelul 5.26 Capacitățile maxime de adsorbție a REEs pe materialele obținute prin funcționalizarea $MgSiO_3$ cu diferiți extractant prin metode diferite de funcționalizare.

Materialul	Capacitatea maximă de adsorbție (mg/g)			Metoda de funcționalizare
	Eu(III)	Nd(III)	La(III)	
$MgSiO_3$ -Na- β -gli-P	10,46	10,45	11,55	Metoda uscată
$MgSiO_3$ -TEABr	10,23	10,38	12,45	
$MgSiO_3$ -tiouree	10,27	10,52	10,56	
$MgSiO_3$ -TBAH2P	10,76	10,01	9,05	
$MgSiO_3$ -Na- β -gli-P	13,58	11,50	10,71	Metoda evaporării solventului sub vid
$MgSiO_3$ -TEABr	15,64	13,19	10,73	
$MgSiO_3$ -tiouree	16,20	14,52	11,55	
$MgSiO_3$ -TBAH2P	10,10	11,31	8,86	
$MgSiO_3$ -Na- β -gli-P	8,61	8,81	9,37	Metoda ultrasonării
$MgSiO_3$ -TEABr	8,10	8,09	9,40	
$MgSiO_3$ -tiouree	8,34	8,57	8,79	
$MgSiO_3$ -TBAH2P	8,63	8,85	8,91	

Din Tabelul 5.26 se poate trage concluzia că în cazul adsorbției Eu(III) pe MgSiO_3 funcționalizat prin metoda evaporării solventului sub vid cu Na- β -gli-P, cu TEABr și cu tiouree, capacitățile de adsorbție sunt cele mai mari.

De asemenea, în cazul adsorbției Eu(III) pe MgSiO_3 -Na- β -gli-P și pe MgSiO_3 -TBAH2P, prin metoda uscată capacitatea de adsorbție este mare.

Pentru recuperarea Nd(III) se poate concluziona că MgSiO_3 -TBAH2P, ar fi materialul cel mai potrivit, prezentând o capacitate de adsorbție reprezentativă.

Pentru recuperarea La(III), materialele obținute prin funcționalizarea MgSiO_3 cu cei patru extractanți prin metoda ultrasonării prezintă eficiența cea mai bună, dar și materialele obținute prin funcționalizarea MgSiO_3 -tiouree și MgSiO_3 -TEABr prin metoda uscată.

Se poate observa de asemenea că în cazul metodei evaporării solventului sub vid de funcționalizare se obțin cele mai mari capacități de adsorbție a REEs fiind și recomandată din punct de vedere a eficienței procesului de obținere a materialelor, datorită timpului scurt necesar pentru obținerea acestora.

5.3. Aplicații ale rășinii de tip Amberlite XAD7 modificată chimic prin funcționalizare în vederea recuperării REEs (La^{3+} , Eu^{3+} și Nd^{3+}) din soluții apoase

5.3.1. Influența pH-ului soluției asupra procesului de adsorbție

Efectul pH-ului soluției inițiale asupra capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată s-a studiat la temperatura camerei, în intervalul de pH = 2-6 cunoscut fiind faptul că la pH>6, REEs precipită sub formă de $\text{Me}(\text{OH})_3$ [307].

Influența pH-ului asupra capacității de adsorbție a fost studiată pentru rășina de tip Amberlite XAD7 obținută prin funcționalizare, utilizând metoda de funcționalizare prin evaporarea solventului sub vid. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în Figura 5.76.

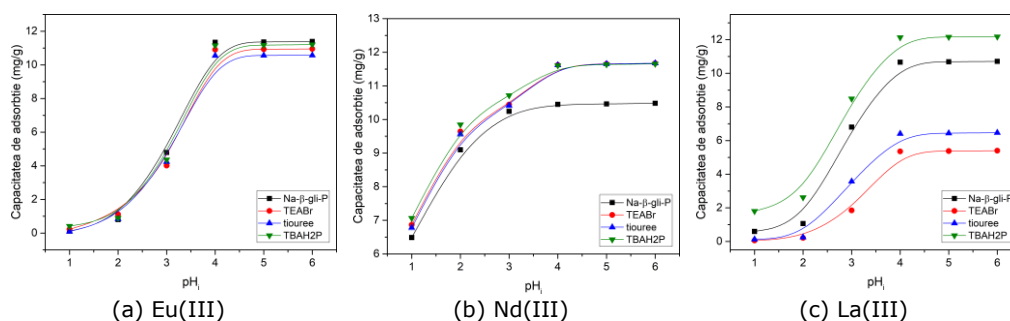


Figura 5.76 Influența pH-ului asupra capacității de adsorbție a REEs: (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)

Comportarea materialelor diferită mult. Astfel, se observă că odată cu creșterea pH-ului în intervalul 2-4, capacitatea de adsorbție a materialelor crește, atingând valori maxime în intervalul 4-6. Nu s-au efectuat studii peste pH>6, deoarece, cele trei elemente studiate, precipită.

Din acest motiv, **studiile ulterioare au fost efectuate la pH~6.**

5.3.2. Adsorbția în regim static a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 modificată chimic prin funcționalizare

5.3.2.1. Adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată

a) Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție

Un alt parametru foarte important pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată, este raportul dintre suportul solid și volumul soluției de ioni metalici. Prin variația acestui raport se stabilește cantitatea optimă de material necesară procesului de adsorbție. Acest deziderat s-a realizat prin determinarea capacității de adsorbție a materialului, la pH=6, concentrația inițială a soluțiilor de REEs de 50 mg/L, timp de contact de 60 minute și temperatura de 298K.

Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 5.27.

Tabelul 5.27 Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție a rășinii XAD7 modificată chimic funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Capacitatea de adsorbție a REEs (mg/g)				
	Raport S:L	0,05:25	0,1:25	0,15:25	0,2:25
	Ionul metalic				
XAD7- Na-β-gli-P	Eu(III)	5,65	10,72	10,75	10,77
	Nd(III)	5,87	11,36	11,40	11,45
	La(III)	5,345	10,70	10,72	10,73
XAD7- TEABr	Eu(III)	5,63	10,21	10,23	10,25
	Nd(III)	5,37	11,23	11,25	11,27
	La(III)	3,54	6,97	6,99	7,03
XAD7- tiouree	Eu(III)	4,84	9,97	10,00	10,04
	Nd(III)	6,36	12,22	12,25	12,28
	La(III)	3,98	7,12	7,14	7,15
XAD7- TBAH2P	Eu(III)	5,76	11,66	11,69	11,71
	Nd(III)	5,94	11,851	11,87	11,90
	La(III)	3,12	6,60	6,62	6,64

Din datele prezentate în Tabelul 5.27, reiese faptul că, odată cu creșterea raportului S:L crește capacitatea de adsorbție, dar la rapoarte mai mari de 0,1:25, creșterea capacității de adsorbție este nesemnificativă. Prin urmare, raportul la care s-au efectuat în continuare studiile a fost **S:L=0,1:25**.

b) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție. Studii cinetice și termodinamice

- Influența timpului de contact și a temperaturii

Capacitatea de adsorbție a REEs pe materiale prezentate depinde de timpul de contact și de temperatură. Totodată, pentru a stabili cinetica procesului de adsorbție și pentru a determina parametrii cinetici ai procesului, s-a urmărit influența timpului de contact dintre rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată și soluțiile de REEs, de concentrație 50 mg/L, la diferite temperaturi.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 5.28 și Figurile 5.77-5.80 .

Tabelul 5.28 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Timp de contact (min)	298K		308K		318K	
		C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)
XAD7-Na-β-gli-P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	22,00	6,98	21,00	7,22	20,00	7,47
	30	7,00	10,71	6,00	10,96	5,00	11,22
	45	6,50	10,83	5,30	11,10	4,70	11,31
	60	5,90	11,00	5,00	11,21	4,00	11,43
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	14,78	8,75	14,66	8,79	14,49	8,81
	30	4,45	11,36	4,26	11,40	4,03	11,44
	45	4,23	11,39	4,13	11,44	3,84	11,47
	60	4,09	11,44	3,88	11,48	3,68	11,52
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	21,00	7,22	20,50	7,36	20,00	7,47
30	7,00	10,70	6,30	10,89	5,50	11,10	
45	6,70	10,80	5,50	11,08	5,20	11,15	
60	6,00	10,98	5,30	11,15	4,90	11,24	
XAD7-TEABr	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	15,00	8,73	14,00	8,97	13,00	9,17
	30	8,50	10,35	8,00	10,47	7,50	10,59
	45	8,00	10,45	7,70	10,53	7,00	10,69
	60	7,90	10,49	7,30	10,59	6,70	10,78
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	17,00	8,22	16,00	8,45	15,00	8,68
	30	5,50	11,10	5,00	11,22	4,50	11,35
	45	5,00	11,17	4,40	11,32	4,00	11,48
60	4,90	11,25	4,30	11,40	3,50	11,57	

	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	17,00	8,23	16,00	8,46	15,00	8,71
	30	2,60	11,80	2,10	11,95	1,50	12,10
	45	2,30	11,88	1,60	12,03	1,20	12,13
	60	2,00	11,97	1,30	12,13	0,90	12,23
XAD7-tiouree	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	20,00	7,48	19,00	7,72	18,00	7,98
	30	10,00	9,97	9,00	10,22	8,50	10,33
	45	9,30	10,12	8,50	10,35	8,00	10,47
	60	8,50	10,33	8,00	10,45	7,50	10,57
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	13,00	9,22	12,00	9,47	11,00	9,70
	30	0,90	12,25	0,50	12,32	0,30	12,38
	45	0,60	12,28	0,30	12,35	0,20	12,40
	60	0,50	12,32	0,20	12,40	0,10	12,41
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	15,00	8,73	14,00	8,98	13,00	9,23
30	1,60	12,06	1,30	12,15	1,00	12,20	
45	1,30	12,15	1,00	12,21	0,70	12,30	
60	0,80	12,26	0,50	12,32	0,20	12,38	
XAD7-TBAH2P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	14,00	8,98	13,00	9,21	12,00	9,45
	30	3,20	11,64	3,00	11,71	2,80	11,76
	45	3,10	11,70	2,80	11,74	2,60	11,82
	60	2,80	11,75	2,60	11,80	2,20	11,86
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	13,00	9,22	12,00	9,46	11,00	9,72
	30	3,00	11,72	2,80	11,76	2,60	11,82
	45	2,80	11,75	2,60	11,82	2,20	11,90
	60	2,60	11,82	2,20	11,92	2,00	11,94
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	15,00	8,73	14,00	8,97	13,00	9,18
30	4,50	11,31	4,30	11,40	4,00	11,46	
45	4,30	11,40	4,00	11,45	3,80	11,50	
60	4,20	11,41	3,80	11,51	3,50	11,60	

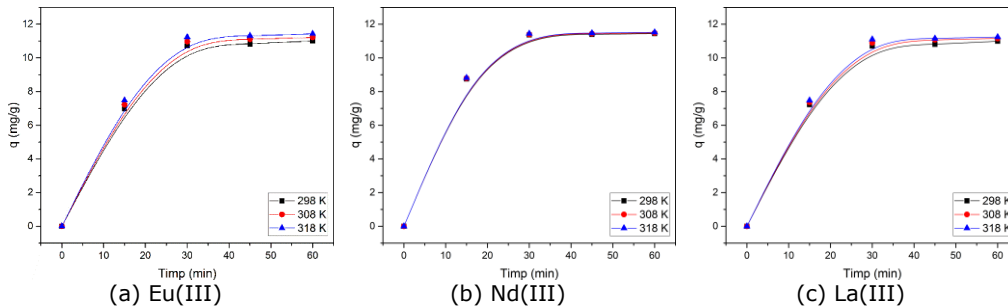


Figura 5.77 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na-β-gli-P

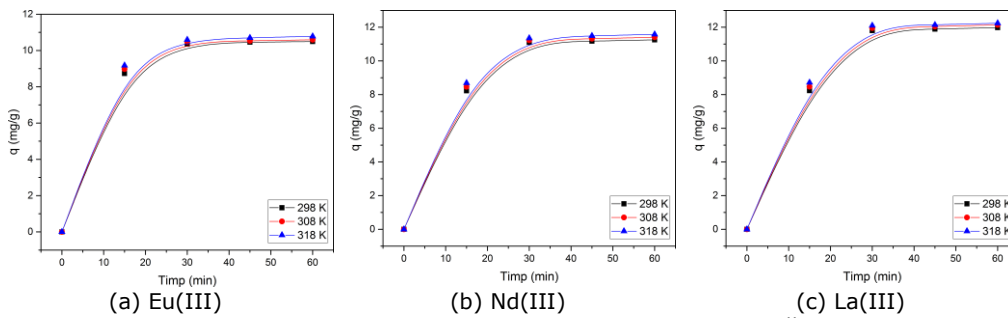


Figura 5.78 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

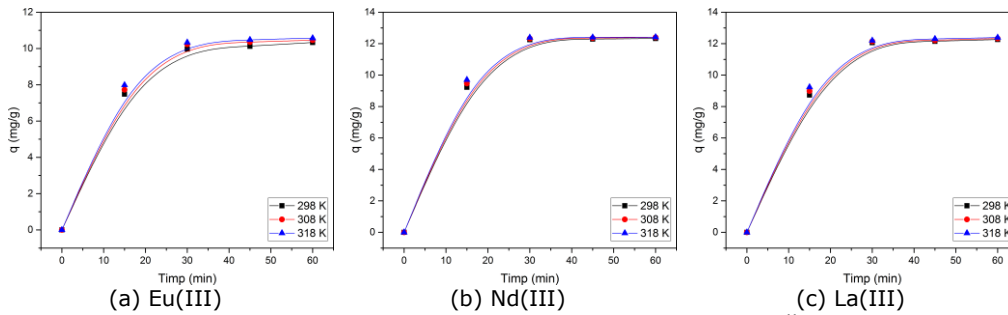


Figura 5.79 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiourea

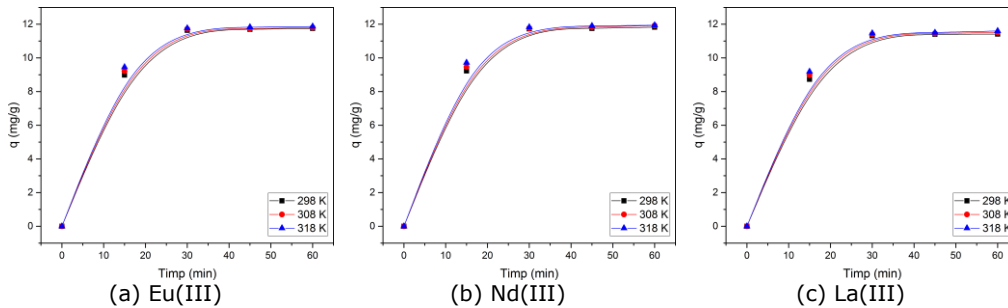


Figura 5.80 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH₂P

Din Figurile 5.77-5.80 se observă că odată cu creșterea timpului de contact, crește și capacitatea de adsorbție a materialelor până la atingerea valorii constante. De asemenea, se observă că, odată cu creșterea temperaturii de la 298K la 318K, crește capacitatea de adsorbție a materialului. Se poate observa din datele prezentate în Tabelul 5.28, faptul că după aproximativ 30 de minute, valoarea capacității de adsorbție rămâne aproximativ constantă pentru toate metalele studiate.

Din datele prezentate se constată că pentru **recuperarea Eu(III)** este recomandată materialul XAD7-TBAH₂P, prezentând cea mai mare capacitate de adsorbție și anume **11,6 mg Eu(III)/g**.

Pentru **recuperarea Nd(III)**, materialul XAD7-tiouree, prezintă cea mai mare capacitatea de adsorbție, **12,25 mg Nd(III)/g**.

Pentru **recuperarea La(III)**, se recomandă materialul XAD7-tiouree, obținându-se o capacitatea de adsorbție semnificativă și anume **12,06 mg La(III)/g**.

Timpul și temperatura optimă care vor fi utilizate în experimentele următoare vor fi de **30 de minute și 298 K**.

- Studii cinetice

Modelarea datelor experimentale prezentate în Tabelul 5.28 a permis obținerea formelor liniarizate ale modelului cinetic de pseudo-ordin 1. Astfel, formele liniarizate sunt reprezentate în Figurile 5.81-5.84, fiind obținute prin reprezentarea grafică a dependenței $\ln(q_e - q_t)$ funcție de timp, pentru datele experimentale obținute la cele 3 temperaturi de lucru (298, 308 și 318 K).

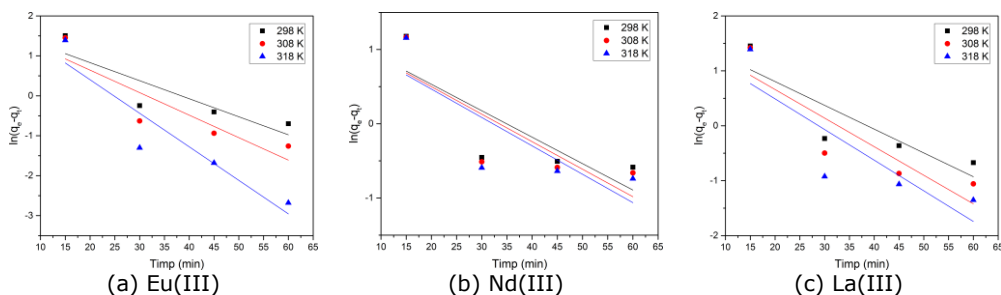


Figura 5.81 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-Na-β-gli-P la diferite temperaturi

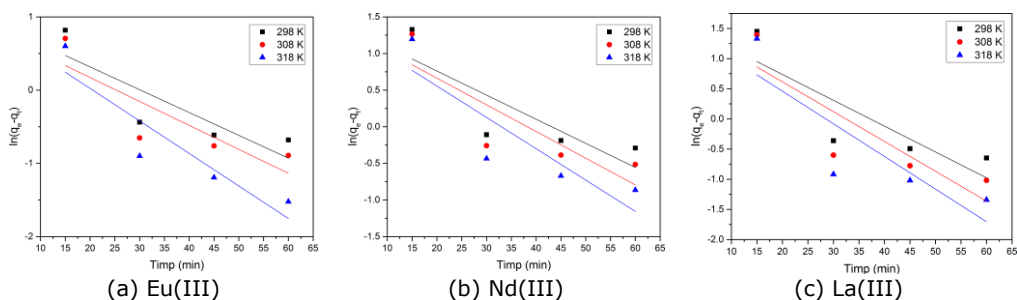


Figura 5.82 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TEABr la diferite temperaturi

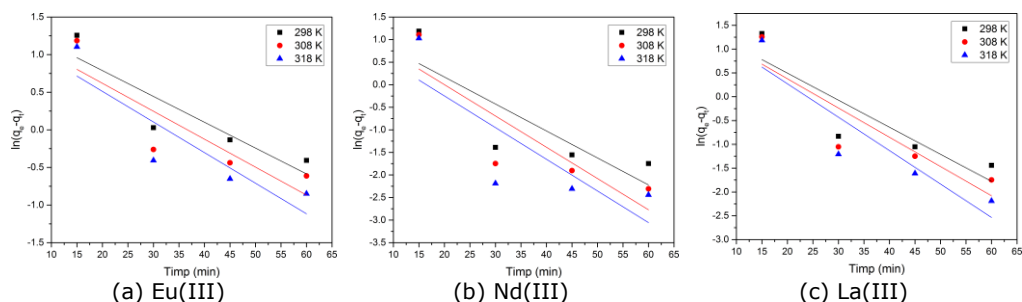


Figura 5.83 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-tiouree la diferite temperaturi

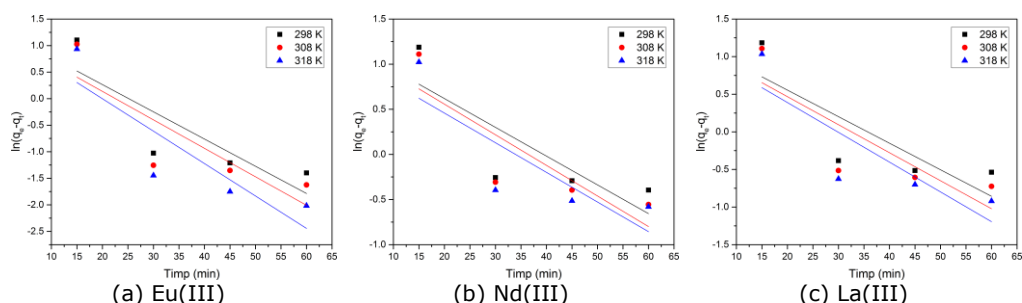


Figura 5.84 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TBAH2P la diferite temperaturi

Din formele liniarizate ale modelului cinetic de pseudo-ordin 1 prezentate grafic pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu cei patru extractanți utilizați au fost determinați parametrii cinetici asociați procesului de adsorbție a celor trei ioni metalici, parametri prezentați în Tabelul 5.29.

Tabelul 5.29 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
XAD7-Na- β -gII-P	Eu(III)	298	11,00	0,0450	5,66	0,7713
		308	11,22	0,0560	5,87	0,7924
		318	11,43	0,0840	8,02	0,8737
	Nd(III)	298	11,44	0,0356	3,47	0,6612
		308	11,48	0,0371	3,46	0,6670
		318	11,52	0,0382	3,43	0,6636
	La(III)	298	10,99	0,0433	5,32	0,7723
		308	11,15	0,0520	5,48	0,7835
		318	11,24	0,0558	4,98	0,7299
XAD7-TEABr	Eu(III)	298	10,49	0,0311	2,56	0,7316
		308	10,59	0,0327	2,29	0,7245
		318	10,78	0,0444	2,49	0,8410

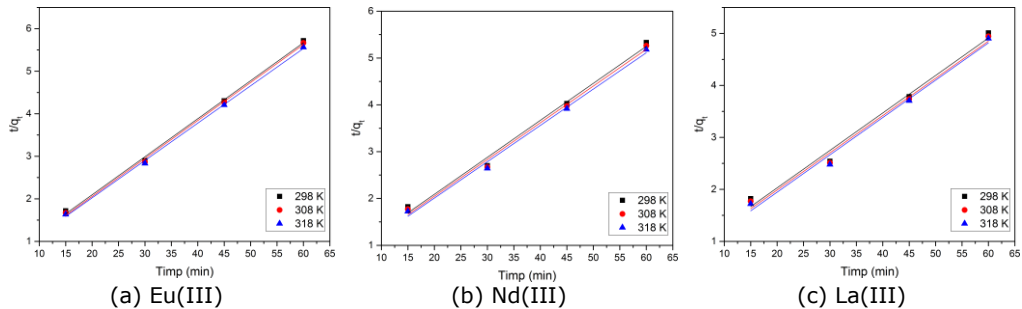


Figura 5.86 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TEABr la diferite temperaturi

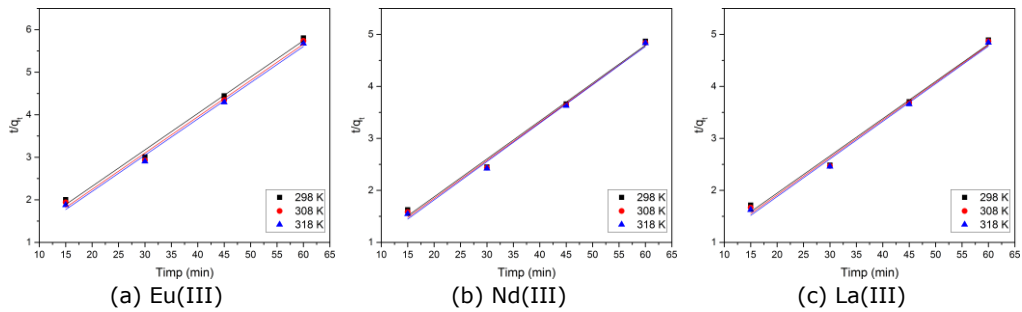


Figura 5.87 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-tiouree la diferite temperaturi

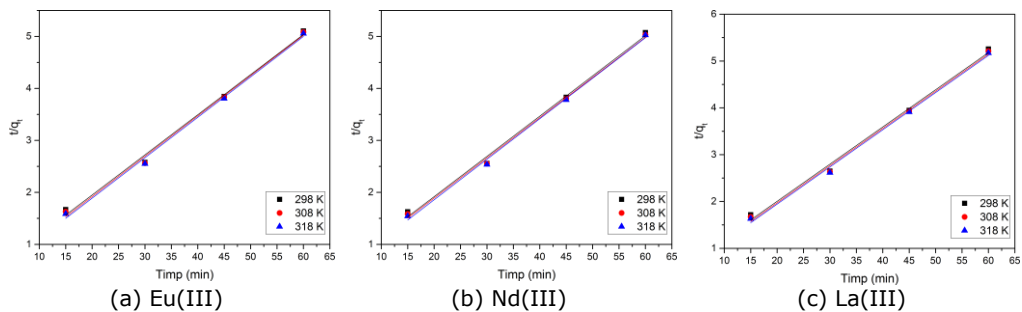


Figura 5.88 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TBAH2P la diferite temperaturi

Tabelul 5.30 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
XAD7-Na-β-gli-P	Eu(III)	298	11,00	215,62	13,30	0,9794
		308	11,22	235,79	13,48	0,9802
		318	11,43	257,22	13,59	0,9816
	Nd(III)	298	11,44	385,97	12,61	0,9941
		308	11,48	390,10	12,64	0,9942
		318	11,52	394,43	12,69	0,9941
	La(III)	298	10,99	227,24	13,02	0,9843
		308	11,15	241,30	13,23	0,9835
		318	11,24	254,88	13,25	0,9825
XAD7-TEABr	Eu(III)	298	10,49	406,89	11,19	0,9982
		308	10,59	463,93	11,20	0,9986
		318	10,78	483,85	11,39	0,9990
	Nd(III)	298	11,25	315,043	12,66	0,9920
		308	11,40	339,14	12,74	0,9933
		318	11,58	363,70	12,89	0,9946
	La(III)	298	11,98	327,32	13,87	0,9867
		308	12,14	351,21	13,97	0,9884
		318	12,24	380,80	13,93	0,9897
XAD7-tiouree	Eu(III)	298	10,33	225,43	11,68	0,9946
		308	10,46	254,94	11,72	0,9940
		318	10,57	279,60	11,74	0,9953
	Nd(III)	298	12,33	451,24	13,72	0,9926
		308	12,40	489,32	13,66	0,9939
		318	12,41	539,70	13,55	0,9947
	La(III)	298	12,26	378,91	13,97	0,9905
		308	12,33	408,77	13,87	0,9920
		318	12,39	441,00	13,81	0,9936
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	298	11,75	413,38	12,95	0,9944
		308	11,80	452,74	12,89	0,9953
		318	11,87	494,94	12,85	0,9963
	Nd(III)	298	11,83	452,49	12,92	0,9954
		308	11,93	485,37	12,94	0,9967
		318	11,94	551,31	12,84	0,9973
	La(III)	298	11,42	382,22	12,59	0,9942
		308	11,52	415,24	12,59	0,9955
		318	11,60	446,32	12,59	0,9965

Pe baza rezultatelor obținute se poate afirma că datele experimentale obținute pentru procesul de adsorbție a REEs pe materiale obținute prin funcționalizarea rășinii polimerice de forma Amberlite XAD7 pot fi bine corelate cu exactitate cu modelul cinetic de pseudo-ordin 2, acest fapt observându-se din valorile apropiate de 1 ale coeficientului de regresie, R^2 . Totodată s-a constatat faptul că valorile obținute pentru

capacitatea de adsorbție calculată ($q_{e,calc}$) se apropie mult de valorile capacității de adsorbție obținute experimental ($q_{e,exp}$).

Pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu cei patru extractanți s-a calculat energia de activare E_a , utilizând ecuația Arrhenius și valoarea constantei de viteză (k_2) din modelul cinetic de pseudo-ordin 2. Energia de activare a adsorbției REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată s-a calculat din ecuația dreptei rezultată din dependența $\ln k_2$ funcție de $1/T$, prezentată în Figurile 5.89-5.92.

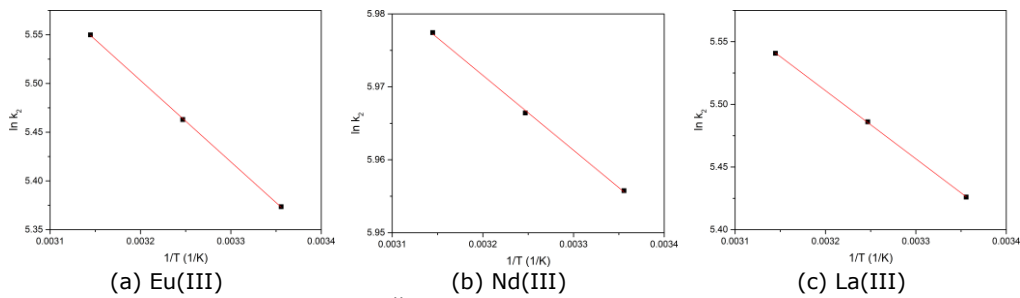


Figura 5.89 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na- β -gli-P

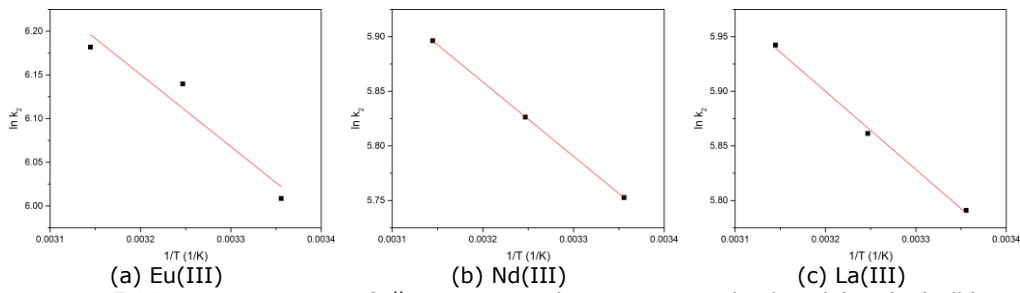


Figura 5.90 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

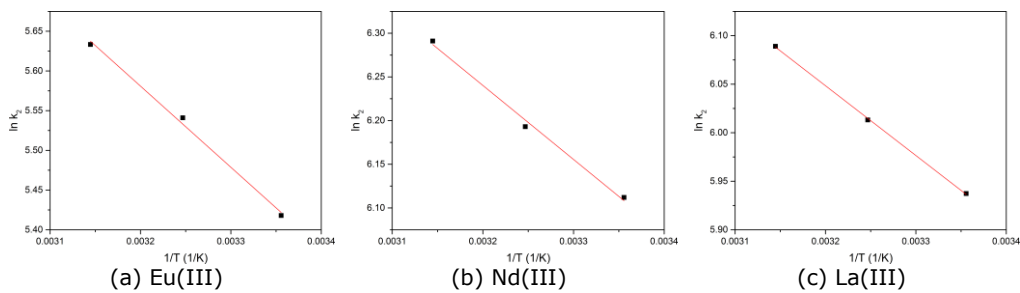


Figura 5.91 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiouree

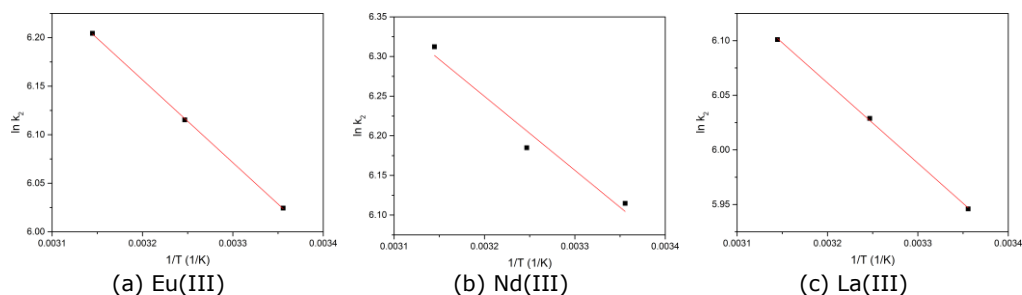


Figura 5.92 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul pe XAD7-TBAH2P

Pe baza formelor liniarizate ale modelului de pseudo-ordin 2 reprezentate în figurile anterioare au fost calculate valorile energiei de activare asociate desfășurării proceselor de adsorbție a Eu(III), La(III) și Nd(III) pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu cei patru extractanți studiați (Tabelul 5.31).

Tabelul 5.31 Valorile energiei de activare pentru procesul de adsorbție a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	Energia de activare E_a (kJ/mol)	R^2
XAD7- Na- β -gli-P	Eu(III)	6,94	0,9999
	Nd(III)	0,85	0,9992
	La(III)	4,52	0,9999
XAD7-TEABr	Eu(III)	6,85	0,9289
	Nd(III)	5,65	1,0000
	La(III)	5,95	0,9966
XAD7-tiouree	Eu(III)	8,49	0,9960
	Nd(III)	7,04	0,9946
	La(III)	5,97	0,9996
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	7,09	0,9998
	Nd(III)	7,75	0,9663
	La(III)	6,10	0,9996

Se poate constata faptul că în majoritatea cazurilor, E_a are valori < 8 kJ/mol, ceea ce ne arată faptul că procesul de adsorbție a REEs este un proces fizic, iar în cazurile adsorbției Eu(III) adsorbit pe XAD 7-Na- β -gli-P, pe XAD 7-TEABr și pe XAD 7-tiouree, dar și a adsorbției La(III) pe XAD 7-TEABr, procesul de adsorbție este de natură fizico-chimică, ca urmare a E_a puțin mai mare decât 8 kJ/mol [152, 207].

- Studii termodinamice

Studiile termodinamice au fost conduse în intervalul de temperatură 298-318K. Parametrii care s-au determinat sunt variația entalpiei, ΔH^0 , a energiei libere Gibbs, ΔG^0 , și a entropiei, ΔS^0 . Utilizând ecuația van't Hoff și din ecuația dreptei obținută în urma reprezentării grafice a dependenței $\ln K_d$ funcție de $1/T$ (Figurile 5.93-5.96) s-a calculat variația entropiei (ΔS^0) și variația entalpiei (ΔH^0).

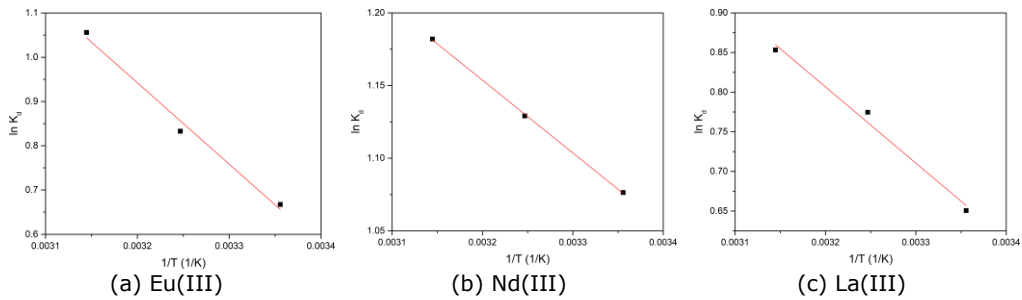


Figura 5.93 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na- β -gli-P

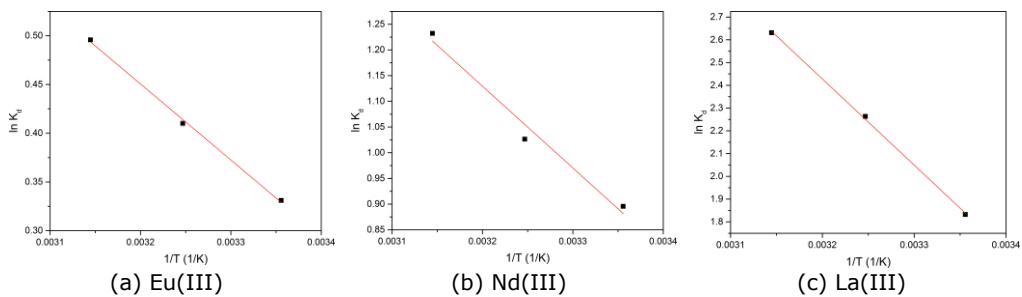


Figura 5.94 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

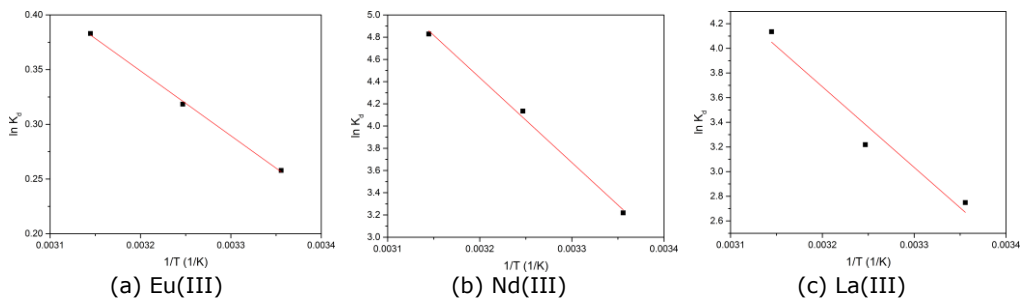


Figura 5.95 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiouree

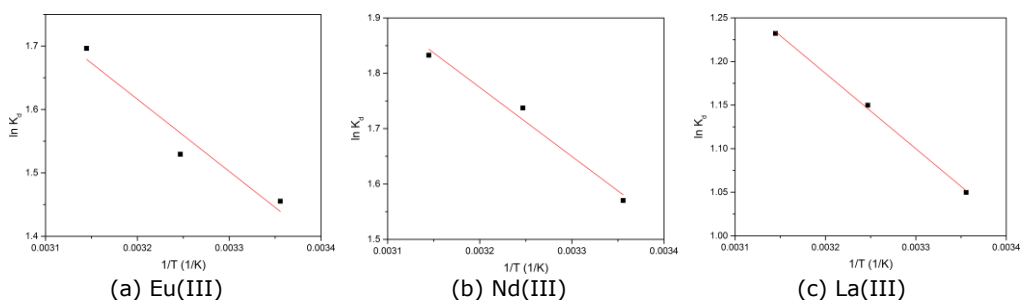


Figura 5.96 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH2P

Parametrii termodinamici calculați pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată sunt prezentați în Tabelul 5.32.

Tabelul 5.32 Parametri termodinamici calculați pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔG (kJ/mol)			R^2
				298K	308K	318K	
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	15,28	56,73	-1,26	-2,19	-2,76	0,9892
	Nd(III)	4,15	22,90	-2,66	-,89	-3,12	0,9996
	La(III)	7,99	32,28	-1,62	-1,95	-2,27	0,9878
XAD7-TEABr	Eu(III)	6,48	24,49	-0,81	-1,06	-1,30	0,9982
	Nd(III)	13,21	51,68	-2,18	-2,70	-3,21	0,9785
	La(III)	31,47	120,89	-4,55	-5,76	-6,97	0,9993
XAD7-tiouree	Eu(III)	4,92	18,66	-0,63	-0,82	-1,00	0,9986
	Nd(III)	63,47	239,99	-8,04	-10,44	-12,84	0,9963
	La(III)	54,40	204,74	-6,61	-8,66	-10,70	0,9595
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	9,45	43,70	-3,56	-4,00	-4,43	0,9446
	Nd(III)	10,36	47,91	-3,91	-4,39	-4,87	0,9811
	La(III)	7,18	32,86	-2,60	-2,93	-3,26	0,9986

Valorile negative ale energiei libere Gibbs (ΔG^0) pentru toate cele trei temperaturi studiate și pentru toate materialele, sugerează faptul că adsorbția REEs pe acestea este un proces spontan. De asemenea, scăderea valorii energiei libere Gibbs odată cu creșterea temperaturii arată că procesul de adsorbție a REEs este favorabil la temperaturi mai mari. Valorile pozitive ale variației entalpiei (ΔH^0) confirmă natura endotermică a procesului, fapt susținut și de o ușoară creștere a capacității de adsorbție la echilibru odată cu creșterea temperaturii. Totodată, întrucât $\Delta H^0 < 20$ kJ/mol, procesul de adsorbție este un proces fizic, excepție cazul adsorbției Nd(III) pe XAD 7-TEABr și pe XAD7-tiouree și a La(III) pe XAD7-tiouree, când $\Delta H^0 > 20$ kJ/mol, ceea ce presupune prezența unor procese fizico-chimice. Valorile pozitive ale entropiei (ΔS^0) sugerează faptul că procesul de adsorbție prezintă o dezordine mai mare la interfața lichid/solid. Totuși valorile variației entropiei sunt mici, indicând că nu au loc schimbări majore ale entropiei.

c) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție

Pentru a cunoaște mecanismul procesului de adsorbție este important să se descrie modul în care soluția interacționează cu materialul. Izotermele de echilibru reprezintă relația dintre cantitatea de substanță adsorbită pe gram de adsorbant, la echilibru (q_e) și concentrația rămasă în faza apoasă (C_e) [210]. Pentru a descrie cât mai clar procesul de adsorbție al REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată s-au studiat trei izoterme de adsorbție și anume izoterma Langmuir, izoterma Freundlich și izoterma Sips.

Pentru a descrie procesul de adsorbție a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată, s-a variat concentrația inițială a soluțiilor de REEs, la timpul de contact de 30 min, temperatura 298K și pH =6. Dependența capacității de adsorbție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs este prezentată în Tabelul 5.33.

Tabelul 5.33 Dependența capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu diverși extractanți funcție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs

Materialul	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q _{m,exp} (mg/g)
XAD7-Na-β-gli-P	Eu(III)		
	10	6,00	1,00
	50	7,00	10,72
	100	10,00	22,46
	150	17,00	33,12
	200	57,00	35,57
	250	104,00	36,21
	Nd(III)		
	10	1,23	2,19
	50	4,45	11,36
	100	7,38	23,04
	150	12,75	34,24
	200	18,56	45,31
	250	28,47	55,16
	300	45,23	63,24
	350	91,76	64,05
	400	140	64,74
	La(III)		
	10	5,50	1,12
	50	7,00	10,70
100	12,00	21,89	
150	28,00	30,43	
200	74,00	31,37	
250	122,00	31,77	
XAD7-TEABr	Eu(III)		
	10	1,00	2,24
	50	9,00	10,21
	100	24,00	18,96
	150	44,00	26,31
	200	75,00	31,06
	250	120,00	32,24
	300	168,00	32,90
	Nd(III)		
	10	4,50	1,37
	50	5,00	11,23
	100	6,00	23,41
	150	7,00	35,68
	200	9,00	47,47
	250	10,00	59,52
	300	15,00	70,90
	350	62,00	71,57
	400	110,00	72,21
	La(III)		
	10	1,50	2,12

	30	2,00	6,97
	50	2,60	11,77
	80	4,50	18,81
	100	7,00	23,20
	150	52,00	24,32
	200	99,00	25,17
XAD7-tiouree	Eu(III)		
	10	8,00	0,49
	50	10,00	9,97
	100	18,00	20,39
	150	36,00	28,44
	200	82,00	29,35
	250	129,00	30,03
	Nd(III)		
	10	0,80	2,29
	50	1,00	12,22
	100	1,10	24,57
	150	1,20	36,90
	200	1,80	49,40
	300	4,00	73,70
	350	51,00	74,23
	400	96,00	75,62
	La(III)		
	10	1,20	2,19
	30	1,30	7,12
	50	1,50	12,08
	80	2,10	19,32
	100	3,00	24,20
	150	52,00	24,42
200	100,00	24,80	
XAD7-TBAH2P	Eu(III)		
	10	2,90	1,77
	50	3,20	11,66
	100	3,70	23,90
	150	4,50	36,08
	200	5,50	48,52
	250	7,00	60,56
	300	10,00	72,35
	350	55,00	73,31
	400	101,00	74,23
	Nd(III)		
	10	2,40	1,89
	50	2,50	11,85
	100	2,70	24,20
	150	3,00	36,64
	200	3,50	48,92
	250	4,00	61,31
	300	5,00	73,60
350	50,00	74,40	

	400	99,00	74,87
	La(III)		
	10	3,30	1,66
	30	3,50	6,60
	50	4,00	11,44
	80	5,50	18,47
	100	8,00	22,93
	150	56,00	23,40
	200	103,00	24,20

Se poate observa că, odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției de Me(III), crește capacitatea de adsorbție, atingând capacitatea maximă de adsorbție, $q_{m,exp}$, pentru concentrații de echilibru mai mari de 100 mg/L. Cele mai mari capacități de adsorbție, peste 70 mg/g, s-au obținut în cazul adsorbției Nd(III) pe materialele: XAD7-tiouree, $q=75,62$ mg/g, XAD7-TBAH2P, $q=74,87$ mg/g și XAD7-TEABr, $q=72,21$ mg/g, dar și în cazul adsorbției Eu(III) pe materialul XAD7-TBAH2P, $q=74,23$ mg/g. Pentru adsorbția Eu(III), capacitățile de adsorbție ale materialelor studiate se situează în intervalul 30-35 mg/g. Cele mai mici capacități s-au înregistrat pentru adsorbția La(III) pe materialele studiate, având valori între 24-30 mg/g.

Pentru trasarea celor trei izoterme Langmuir, Freundlich și Sips s-a reprezentat grafic q_e funcție de C_e (Figurile 5.97-5.100), obținându-se parametri specifici fiecărei izoterme, care sunt redați în Tabelul 5.34.

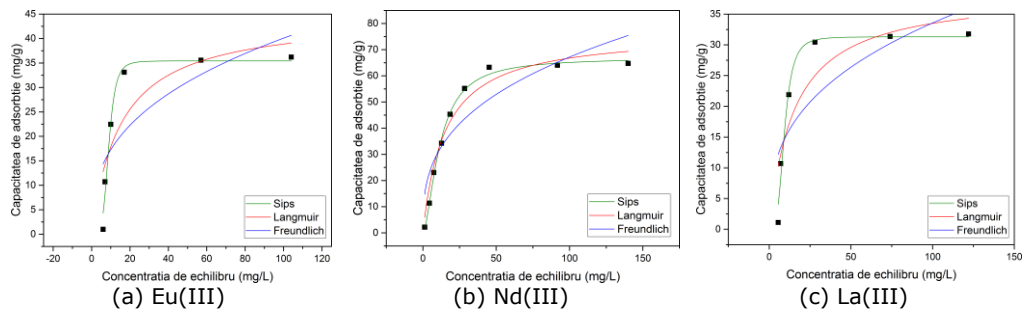


Figura 5.97 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na-β-gli-P

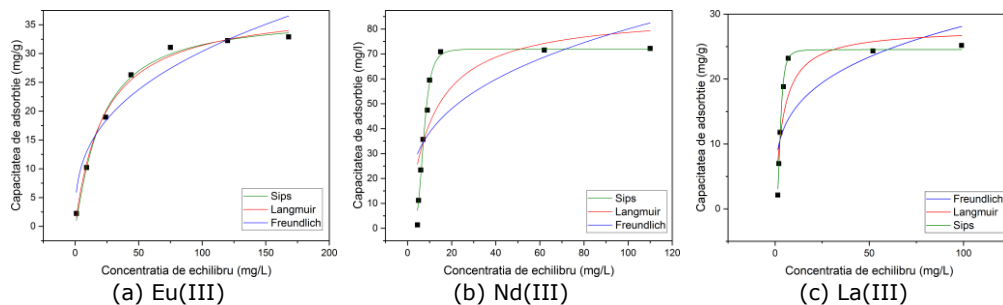


Figura 5.98 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

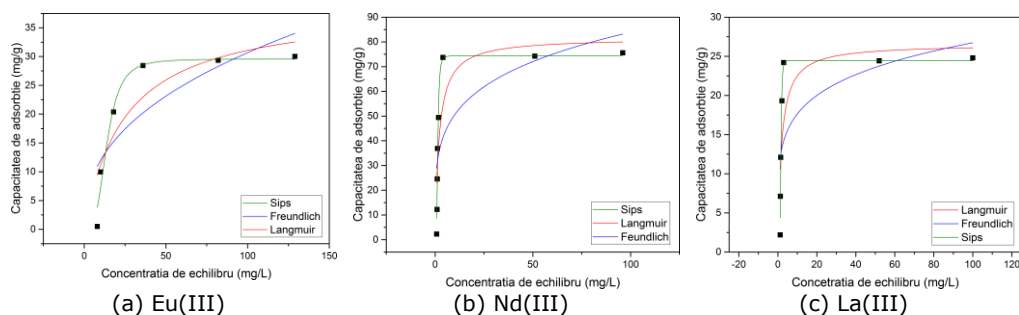


Figura 5.99 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiouree

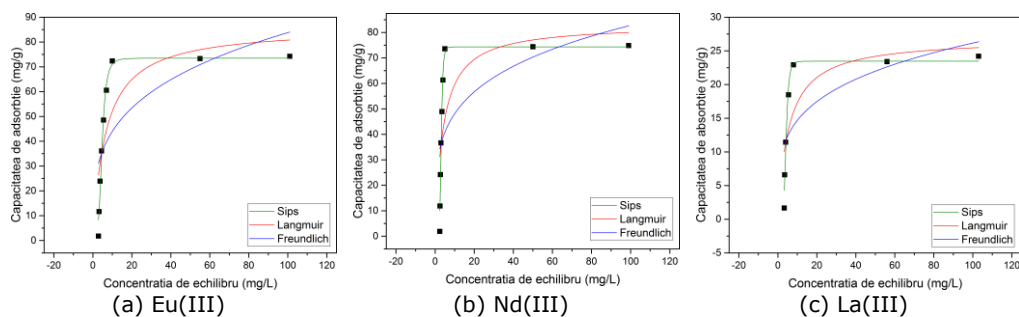


Figura 5.100 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH2P

În Tabelul 5.34 sunt prezentați parametri izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu cei patru extractanți.

Tabelul 5.34 Parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda uscată

Izoterma Langmuir					
Materialul	Ionul metalic	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	36,21	0,0665	44,72	0,6871
	Nd(III)	64,74	0,0670	76,74	0,9633
	La(III)	31,78	0,0658	38,58	0,7767
XAD7-TEABr	Eu(III)	32,90	0,0438	38,60	0,9920
	Nd(III)	72,21	0,0936	87,04	0,6606
	La(III)	25,17	0,2413	27,81	0,7977
XAD7-tiouree	Eu(III)	30,04	0,0404	38,78	0,7724
	Nd(III)	75,62	0,4920	81,68	0,7570
	La(III)	24,80	0,5535	26,56	0,5926
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	74,23	0,1534	86,04	0,6754
	Nd(III)	74,88	0,2511	83,22	0,5248
	La(III)	24,20	0,1810	26,85	0,6005

Izoterma Freundlich					
Materialul	Ionul metalic	K_F (L/mg)	$1/n_F$	R^2	
XAD7- Na- β -gli-P	Eu(III)	7,46	0,365	0,5323	
	Nd(III)	13,76	0,344	0,8068	
	La(III)	6,74	0,348	0,5976	
XAD7-TEABr	Eu(III)	5,92	0,355	0,9155	
	Nd(III)	18,53	0,318	0,4818	
	La(III)	8,20	0,268	0,5707	
XAD7-tiouree	Eu(III)	4,69	0,408	0,6208	
	Nd(III)	30,40	0,221	0,5253	
	La(III)	11,65	0,180	0,3815	
XAD7- TBAH2P	Eu(III)	23,10	0,280	0,4755	
	Nd(III)	27,95	0,236	0,3690	
	La(III)	8,24	0,251	0,4297	
Izoterma Sips					
Materialul	Ionul metalic	K_S	q_s (mg/g)	$1/n_S$	R^2
XAD7- Na- β -gli-P	Eu(III)	$1,73 \cdot 10^{-5}$	35,43	5,01	0,9702
	Nd(III)	0,0172	66,92	1,66	0,9953
	La(III)	$2,94 \cdot 10^{-4}$	31,31	3,65	0,9686
XAD7-TEABr	Eu(III)	0,0296	36,47	1,17	0,9923
	Nd(III)	$1,13 \cdot 10^{-4}$	72,04	4,58	0,9833
	La(III)	0,0411	24,54	3,08	0,9900
XAD7-tiouree	Eu(III)	$1,091 \cdot 10^{-4}$	29,58	3,47	0,9563
	Nd(III)	0,303	74,41	3,74	0,9581
	La(III)	0,0780	24,45	5,69	0,9728
XAD7- TBAH2P	Eu(III)	0,00122	73,50	4,37	0,9842
	Nd(III)	$3,073 \cdot 10^{-4}$	74,36	7,12	0,9739
	La(III)	$1,44 \cdot 10^{-4}$	23,47	6,15	0,9631

Se observă că la concentrații mari de echilibru, capacitatea de adsorbție se apropie de valoare constantă. Această valoare reprezintă capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental (q_{exp}) pentru toate materialele studiate.

Valorile parametrului $1/n_F < 1$ indică o afinitate ridicată a adsorbantilor pentru REEs, o adsorbție favorabilă și o izotermă convexă pentru toate Me(III) studiate pe toate materialele obținute. Valorile factorului de heterogenitate $1/n_F$ sunt cuprinse între 0,18 și 0,40. Deviația de la 1 indică faptul că suprafața materialului adsorbant obținut este eterogenă. Datele arată că, pentru adsorbția REEs, indiferent de extractantul utilizat pentru funcționalizare, izoterma Freundlich are cel mai mic coeficient de corelare, R^2 , sugerând că acest model se potrivește cel mai puțin pentru datele experimentale obținute. Din izoterma Sips se obține un coeficient de corelare, R^2 mai mare. Acest lucru sugerează că acest model se potrivește mai bine datelor experimentale. Cel mai mare coeficient de corelare pentru izoterma Sips s-a obținut în cazul Nd(III) pe materialul XAD7-Na- β -gli-P ($R^2=0,9953$).

Într-un singur caz și anume pentru adsorbția Eu(III) pe materialul XAD7-TEABr, coeficientul de corelare pentru izoterma Langmuir ($R^2=0,9920$) are valoare apropiată de cea a izotermei Sips ($R^2=0,9923$), fapt ce sugerează faptul că datele se corează cu precizie și după acest model.

5.3.2.2. Adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

a) Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție

Raportul dintre suportul solid și volumul soluției de ioni metalici este important pentru stabilirea cantității de material necesar pentru procesul de adsorbție.

În Tabelul 5.35 sunt prezentate datele experimentale privind influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție a REEs pentru toate materialele obținute prin funcționalizarea rășinii prin metoda evaporării solventului sub vid.

Tabelul 5.35 Influența raportului suport solid:lichid asupra capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 modificată chimic prin funcționalizare, prin evaporarea solventului sub vid

Materialul	Capacitatea de adsorbție a REEs, (mg/g)				
	Raport S:L	0,05:25	0,1:25	0,15:25	0,2:25
	Ionul metalic				
XAD7- Na-β-gli-P	Eu(III)	6,56	11,44	11,46	11,49
	Nd(III)	3,54	6,22	6,23	6,25
	La(III)	5,74	10,43	10,45	10,47
XAD7- TEABr	Eu(III)	5,38	10,90	10,92	10,93
	Nd(III)	6,74	12,10	12,11	12,14
	La(III)	3,74	7,24	7,26	7,28
XAD7- tiouree	Eu(III)	5,82	10,87	10,89	10,90
	Nd(III)	6,64	12,30	12,31	12,33
	La(III)	3,75	7,34	7,35	7,37
XAD7- TBAH2P	Eu(III)	5,98	11,62	11,63	11,65
	Nd(III)	6,25	12,41	12,43	12,45
	La(III)	3,88	7,15	7,16	7,19

Din Tabelul 5.35 reiese faptul că odată cu creșterea cantității de material crește și capacitatea de adsorbție a REEs. Cantități mai mari de 0,1 g suport nu influențează semnificativ creșterea capacității de adsorbție. Prin urmare pentru o utilizare cât mai eficientă a materialului, s-a constatat că raportul **solid:lichid optim este 0,1:25**. Acest raport a fost utilizat pentru experimentele următoare.

b) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție. Studii cinetice și termodinamice

- Influența timpului de contact și a temperaturii

Datele privind variația capacității de adsorbție funcție de timpul de contact și de temperatură în cazul adsorbției REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid sunt prezentate în Tabelul 5.36 și Figurile 5.101-5.104 [307, 314].

Tabelul 5.36 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Timp de contact (min)	298K		308K		318K	
		C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)
XAD7-Na-β-gli-P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	12,00	9,47	11,00	9,68	10,00	9,95
	30	4,20	11,39	4,00	11,46	3,80	11,50
	45	4,00	11,43	3,80	11,52	3,60	11,54
	60	3,80	11,51	3,60	11,56	3,24	11,60
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	23,00	6,73	22,00	6,97	21,00	7,19
	30	15,00	8,69	14,00	8,95	13,00	9,20
	45	14,6	8,81	13,5	9,10	12,5	9,34
	60	14,2	8,92	13,0	9,19	12,0	9,45
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	25,00	6,21	24,50	6,34	24,00	6,45
	30	8,00	10,43	7,50	10,53	7,30	10,64
	45	7,45	10,51	7,50	10,60	7,00	10,70
	60	7,33	10,56	7,10	10,65	6,70	10,76
XAD7-TEABr	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	15,00	8,73	14,00	8,97	13,00	9,22
	30	5,90	10,99	5,70	11,05	5,30	11,11
	45	5,50	11,08	5,40	11,10	5,10	11,18
	60	5,10	11,16	5,00	11,22	4,9	11,25
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	12,00	9,48	11,00	9,71	10,00	9,97
	30	1,50	12,04	1,20	12,10	1,00	12,18
	45	1,40	12,10	1,10	12,17	0,90	12,23
	60	1,20	12,13	0,90	12,25	0,50	12,30
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	16,00	8,48	15,00	8,71	14,00	8,98

5.3. – Aplicații ale rășinii de tip Amberlite XAD7 modificat chimic 165

	30	2,80	11,72	2,30	11,88	2,60	11,80
	45	2,70	11,77	2,20	11,93	2,40	11,84
	60	2,60	11,81	2,00	11,97	1,20	12,10
XAD7-tiouree	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	18,00	7,98	17,00	8,21	16,00	8,45
	30	6,00	10,96	5,20	11,16	5,00	11,22
	45	5,50	11,08	5,00	11,22	4,80	11,26
	60	5,20	11,17	4,80	11,26	4,60	11,30
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	12,00	9,44	11,00	9,72	10,00	9,97
	30	0,3	12,32	0,28	12,36	0,20	12,42
	45	0,2	12,38	0,2	12,41	0,11	12,43
	60	0,18	12,41	0,16	12,44	0,14	12,45
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	15,00	8,73	14,00	8,98	13,00	9,21
	30	2,00	11,94	1,70	12,03	1,60	12,07
	45	1,60	12,06	1,50	12,08	1,40	12,10
	60	1,40	12,10	1,30	12,12	1,20	12,15
XAD7-TBAH2P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	13,00	9,23	12,00	9,47	11,00	9,72
	30	2,80	11,68	2,70	11,74	2,60	11,77
	45	2,70	11,75	2,60	11,80	2,50	11,82
	60	2,50	11,82	2,40	11,84	2,30	11,86
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	12,00	9,48	11,00	9,68	10,00	9,92
	30	0,35	12,37	0,24	12,39	0,23	12,41
	45	0,34	12,39	0,23	12,41	0,15	12,42
	60	0,18	12,40	0,14	12,42	0,11	12,44
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	15,00	8,73	14,00	8,99	13,00	9,23
	30	2,50	11,78	2,40	11,86	2,20	11,90
	45	2,40	11,85	2,30	11,90	1,90	11,92
	60	2,30	11,88	2,10	11,92	1,8	12,00

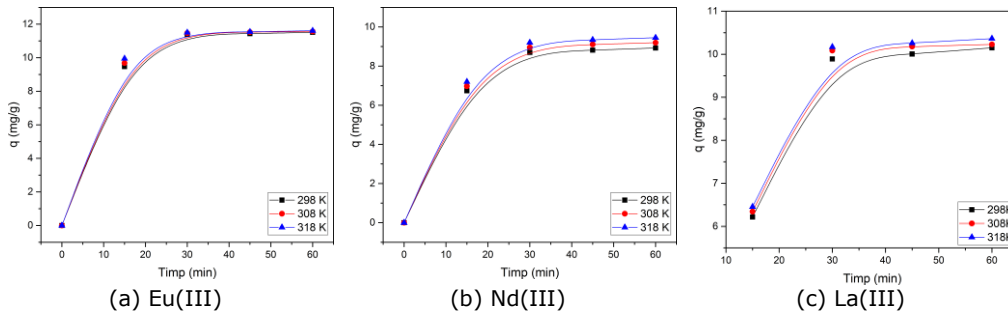


Figura 5.101 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na- β -gli-P [314]

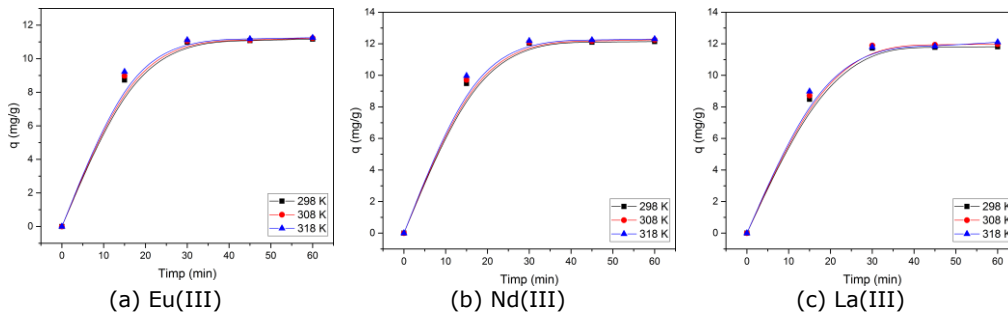


Figura 5.102 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

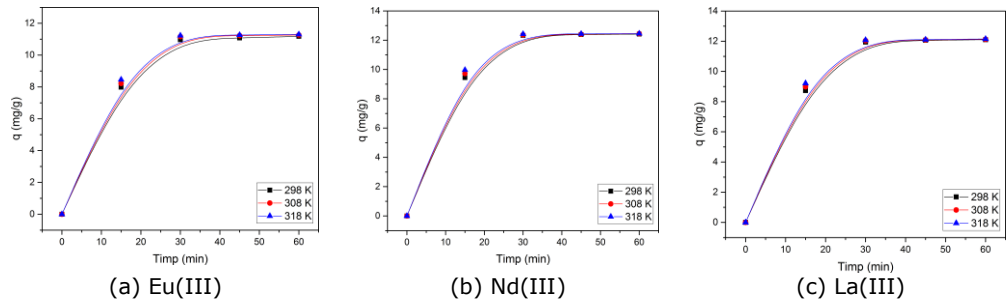


Figura 5.103 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiouree [307]

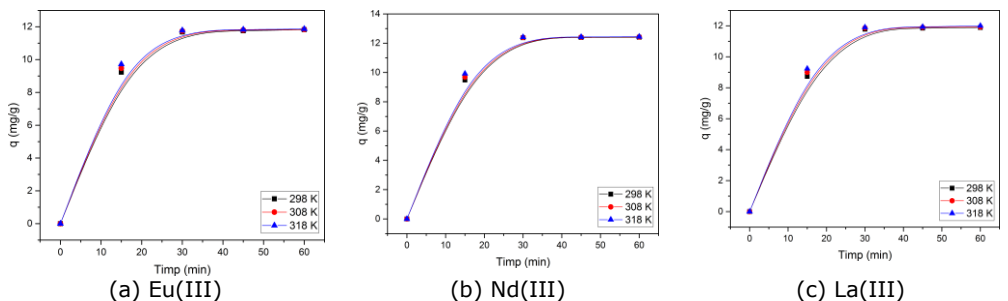


Figura 5.104 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH2P

Din Figurile 5.101-5.104 se poate observa că odată cu creșterea timpului de contact, crește și capacitatea de adsorbție până la atingerea valorii constante. De asemenea, se poate observa că, odată cu creșterea temperaturii de la 298K la 318 K, are loc o creștere a capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid. După cum se poate observa din Tabelul 5.36, după aproximativ 30 de minute, valoarea capacității de adsorbție rămâne constantă pentru toate materialele studiate.

Din datele prezentate se constată că pentru **recuperarea Eu(III)** este recomandat materialul XAD7-TBAH₂P, prezentând cea mai mare capacitate de adsorbție și anume **11,7 mg Eu(III)/g**.

Pentru **recuperarea Nd(III)**, materialul XAD7-TBAH₂P, prezintă cea mai mare capacitatea de adsorbție, **12,4 mg Nd(III)/g** [307].

Pentru **recuperarea La(III)**, se recomandă materialul XAD7-tiouree, obținându-se o capacitate de adsorbție semnificativă și anume **11,9 mg La(III)/g** [314].

Timpul și temperatura optimă utilizate în experimentele ulterioare vor fi de **30 de minute și 298 K**.

- Studii cinetice

În Figurile 5.105-5.108 sunt prezentate modelele cinetice de pseudo-ordin 1 la temperaturi diferite pentru cazul în care rășina de tip Amberlite XAD7 a fost funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid.

Pentru reprezentarea grafică a dependenței $\ln(q_e - q_t)$ funcție de timp s-au utilizat datele experimentale din Tabelul 5.36.

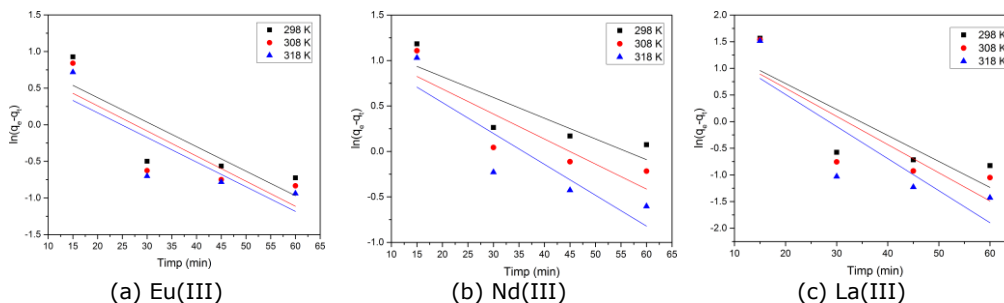


Figura 5.105 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-Na-β-gli-P la diferite temperaturi [314]

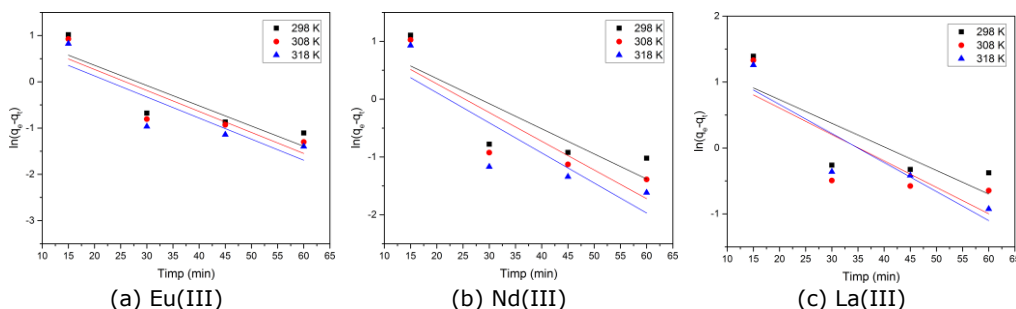


Figura 5.106 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TEABr la diferite temperaturi

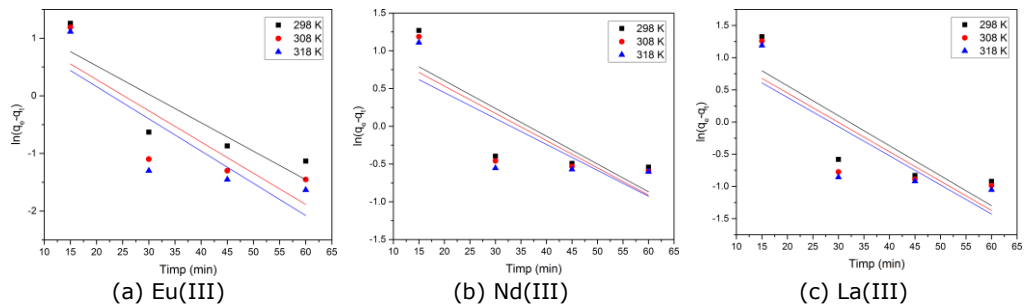


Figura 5.107 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-tiourea la diferite temperaturi [307]

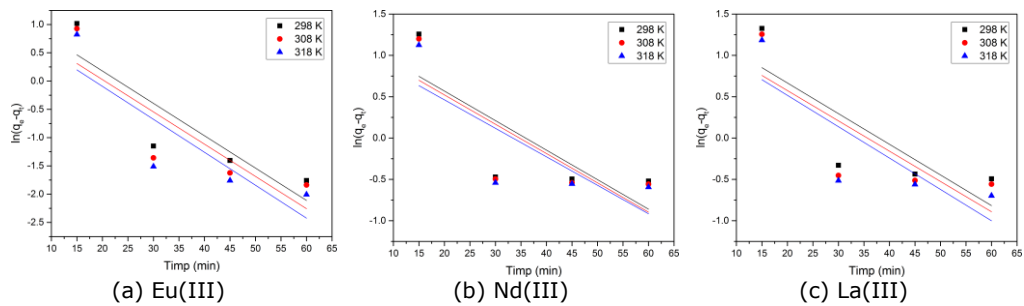


Figura 5.108 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TBAH2 la diferite temperaturi

Valorile constantelor de echilibru și a coeficienților de regresie, R^2 , pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid sunt prezentate în Tabelul 5.37 [307, 314].

Tabelul 5.37 Parametrii cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Ion metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
XAD7-Na-β-gli-P	Eu(III)	298	11,52	0,0335	2,83	0,7131
		308	11,57	0,0343	2,57	0,7012
		318	11,61	0,0337	2,31	0,7189
	Nd(III)	298	8,92	0,0228	3,59	0,7420
		308	9,20	0,0275	3,45	0,7616
		318	9,45	0,0340	3,38	0,7895
	La(III)	298	10,56	0,0487	5,41	0,5287
		308	10,65	0,0529	5,39	0,5404
		318	10,76	0,0602	5,54	0,5678
XAD7-TEABr	Eu(III)	298	11,17	0,0438	3,43	0,7678
		308	11,23	0,0454	3,24	0,7849
		318	11,25	0,0456	2,82	0,7614
	Nd(III)	298	12,14	0,0434	3,41	0,6932

	La(III)	308	12,25	0,0496	3,52	0,7598
		318	12,30	0,0520	3,16	0,7463
		298	11,81	0,0358	4,25	0,6538
		308	11,97	0,0401	4,08	0,6632
		318	12,10	0,0440	4,66	0,8100
XAD7-tiouree	Eu(III)	298	11,18	0,0494	4,52	0,7746
		308	11,27	0,0542	3,92	0,7106
		318	11,30	0,0559	3,59	0,7002
	Nd(III)	298	12,42	0,0368	3,83	0,6655
		308	12,45	0,0361	3,51	0,6615
		318	12,45	0,0343	3,10	0,6231
	La(III)	298	12,10	0,0466	4,46	0,7228
		308	12,12	0,0456	3,90	0,6770
		318	12,15	0,0453	3,62	0,6718
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	298	11,83	0,0572	3,75	0,7825
		308	11,84	0,0571	3,21	0,7432
		318	11,87	0,0583	2,92	0,7453
	Nd(III)	298	12,41	0,0357	3,61	0,6223
		308	12,43	0,0355	3,42	0,6289
		318	12,45	0,0345	3,16	0,6248
	La(III)	298	11,88	0,0371	4,09	0,6733
		308	11,92	0,0367	3,70	0,6467
		318	12,00	0,0379	3,58	0,6798

Conform parametrilor cinetici calculați pentru modelul de pseudo-ordin 1 din Tabelul 5.37 rezultă că acest model nu descrie exact procesul de adsorbție a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid. Acest fapt reiese din valorile coeficienților de regresie, $R^2 < 1$.

În Figurile 5.109-5.112 sunt prezentate modelele cinetice de pseudo-ordin 2 la diferite temperaturi pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid.

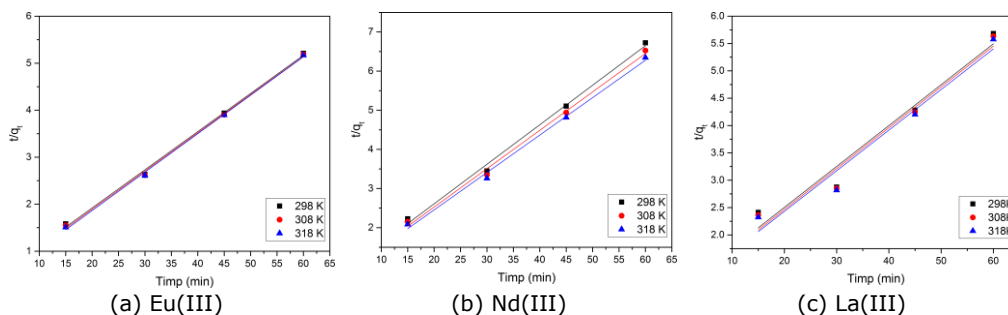
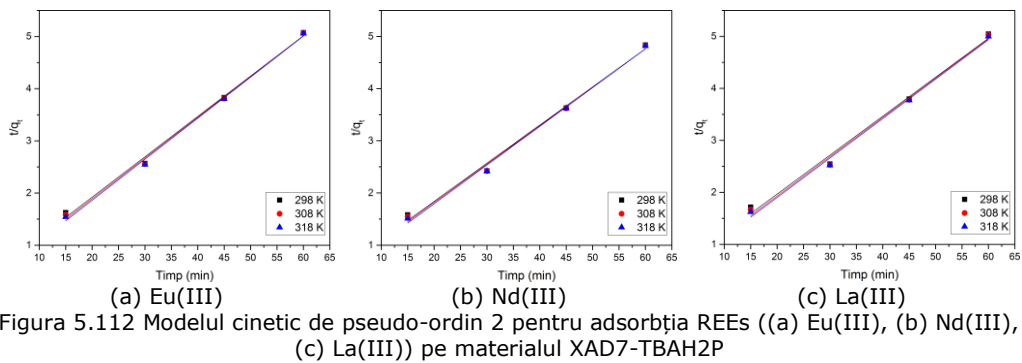
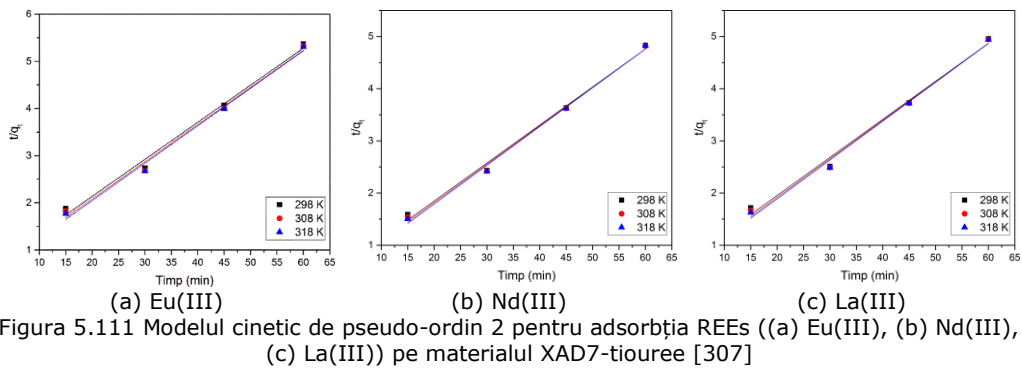
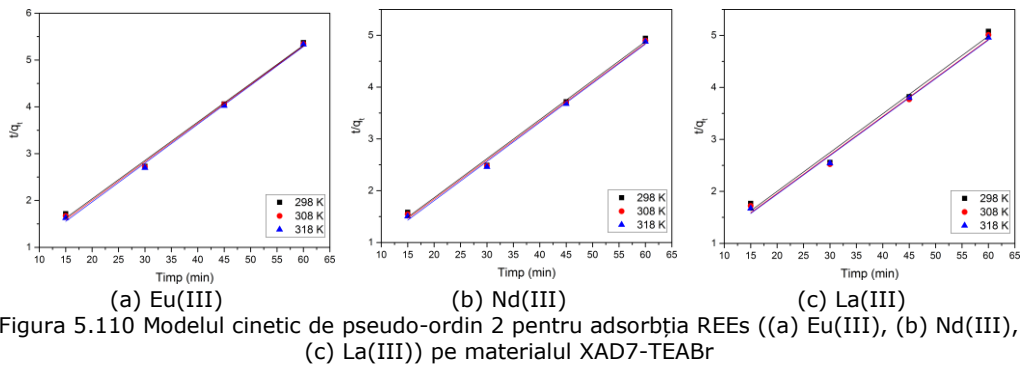


Figura 5.109 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-Na-β-gli-P [314]



În Tabelul 5.38 sunt prezentați parametrii cinetici calculați pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid [307, 314].

Tabelul 5.38 Parametrii cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării sub vid

Materialul	Ion metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	298	11,52	513,95	12,32	0,9978
		308	11,57	572,76	12,29	0,9981
		318	11,61	658,08	12,22	0,9988
	Nd(III)	298	8,92	166,38	9,90	0,9956
		308	9,19	184,34	10,19	0,9958
		318	9,45	202,81	10,46	0,9961
	La(III)	298	10,56	0,00819	13,37	0,9393
		308	10,65	0,00850	13,39	0,9456
		318	10,76	0,00874	13,46	0,9800
XAD7-TEABr	Eu(III)	298	11,17	77,61	2,52	0,9963
		308	11,23	95,33	2,80	0,9972
		318	11,25	125,86	3,23	0,9977
	Nd(III)	298	12,14	493,26	13,26	0,9953
		308	12,25	527,70	13,30	0,9965
		318	12,30	590,51	13,23	0,9971
	La(III)	298	11,81	0,0110	13,40	0,9895
		308	11,97	0,0115	13,49	0,9907
		318	12,10	0,0119	13,49	0,9948
XAD7-tiouree	Eu(III)	298	11,18	287,76	12,72	0,9911
		308	11,27	318,33	12,69	0,9911
		318	11,30	347,13	12,58	0,9927
	Nd(III)	298	12,42	483,22	13,72	0,9938
		308	12,45	535,30	13,61	0,9952
		318	12,45	598,62	13,46	0,9959
	La(III)	298	12,10	0,0107	13,71	0,9908
		308	12,12	0,0123	13,55	0,9920
		318	12,15	0,0138	13,44	0,9935
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	298	11,83	448,36	12,92	0,9958
		308	11,84	500,75	12,80	0,9965
		318	11,87	560,22	12,71	0,9973
	Nd(III)	298	12,41	497,84	13,68	0,9935
		308	12,43	533,70	13,59	0,9946
		318	12,45	586,10	13,48	0,9957
	La(III)	298	11,88	0,0120	13,35	0,9916
		308	11,92	0,0137	13,22	0,9929
		318	12,00	0,0150	13,19	0,9947

Conform parametrilor cinetici calculați pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 din Tabelul 5.38 se constată că acest model descrie exact procesul de adsorbție a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid, datorită valorilor coeficientului de corelație, $R^2 \sim 1$ și datorită faptului că valoarea capacității de adsorbție obținută experimental ($q_{e,exp}$) se apropie foarte mult de valoarea capacității maxime de adsorbție obținută teoretic ($q_{e,calc}$).

Energia de activare a adsorbției REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu diferiți extractanți se calculează din ecuația dreptei, rezultată în urma reprezentării grafice $\ln k_2$ funcție de $1/T$ și este prezentată în Figurile 5.113-5.116 [307, 314].

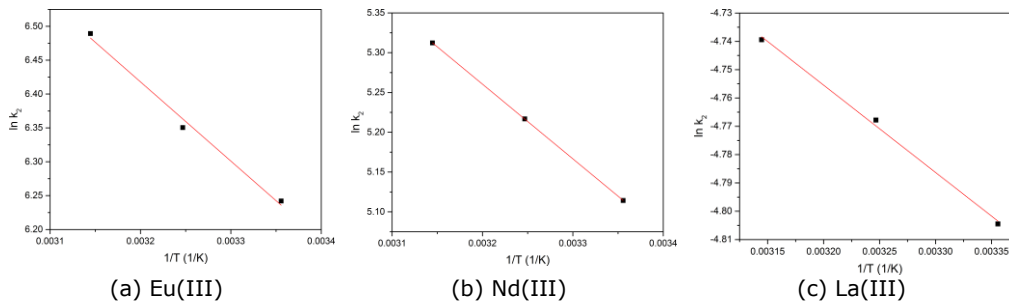


Figura 5.113 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na- β -gli-P [314]

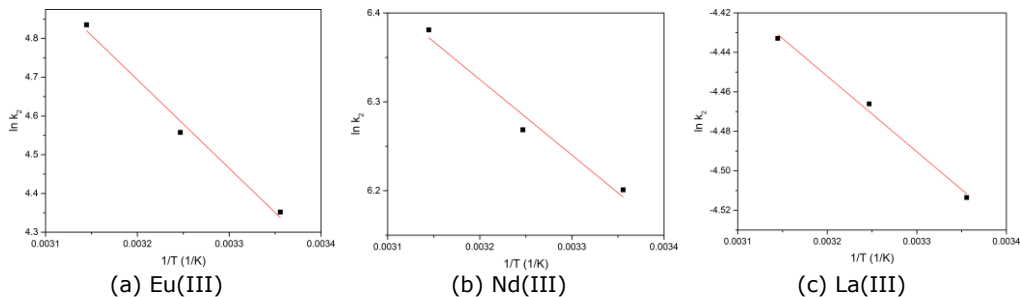


Figura 5.114 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

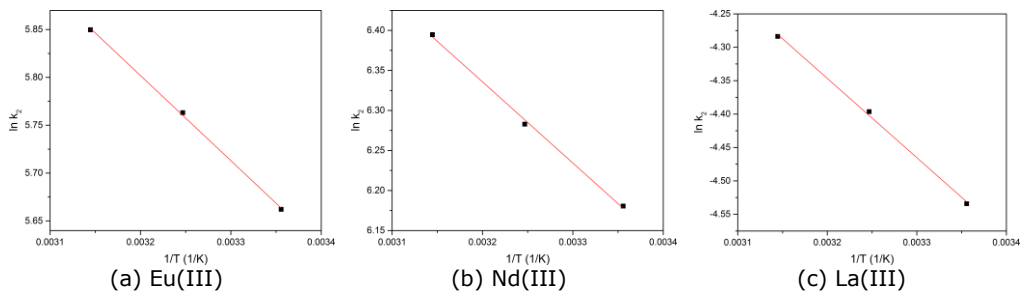


Figura 5.115 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiouree [307]

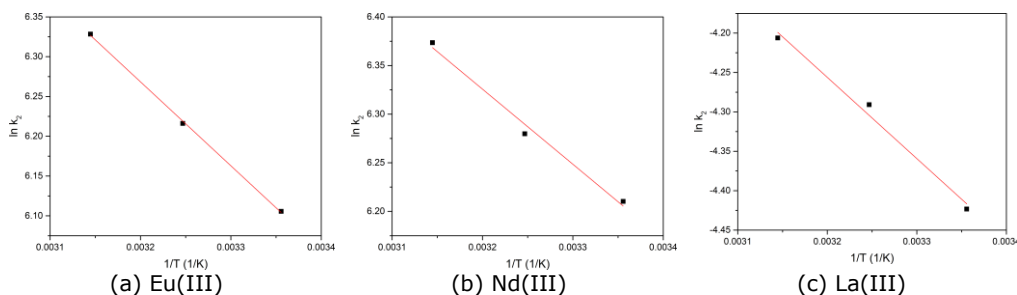


Figura 5.116 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH2P

Pe baza formelor liniarizate ale modelului de pseudo-ordin 2 reprezentate în figurile anterioare au fost calculate valorile energiei de activare asociate desfășurării proceselor de adsorbție a Eu(III), La(III) și Nd(III) pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu cei patru extractanți utilizați (Tabelul 5.39).

Tabelul 5.39 Valorile energiei de activare pentru procesul de adsorbție a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Ion metalic	Energia de activare E_a (kJ/mol)	R^2
XAD7- Na- β -gli-P	Eu(III)	9,72	0,9919
	Nd(III)	7,80	1,0000
	La(III)	2,56	0,9938
XAD7-TEABr	Eu(III)	19,03	0,9891
	Nd(III)	7,07	0,9740
	La(III)	21,17	0,9931
XAD7-tiouree	Eu(III)	7,39	0,9994
	Nd(III)	8,08	0,9980
	La(III)	9,86	0,9984
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	8,77	0,9995
	Nd(III)	6,41	0,9892
	La(III)	8,57	0,9886

Valoarea energiei de activare obținută ne poate sugera faptul că procesul de adsorbție este un proces fizic, aceasta fiind sub 8 kJ/mol [152, 207].

- Studii termodinamice

Parametrii termodinamici în cazul adsorbției REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată au fost determinați din panta drepte și ordonata la origine a reprezentării liniare a $\ln K_d$ funcție de $1/T$. Datele experimentale obținute sunt prezentate în Figurile 5.117-Figura 5.120 și Tabelul 5.40 [307, 314].

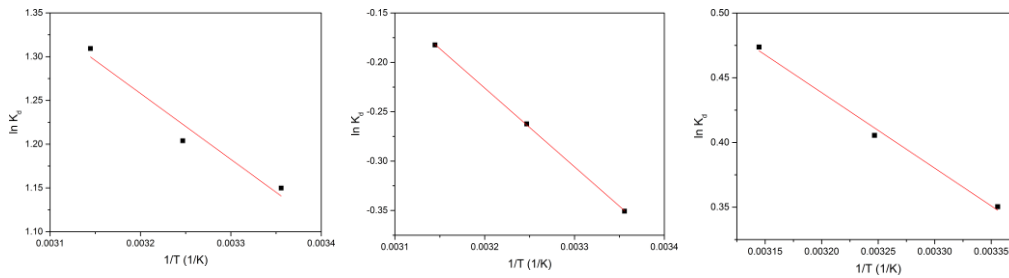


Figura 5.117 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na- β -gli-P

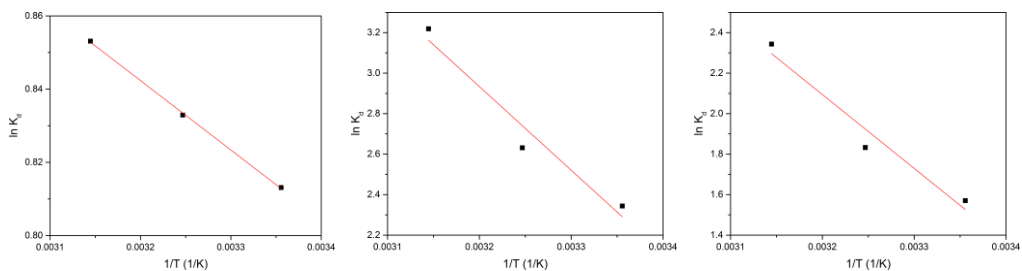


Figura 5.118 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

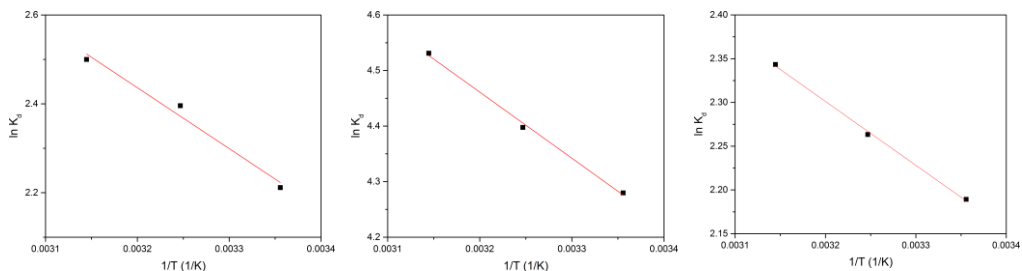


Figura 5.119 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD-tiouree

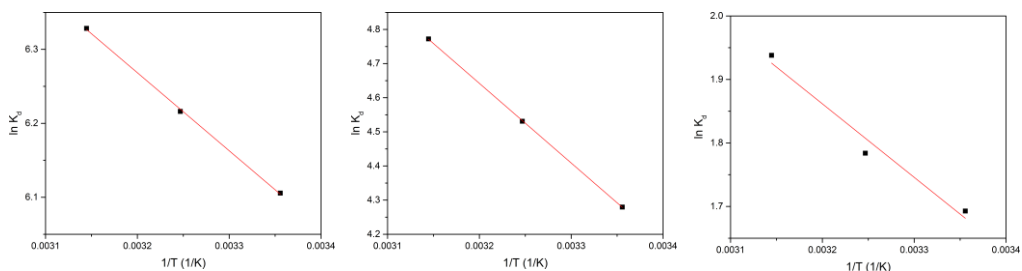


Figura 5.120 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD-TBAH2P

Tabelul 5.40 Parametrii termodinamici pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Ionul metalic	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)	ΔG^0 (kJ/mol)			R^2
				298K	308K	318K	
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	6,26	30,47	-2,82	-3,13	-3,43	0,9596
	Nd(III)	6,63	19,34	0,86	0,67	0,48	0,9999
	La(III)	6,42	33,80	-3,65	-3,99	-4,32	0,9871
XAD7-TEABr	Eu(III)	1,75	12,04	-2,01	-2,13	-2,25	0,9994
	Nd(III)	34,34	134,30	-5,67	-7,01	-8,36	0,9548
	La(III)	30,34	114,50	-3,78	-4,92	-6,07	0,9597
XAD7-tiouree	Eu(III)	4,84	22,98	-1,97	-2,20	-2,43	0,9759
	Nd(III)	49,99	201,89	-10,16	-12,18	-14,20	0,9970
	La(III)	6,06	38,54	-5,43	-5,80	-6,19	0,9983
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	3,28	24,05	-3,88	-4,12	-4,36	0,9991
	Nd(III)	19,39	100,66	-10,60	-11,60	-12,61	0,9999
	La(III)	9,62	46,27	-4,16	-4,62	-5,08	0,9725

Valorile pozitive ale variației entalpiei, ΔH^0 , indică faptul că adsorbția este un proces endoterm, fapt susținut și de ușoara creștere a capacității de adsorbție la echilibru odată cu creșterea temperaturii. Valorile pozitive ale entropiei libere, ΔS^0 , sugerează faptul că adsorbția determină o dezordine mai mare la interfața lichid/solid. Totuși valorile variației entropiei sunt mici, indicând faptul că nu au loc schimbări majore ale entropiei. Valorile negative ale variației energiei libere Gibbs, ΔG^0 , sugerează că adsorbția metalelor Eu(III), Nd(III) și La(III) pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării sub vid a solventului are loc în mod spontan. De asemenea, scăderea valorii variației energiei libere Gibbs odată cu creșterea temperaturii arată că procesul de adsorbție a metalelor studiate este favorizat de temperaturi mai mari.

c) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție

Pentru a descrie mecanismul procesului de adsorbție a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid, s-a studiat influența concentrației inițiale a soluțiilor de REEs asupra capacității de adsorbție a materialelor, la un timp de contact de 30 minute, temperatura de 289K și pH=6. Pe baza datelor experimentale prezentate în Tabelul 5.41 s-au trasat izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării sub vid a solventului cu cei patru extractanți [307, 314].

Tabelul 5.41 Dependența capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD 7 funcționalizată cu diverși extractanți funcție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs

Materialul	C _i (mg/L)	C _e (mg/L)	q _{m,exp} (mg/g)
XAD7-Na-β-gli-P	Eu(III)		
	10	1,52	2,11
	50	4,01	11,44
	100	4,5	23,85
	150	6,0	35,74
	200	8,0	47,90
	250	11,0	59,51
	300	19,0	69,83
	350	66,0	70,64
	400	110,0	71,92
	Nd(III)		
	10	0,5	2,34
	30	5,0	6,22
	50	14,0	8,85
	80	36,0	10,94
	100	52,0	11,82
	150	100,0	12,03
	200	151,0	12,11
	La(III)		
	10	4,0	1,491
	50	7,69	10,43
100	11,0	21,85	
150	23,0	31,56	
200	46,0	37,67	
300	138,76	39,75	
XAD7-TEABr	Eu(III)		
	10	0,1	2,45
	50	5,81	10,90
	100	19,0	20,16
	150	39,0	26,81
	200	65,93	32,92
	250	116,0	33,23
	300	165,0	33,64
	Nd(III)		
	10	0,5	2,35
	50	1,0	12,10
	100	1,3	24,36
	150	1,6	35,88
	200	2,1	49,28
	250	3,0	61,32
	300	4,57	72,98
	350	52,0	73,91
	400	101,0	74,38
	La(III)		

5.3. – Aplicații ale rășinii de tip Amberlite XAD7 modificat chimic 177

	10	0,059	2,48
	30	1,0	7,24
	50	2,0	11,76
	80	5,0	18,64
	100	10,0	22,26
	150	53,0	23,52
	200	103,0	24,15
XAD7-tiouree	Eu(III)		
	10	1,0	2,23
	50	6,0	10,87
	100	18,0	20,06
	150	39,02	27,25
	200	84,0	28,54
	250	132,49	29,09
	Nd(III)		
	10	0,1	2,43
	50	0,2	12,30
	100	0,3	24,73
	150	0,4	36,00
	200	0,6	49,75
	250	0,9	61,97
	300	1,6	73,79
	350	52,0	73,91
	400	101,0	74,30
	La(III)		
	10	0,12	2,40
	30	0,5	7,34
50	1,4	11,97	
80	3,6	19,04	
100	7,02	23,22	
150	51,97	24,12	
200	100,5	24,32	
250	148,0	24,57	
XAD7-TBAH2P	Eu(III)		
	10	1,0	2,25
	50	2,0	11,62
	100	3,0	23,07
	150	4,0	35,89
	200	6,0	48,21
	250	9,0	59,77
	300	15,0	70,61
	350	63,0	71,39
	400	110,0	72,00
	Nd(III)		
	10	0,1	2,48
	50	0,07	12,41
	100	0,12	24,85
	150	0,15	37,39
200	0,2	49,70	

	250	0,25	62,19
	300	0,37	74,68
	350	46,0	75,55
	400	94,0	76,12
	La(III)		
	10	1,0	2,25
	30	1,3	7,15
	50	1,5	12,03
	80	2,3	19,37
	100	3,0	23,21
	150	54,0	23,72
	200	101,0	24,24

Se poate observa că, odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției de ion metalic, crește capacitatea de adsorbție până la atingerea unei valori aproximativ constante. Cea mai mare capacitatea de adsorbție atinsă se întâlnește în cazul adsorbției Nd(III) pe materialul XAD7-TBAH2P când se obține o capacitate de adsorbție de 74 mg/g, și pe materialul XAD7-TEABr, când capacitatea de adsorbție este 72 mg/g, cât și pentru adsorbția Eu(III) pe materialele XAD7-TBAH2P, $q=70$ mg/g și pe XAD7-Na- β -gli-P, când $q > 70$ mg/g.

Cea mai mică capacitate de adsorbție s-a înregistrat pentru adsorbția Nd(III) pe XAD7-Na- β -gli-P, $q=11,82$ mg/g. Valori ale capacității de adsorbție situate între 25-30 mg/g s-au înregistrat pentru cazul adsorbției La(III) și Eu(III) pe materialul XAD7-tiouree.

În Figurile 5.121-5.124 sunt redată izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu cei patru extractanți studiați [307, 314].

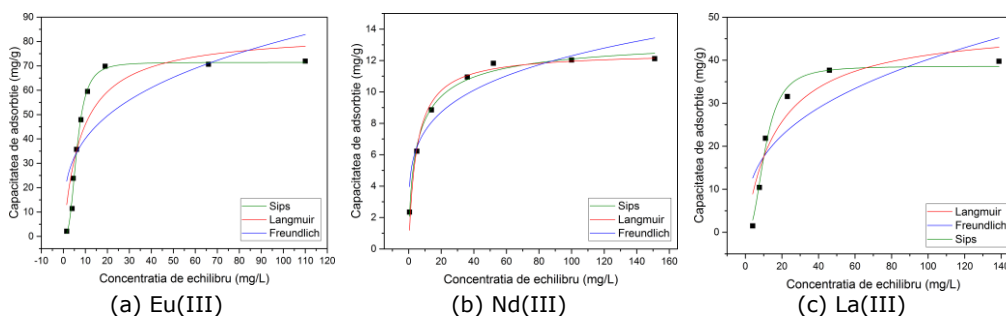


Figura 5.121 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na- β -gli-P [314]

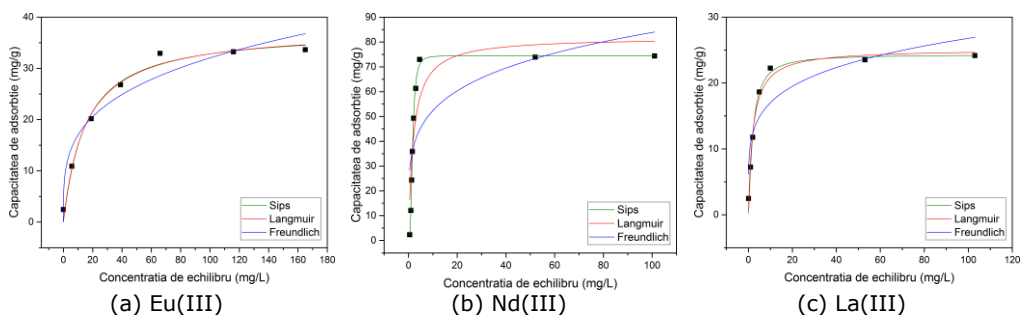


Figura 5.122 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

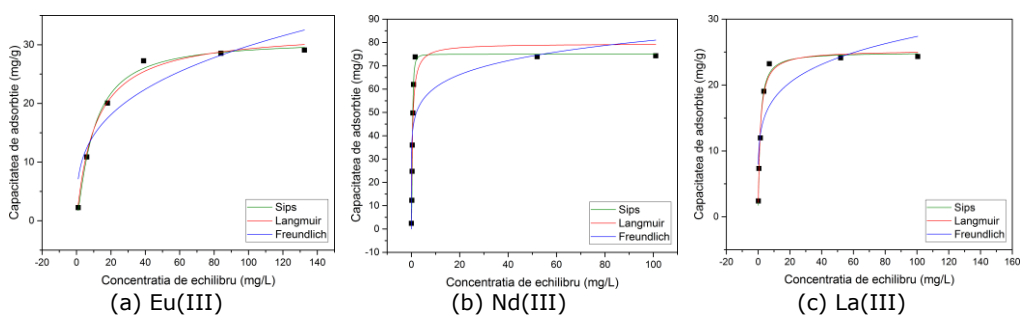


Figura 5.123 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiouree [307]

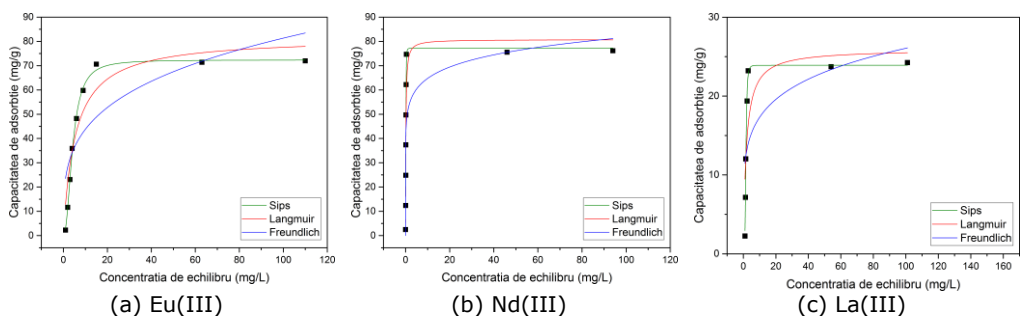


Figura 5.124 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH2P

În Tabelul 5.42 sunt prezentați parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția Eu(III), Nd(III) și La(III) pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu extractanții Na- β -gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P prin metoda evaporării solventului sub vid.

Tabelul 5.42 Parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

Izoterma Langmuir					
Materialul	Ionul metalic	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	71,92	0,121	83,87	0,8460
	Nd(III)	12,11	0,206	12,53	0,9751
	La(III)	39,75	0,0564	48,50	0,8745
XAD7-TEABr	Eu(III)	33,64	0,0665	37,76	0,9829
	Nd(III)	74,37	0,503	81,90	0,8133
	La(III)	24,15	0,487	25,14	0,9787
XAD7-tiouree	Eu(III)	29,08	0,0915	32,51	0,9895
	Nd(III)	74,30	2,253	79,47	0,9097
	La(III)	24,31	0,792	25,26	0,9850
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	71,99	0,897	81,72	0,8972
	Nd(III)	76,11	6,839	80,76	0,8570
	La(III)	24,24	0,575	25,93	0,6493
Izoterma Freundlich					
Materialul	Ionul metalic	K_F (L/mg)	$1/n_F$	R^2	
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	20,00	0,302	0,6290	
	Nd(III)	4,58	0,214	0,8903	
	La(III)	7,65	0,350	0,6704	
XAD7-TEABr	Eu(III)	9,02	0,275	0,9297	
	Nd(III)	32,67	0,205	0,5107	
	La(III)	10,79	0,197	0,7940	
XAD7-tiouree	Eu(III)	7,13	0,311	0,8558	
	Nd(III)	45,61	0,125	0,6512	
	La(III)	11,75	0,184	0,7248	
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	23,56	0,269	0,6424	
	Nd(III)	51,33	0,101	0,6092	
	La(III)	11,49	0,178	0,4052	
Izoterma Sips					
Materialul	Ionul metalic	K_S	q_S (mg/g)	$1/n_S$	R^2
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	0,00493	71,43	2,92	0,9912
	Nd(III)	0,290	13,65	0,715	0,9896
	La(III)	0,00236	38,64	2,54	0,9813
XAD7-TEABr	Eu(III)	0,0616	37,33	1,04	0,9731
	Nd(III)	0,218	74,49	2,96	0,9975
	La(III)	0,417	24,34	1,27	0,9807
XAD7-tiouree	Eu(III)	0,0603	30,75	1,23	0,9925
	Nd(III)	6,42	74,93	2,15	0,9957
	La(III)	0,787	24,93	1,10	0,9835
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	0,0426	72,35	2,20	0,9969
	Nd(III)	160,36	77,24	2,71	0,9851
	La(III)	0,140	23,91	4,47	0,9905

Valorile lui $1/n_F < 1$, arată că adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid este un proces favorabil. Valorile factorului de eterogenitate $1/n_F$ sunt cuprinse între 0,12 și 0,35, iar deviația acestora de la valoarea 1, indică faptul că suprafața materialului cu proprietăți adsorbante este foarte eterogenă.

Datele din Tabelul 5.42 arată că indiferent de extractantul utilizat pentru funcționalizare, modelul Sips descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție, obținându-se valorile cele mai mari pentru coeficientul de corelare, R^2 . În cazul adsorbției Nd(III) pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu TEABr, coeficientul de corelare al izotermei Sips este cel mai mare, $R^2=0,9975$.

În cazul izotermei de adsorbție Langmuir s-au obținut coeficienți de corelare, R^2 , apropiați de cei obținuți în cazul izotermei Sips pentru adsorbția La(III) pe XAD7-tiouree ($R^2= 0,9850$), Eu(III) pe XAD7-TEABr ($R^2=0,9829$) și pe XAD7-tiouree ($R^2=0,9850$). În aceste cazuri se poate susține că datele experimentale se corelează bine după modelul izotermei Langmuir.

Izoterma Freundlich are cei mai mici coeficienți de corelare, R^2 , sugerând că acest model se potrivește cel mai puțin pe datele experimentale obținute.

5.3.2.3. Aplicații ale rășinii de tip Amberlite XAD7 modificate chimic prin funcționalizare utilizând ultrasonarea

a) Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție

Datele experimentale privind influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării sunt prezentate în Tabelul 5.43.

Tabelul 5.43 Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 modificată chimic prin funcționalizare prin metoda ultrasonării

Materialul	Capacitatea de adsorbție (mg/g)				
	Raport S:L	0,05:25	0,1:25	0,15:25	0,2:25
	Ionul metalic				
XAD7- Na-β-gli-P	Eu(III)	1,87	3,99	4,01	4,03
	Nd(III)	1,65	3,74	3,76	3,78
	La(III)	1,35	2,72	2,75	2,76
XAD7- TEABr	Eu(III)	1,75	3,98	4,00	4,02
	Nd(III)	3,24	6,46	6,48	6,50
	La(III)	2,65	5,02	5,03	5,05
XAD7- tiouree	Eu(III)	3,89	7,41	7,43	7,44
	Nd(III)	3,85	7,34	7,35	7,36
	La(III)	2,75	5,27	5,30	5,32
XAD7- TBAH2P	Eu(III)	4,78	9,54	9,55	9,57
	Nd(III)	5,10	10,22	10,23	10,25
	La(III)	2,55	5,76	5,79	5,81

Din datele prezentate în Tabelul 5.43, reiese faptul că, odată cu creșterea raportului S:L crește capacitatea de adsorbție, dar la rapoarte mai mari decât 0,1:25, creșterea capacității de adsorbție este nesemnificativă.

Prin urmare, raportul la care se vor efectua studiile în continuare este **S:L=0,1:25**.

b) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție. Studii cinetice și termodinamice

- Influența timpului de contact și a temperaturii

Datele experimentale privind influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XDA7 funcționalizată prin metoda ultrasonării.

În Tabelul 5.44 și Figurile 5.125-5.128 sunt prezentate datele experimentale obținute.

Tabelul 5.44 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării

Materialul	Timp de contact (min)	298K		308K		318K	
		C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)
XAD7-Na-β-gli-P	Eu(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	38,0	2,99	37,0	3,23	36,0	3,48
	30	34,0	3,98	33,6	4,08	33,3	4,16
	45	33,7	4,05	33,3	4,15	33,1	4,22
	60	33,6	4,09	33,2	4,18	32,9	4,24
	Nd(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	39,0	2,73	38,8	2,78	38,6	2,84
	30	36,0	3,49	35,8	3,53	35,5	3,61
	45	35,8	3,53	35,6	3,59	35,2	3,69
	60	35,7	3,56	35,4	3,63	35,0	3,73
	La(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	41,0	2,24	40	2,49	39,0	2,73
	30	39,0	2,73	38,7	2,80	38,5	2,86
	45	38,8	2,78	38,5	2,86	38,2	2,92
	60	38,6	2,83	38,3	2,91	38,0	2,98
XAD7-TEABr	Eu(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	38,8	2,79	38,0	2,98	37,0	3,23
	30	35,0	3,73	34,8	3,77	34,7	3,80
	45	34,8	3,79	34,65	3,81	34,54	3,84
	60	34,6	3,83	34,5	3,85	34,4	3,88
	Nd(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	30,0	4,98	28,82	5,25	28,0	5,47
	30	24,7	6,29	24,5	6,33	24,3	6,38

	45	24,5	6,34	24,3	6,39	24,1	6,44	
	60	24,3	6,38	24,15	6,44	24,0	6,48	
	La(III)							
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00	
	15	25,35	6,11	25,18	6,16	25,1	6,18	
	30	18,65	7,79	18,58	7,83	18,43	7,86	
	45	18,5	7,84	18,41	7,86	18,25	7,89	
	60	18,3	7,87	18,13	7,92	17,96	7,95	
	XAD7-tiouree	Eu(III)						
		0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
15		27,65	5,54	27,53	5,58	27,23	5,65	
30		20,26	7,41	20,05	7,45	19,9	7,49	
45		20,03	7,46	19,82	7,50	19,58	7,55	
60		19,84	7,50	19,64	7,54	19,47	7,60	
Nd(III)								
0		50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00	
15		26,43	5,86	26,32	5,89	26,12	5,92	
30		20,46	7,34	20,25	7,38	20,16	7,42	
45		20,33	7,38	20,15	7,42	20,02	7,47	
60		20,2	7,41	20,03	7,44	19,87	7,50	
La(III)								
0		50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00	
15		22,43	6,87	22,11	6,91	21,98	6,95	
30		15,34	8,62	15,22	8,66	15,04	8,71	
45		15,1	8,66	15,03	8,71	14,8	8,75	
60		14,97	8,70	14,83	8,74	14,67	8,79	
XAD7-TBAH2P	Eu(III)							
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00	
	15	18,54	7,80	18,44	7,85	18,22	7,92	
	30	8,74	10,25	8,45	10,31	8,33	10,36	
	45	8,56	10,30	8,31	10,36	8,17	10,41	
	60	8,44	10,34	8,19	10,40	7,92	10,45	
	Nd(III)							
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00	
	15	18,54	7,80	18,44	7,85	18,22	7,92	
	30	8,74	10,25	8,45	10,31	8,33	10,36	
	45	8,56	10,30	8,31	10,36	8,17	10,41	
	60	8,44	10,34	8,19	10,40	7,92	10,45	
	La(III)							
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00	
	15	22,65	6,81	22,4	6,86	22,26	6,89	
	30	15,45	8,60	15,23	8,64	15,09	8,68	
	45	15,19	8,65	15,01	8,68	14,98	8,72	
	60	14,96	8,70	14,9	8,74	14,85	8,76	

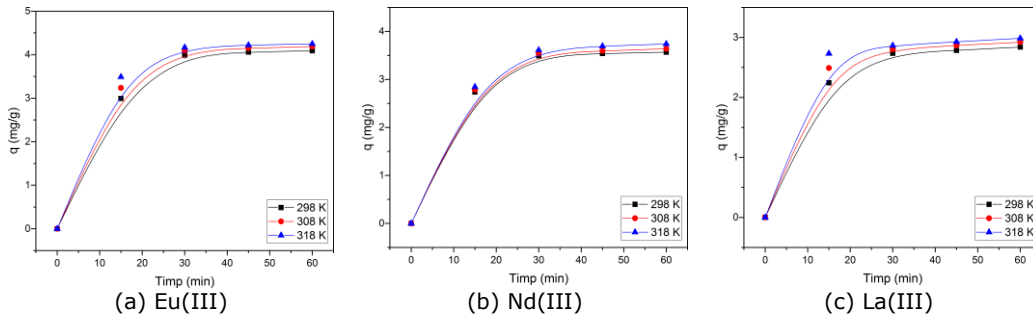


Figura 5.125 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na-β-gli-P

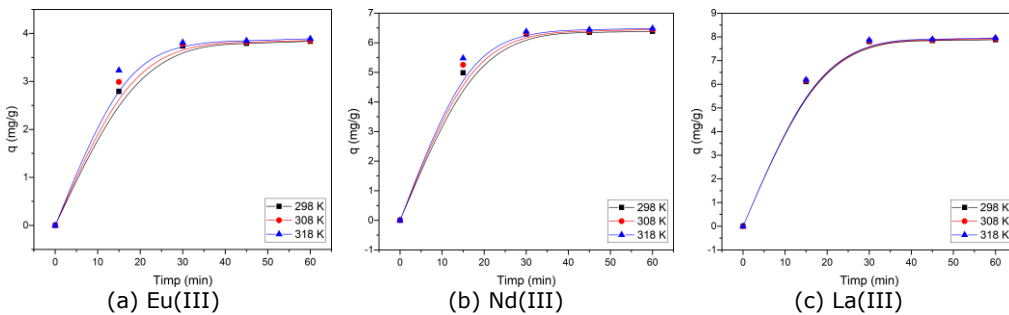


Figura 5.126 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

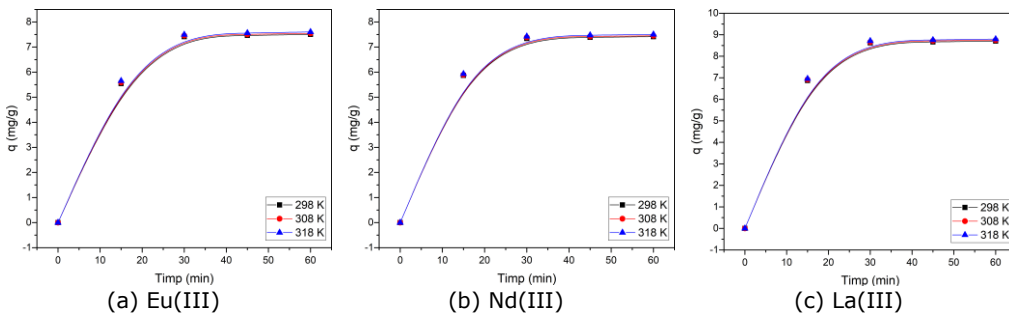


Figura 5.127 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiuree

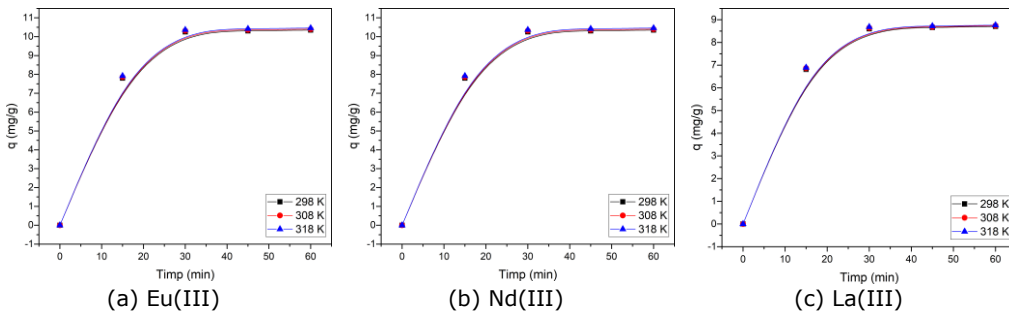


Figura 5.128 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH2P

Din Figurile 5.125-5.128 se poate observa ca odată cu creșterea timpul de contact, crește și capacitatea de adsorbție până la atingerea unei valori constante la un timp de aproximativ 30 de minute pentru toate materialele funcționalizate. Se poate observa că, odată cu creșterea temperaturii de la 298K la 318 K, crește și capacitatea de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizate prin metoda ultrasonării.

Din datele prezentate se poate constata că pentru **recuperarea Eu(III)** este recomandat materialul XAD7 -TBAH₂P, prezentând cea mai mare capacitate de adsorbție și anume **10,3 mg Eu(III)/g**.

Pentru **recuperarea Nd(III)**, materialul XAD7-TBAH₂P, prezintă cea mai mare capacitatea de adsorbție, **10,3 mg Nd(III)/g**.

Pentru **recuperarea La(III)**, se recomandă materialul XAD7-tiouree, dar și XAD7-TBAH₂P obținându-se o capacitatea de adsorbție semnificativă și anume **8,6 mg La(III)/g**.

Timpul și temperatura optimă utilizate în experimentele următoare vor fi de **30 de minute și 298 K**, deoarece capacitățile de adsorbție nu au înregistrat creșteri semnificative pentru valori mai mari ale acestor parametri.

- Studii cinetice

Pentru reprezentarea grafică a celor două ecuații cinetice de pseudo-ordin 1 și pseudo-ordin 2 s-au utilizat datele experimentale din Tabelul 5.44.

În Figurile 5.129-5.132 sunt prezentate ecuațiile de pseudo-ordin 1 pentru toate REEs-urile studiate, la temperaturi diferite.

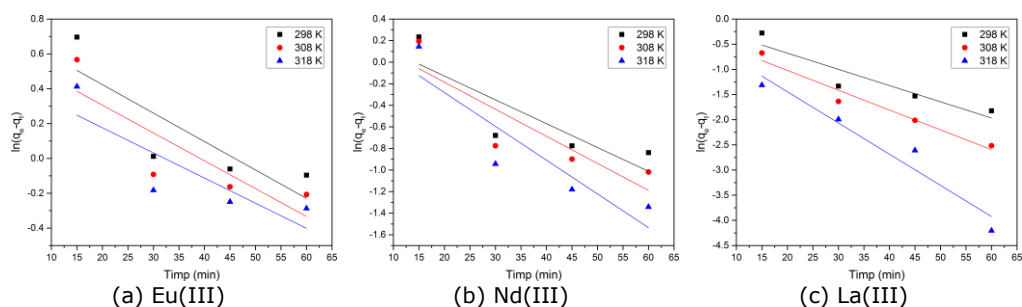


Figura 5.129 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-Na-β-gli-P la diferite temperaturi

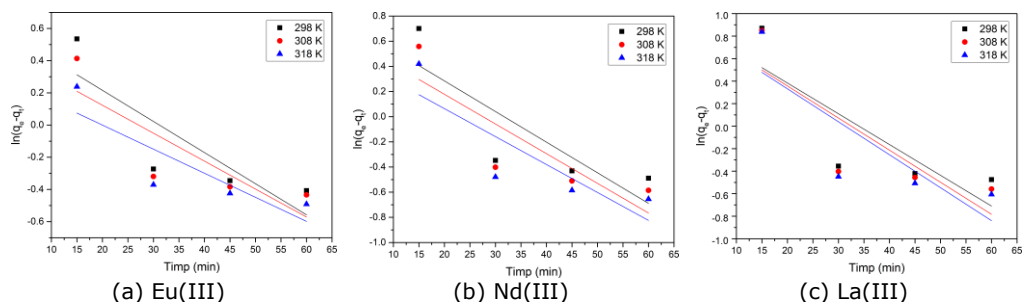


Figura 5.130 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TEABr la diferite temperaturi

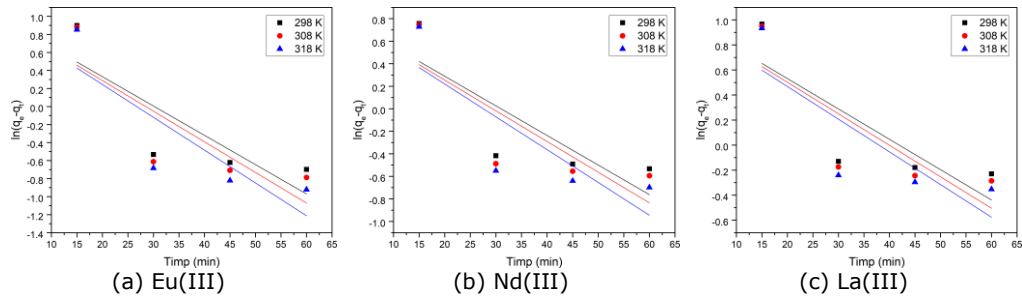


Figura 5.131 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-tiouree la diferite temperaturi

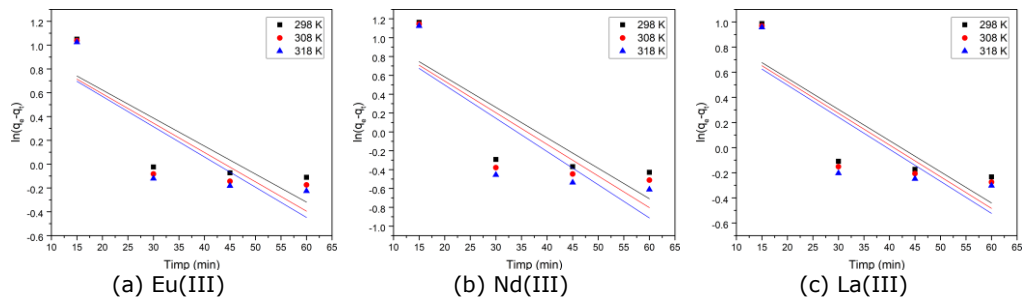


Figura 5.132 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TBAH2P la diferite temperaturi

În Tabelul 5.45 sunt prezentați parametrii cinetici calculați pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării cu cei patru extractanți.

Tabelul 5.45 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	298	4,09	0,0163	2,12	0,7115
		308	4,19	0,0160	1,87	0,7227
		318	4,25	0,0144	1,59	0,7226
	Nd(III)	298	3,57	0,0221	1,37	0,7223
		308	3,64	0,0251	1,37	0,7666
		318	3,74	0,0313	1,41	0,8189
	La(III)	298	2,84	0,322	0,97	0,8601
		308	2,92	0,0393	0,79	0,9569
		318	2,99	0,0620	0,81	0,9428
XAD7-TEABr	Eu(III)	298	3,83	0,0193	1,83	0,7177
		308	3,85	0,0174	1,60	0,7108
		318	3,89	0,0150	1,35	0,7374
	Nd(III)	298	6,39	0,0243	2,16	0,6975
		308	6,44	0,0241	1,96	0,7324
		318	6,48	0,0222	1,66	0,7349

XAD7-tiouree	La(III)	298	7,88	0,0273	2,53	0,6729
		308	7,93	0,0280	2,50	0,6913
		318	7,95	0,0293	2,50	0,6902
	Eu(III)	298	7,50	0,0325	2,67	0,6852
		308	7,54	0,0340	2,63	0,6861
		318	7,60	0,0364	2,64	0,7104
	Nd(III)	298	7,41	0,0263	2,26	0,6731
		308	7,45	0,0272	2,22	0,6647
		318	7,50	0,0291	2,23	0,6851
La(III)	298	8,71	0,0243	2,76	0,6683	
	308	8,75	0,0252	2,73	0,6735	
	318	8,80	0,0261	2,69	0,6715	
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	298	9,60	0,0235	2,99	0,6612
		308	9,66	0,0246	2,96	0,6615
		318	9,70	0,0254	2,94	0,6683
	Nd(III)	298	10,35	0,0323	3,42	0,6700
		308	10,40	0,0336	3,36	0,6656
		318	10,46	0,0353	3,33	0,6736
	La(III)	298	8,71	0,0248	2,85	0,6835
		308	8,74	0,0252	2,80	0,6813
		318	8,76	0,0255	2,74	0,6645

Conform parametrilor cinetici calculați, pentru modelul de pseudo-ordin 1, prezentați în Tabelul 5.45 se observă că acest model nu descrie cu multă rigurozitate procesul de adsorbție a REEs pe materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 prin ultrasonare. Acest fapt reiese din valorile coeficienților de corelare, $R^2 < 1$.

În Figurile 5.133-5.136 sunt reprezentate grafic ecuațiile modelului cinetic de pseudo-ordin 2, la cele trei temperaturi studiate, pentru materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 prin metoda ultrasonării.

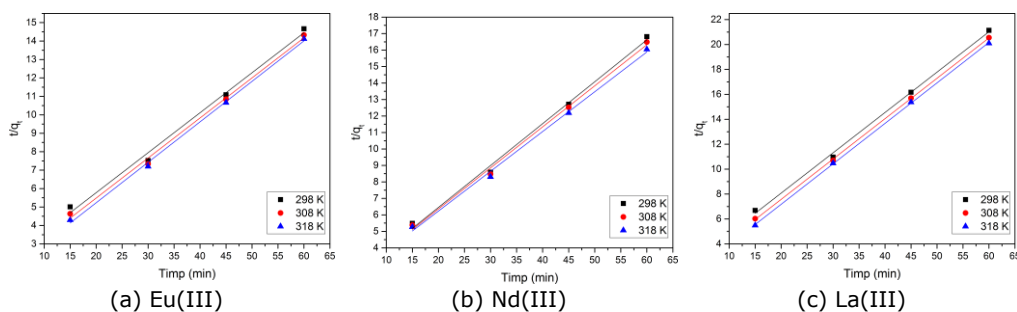


Figura 5.133 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-Na- β -gli-P la diferite temperaturi

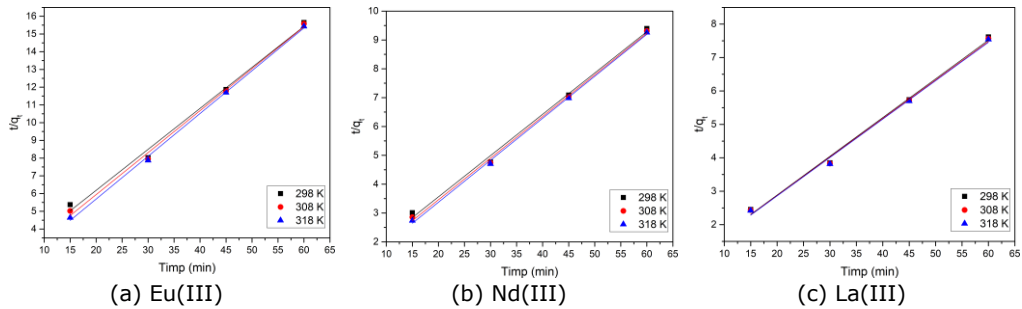


Figura 5.134 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TEABr la diferite temperaturi

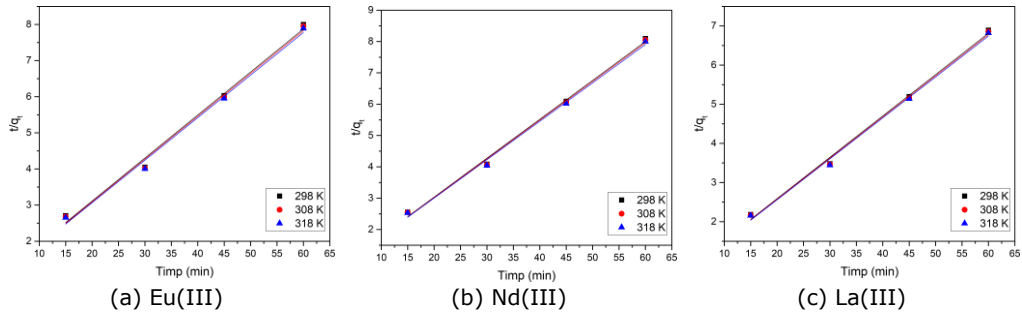


Figura 5.135 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-tiouree la diferite temperaturi

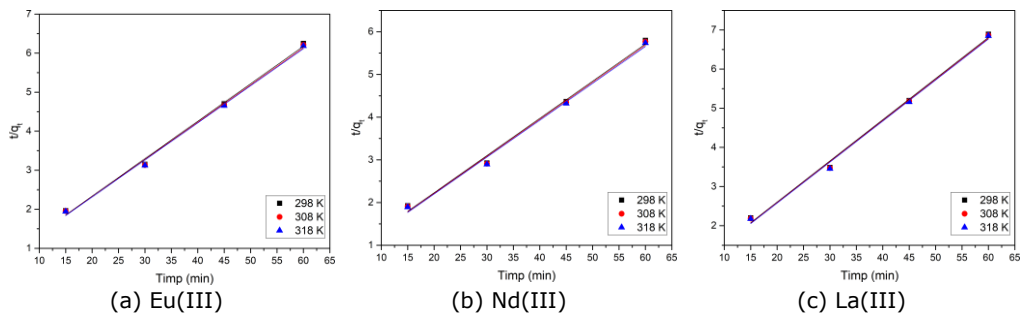


Figura 5.136 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul XAD7-TBAH2P la diferite temperaturi

În Tabelul 5.46 sunt prezentați parametri cinetici calculați pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării cu cei patru extractanții.

Tabelul 5.46 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	298	4,09	14,78	4,61	0,9937
		308	4,19	18,59	4,60	0,9965
		318	4,25	24,74	4,56	0,9983
	Nd(III)	298	3,57	11,32	3,93	0,9959
		308	3,64	11,69	4,01	0,9965
		318	3,74	12,23	4,14	0,9968
	La(III)	298	2,84	5,96	3,09	0,9984
		308	2,92	8,71	3,09	0,9998
		318	2,99	13,92	3,08	0,9999
XAD7-TEABr	Eu(III)	298	3,83	11,99	4,33	0,9934
		308	3,85	14,79	4,22	0,9964
		318	3,89	19,86	4,14	0,9987
	Nd(III)	298	6,39	70,16	6,98	0,9960
		308	6,44	84,32	6,93	0,9979
		318	6,48	102,57	6,87	0,9988
	La(III)	298	7,88	130,88	8,63	0,9953
		308	7,93	133,02	8,67	0,9957
		318	7,95	135,09	8,70	0,9956
XAD7-tiouree	Eu(III)	298	7,50	96,62	8,40	0,9925
		308	7,54	99,10	8,44	0,9927
		318	7,60	101,71	8,49	0,9933
	Nd(III)	298	7,41	117,61	8,06	0,9961
		308	7,45	119,36	8,10	0,9960
		318	7,50	120,66	8,16	0,9962
	La(III)	298	8,71	188,24	9,47	0,9960
		308	8,75	192,01	9,51	0,9961
		318	8,80	195,46	9,56	0,9961
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	298	9,60	261,78	10,42	0,9963
		308	9,66	265,27	10,48	0,9962
		318	9,70	268,48	10,53	0,9963
	Nd(III)	298	10,35	271,00	11,48	0,9935
		308	10,40	277,44	11,52	0,9935
		318	10,46	283,87	11,57	0,9937
	La(III)	298	8,71	181,19	9,51	0,9959
		308	8,74	185,75	9,52	0,9960
		318	8,76	190,08	9,54	0,9958

Din datele experimentale obținute s-a constatat că modelul cinetic de pseudo-ordin 2 descrie cel mai bine cinetica procesului de adsorbție. Valorile calculate pentru q_e sunt în concordanță cu cele obținute experimental, reprezentarea grafică prezintă o bună liniaritate, având coeficientul de corelare, R^2 , aproape unitar. Acest fapt arată că, cinetica procesului de adsorbție a REEs pe materialele de tip rășină Amberlite XAD7 funcționalizată cu diferiți extractanți este descrisă de modelul cinetic de pseudo-

ordin 2, care se bazează pe ipoteza că etapa determinantă poate fi adsorbția chimică sau chemosorbția care implică forțele de valență prin schimbul de electroni între adsorbant și adsorbant.

S-a determinat energia de activare, E_a , utilizând ecuația Arrhenius și valoarea constantei de viteză (k_2) din modelul cinetic de pseudo-ordin 2. Energia de activare a adsorbției REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată s-a calculat din ecuația drepte rezultată din dependența $\ln k_2$ funcție de $1/T$, prezentată în Figurile 5.137-5.140.

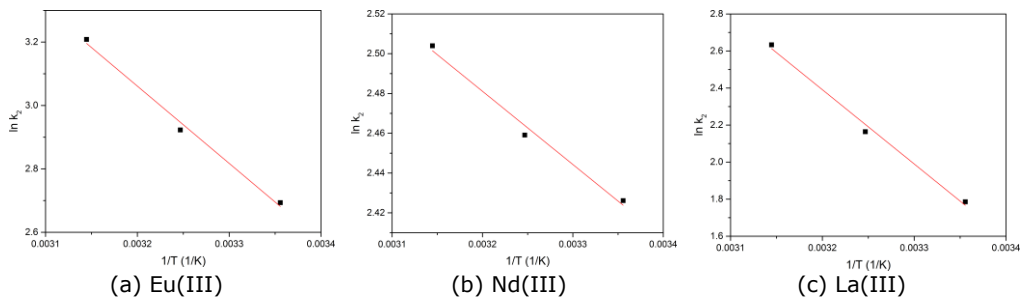


Figura 5.137 Reprezentarea grafica a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na-β-gli-P

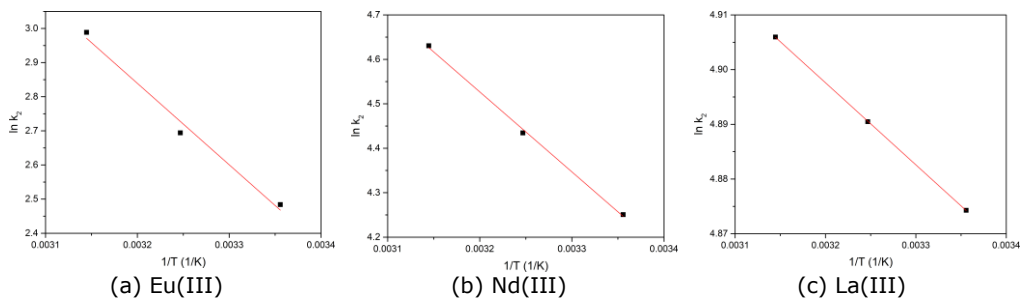


Figura 5.138 Reprezentarea grafica a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

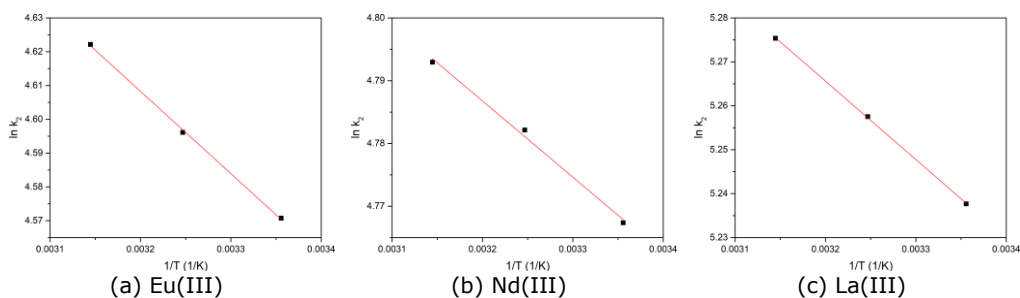


Figura 5.139 Reprezentarea grafica a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiouree

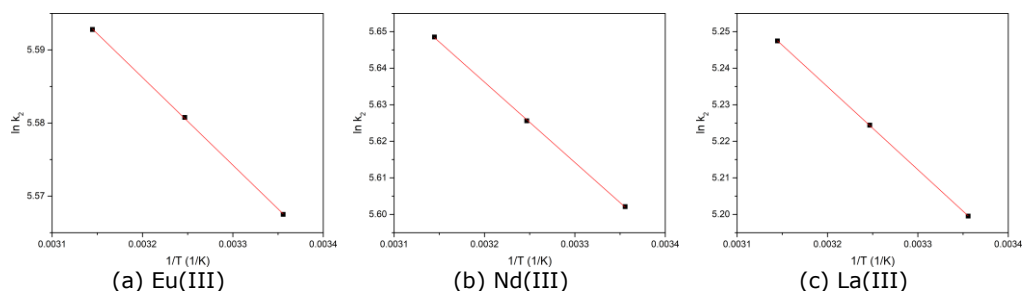


Figura 5.140 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH2P

În Tabelul 5.47 sunt prezentate valorile calculate ale energiei de activare pentru procesul de adsorbție a metalelor Eu(III), Nd(III) și La(III) pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării.

Tabelul 5.47 Valorile energiei de activare pentru procesul de adsorbție a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	Energia de activare E_a (kJ/mol)	R^2
XAD7- Na- β -gli-P	Eu(III)	20,26	0,9933
	Nd(III)	3,05	0,9886
	La(III)	33,33	0,9935
XAD7-TEABr	Eu(III)	19,83	0,9869
	Nd(III)	14,91	0,9986
	La(III)	1,24	1,0000
XAD7-tiouree	Eu(III)	2,02	0,9993
	Nd(III)	1,00	0,9950
	La(III)	1,48	0,9999
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	0,99	0,9999
	Nd(III)	1,82	0,9999
	La(III)	1,88	1,0000

Din calculul energiei de activare, utilizând ecuația lui Arrhenius s-au obținut valori ale acestora sub 8 kJ/mol ceea ce sugerează faptul că procesul de adsorbție este un proces fizic [152, 207].

- Studii termodinamice

Pentru a stabili dacă adsorbția REEs, Eu(III), Nd(III) și La(III) pe suprafața rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării, se desfășoară spontan, s-a calculat valoarea energiei libere Gibbs, utilizând ecuația van't Hoff.

Utilizând ecuația van't Hoff și din ecuația dreptei obținută în urma reprezentării grafice a $\ln K_d$ funcție de $1/T$ se poate calcula variația entropiei (ΔS^0) și variația entalpiei (ΔH^0).

În Figurile 5.141-5.144 sunt reprezentate dependențele dreptei $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru adsorbția metalelor Eu(III), Nd(III) și La(III) pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu cei patru extractanți.

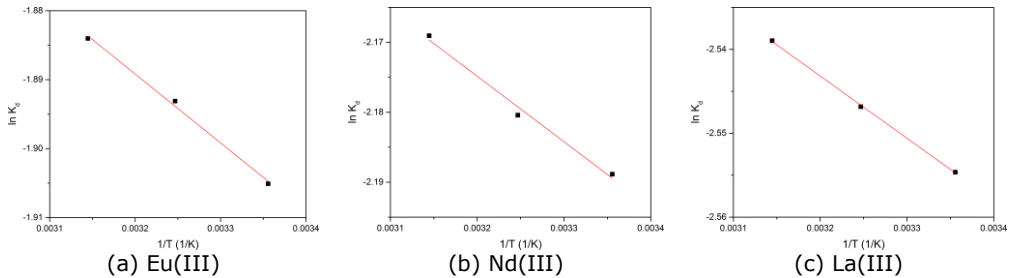


Figura 5.141 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na- β -gli-P

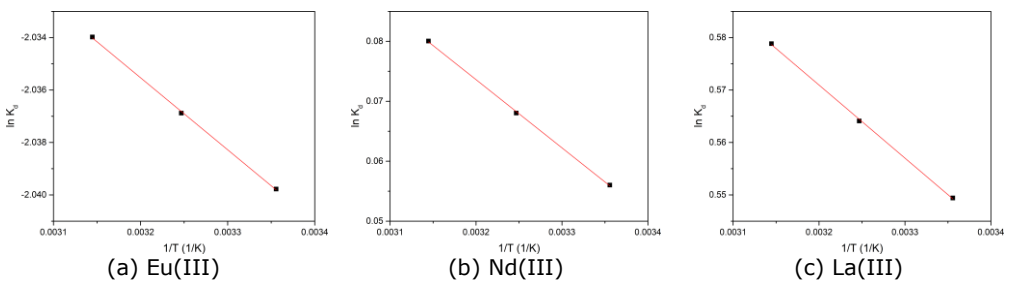


Figura 5.142 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

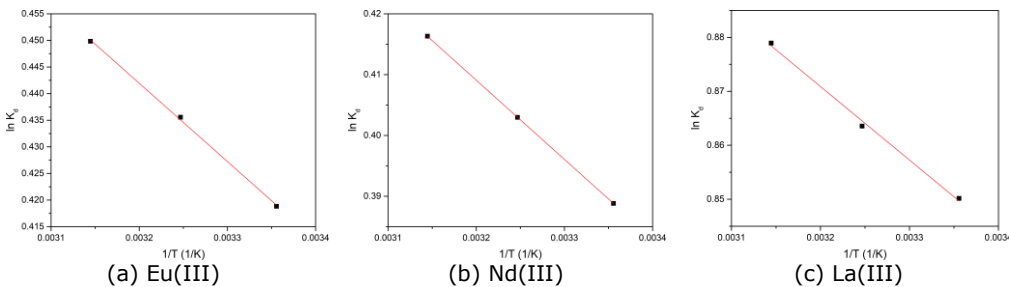


Figura 5.143 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiouree

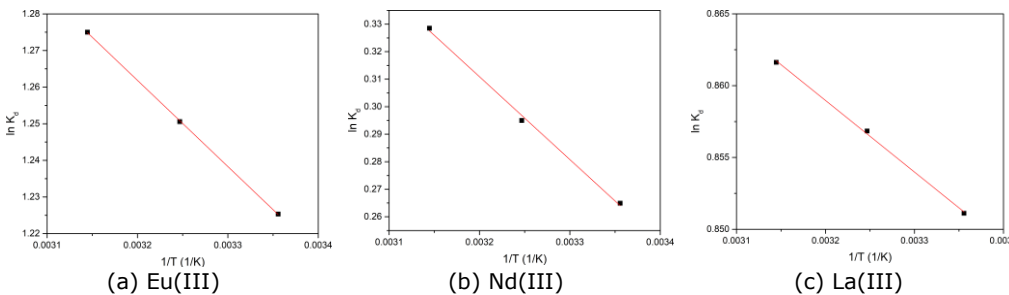


Figura 5.144 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH2P

În Tabelul 5.48 sunt prezentați parametri termodinamici calculați pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării.

Tabelul 5.48 Parametri termodinamici pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)	ΔG^0 (kJ/mol)			R^2
				298K	308K	318K	
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)	2,47	2,36	-1,72	-1,95	-2,47	0,9963
	Nd(III)	0,77	15,58	-3,86	-4,02	-4,17	0,9893
	La(III)	0,61	-19,16	6,32	6,52	6,72	0,9996
XAD7-TEABr	Eu(III)	0,75	4,25	-2,00	-2,04	-2,09	0,9996
	Nd(III)	0,94	3,63	-0,13	-0,17	-0,21	0,9996
	La(III)	1,15	8,45	-1,36	-1,44	-1,52	0,9996
XAD7-tiouree	Eu(III)	1,22	7,58	-1,03	-1,11	-1,18	0,9993
	Nd(III)	1,08	6,86	-0,96	-1,03	-1,10	1,0000
	La(III)	1,13	10,86	-2,10	-2,21	-2,32	0,9965
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	1,95	16,75	-3,03	-3,20	-3,37	0,9999
	Nd(III)	2,50	10,59	-0,65	-0,76	-0,86	0,9975
	La(III)	0,41	8,46	-2,10	-2,19	-2,27	0,9989

Se observă că pentru toate materialele valorile energiei libere Gibbs (ΔG^0) sunt negative și cu valori apropiate, aceasta sugerând faptul că, adsorbția ionilor metalici pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată este un proces fizic spontan. Pentru toate materialele valorile energiei libere Gibbs (ΔG^0) sunt negative și cu valori apropiate la toate cele trei temperaturi studiate, acest fapt sugerând că, procesul poate fi condus la temperaturi mai scăzute, ceea ce este avantajos din punct de vedere economic. Valorile pozitive ale variației entalpiei (ΔH^0) confirmă natura endotermică a procesului, fapt susținut și de ușoara creștere a capacității de adsorbție la echilibru și a constantei de viteză (k_2) de pseudo-ordin 2, odată cu creșterea temperaturii. Valorile pozitive ale entropiei (ΔS^0) sugerează faptul că procesul de adsorbție determină o dezordine mai mare la interfața lichid/solid.

c) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție

Izotermele de adsorbție a REEs sunt foarte importante pentru analiza procesului de adsorbție. În acest sens s-a studiat influența concentrației inițiale a REEs asupra capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu cei patru extractanți. Datele obținute sunt prezentate în Tabelul 5.49.

Tabelul 5.49 Dependența capacității de adsorbție a rășinii de tip Amberlite XAD 7 funcționalizată cu diverși extractanți funcție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs

Materialul	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	$q_{m,exp}$ (mg/g)
XAD7-Na- β -gli-P	Eu(III)		
	10	8,00	0,50
	50	34,0	3,99
	100	75,0	6,24
	150	120,0	7,47
	200	169,7	7,54
	250	219,4	7,59
Nd(III)			

	10	8,00	0,50
	50	35,0	3,74
	100	74,0	6,45
	150	120,0	7,46
	200	169,9	7,50
	250	219,75	7,53
	La(III)		
	10	7,00	0,75
	50	39,0	2,73
	100	85,0	3,74
	150	133,0	4,22
	200	182,9	4,26
	250	232,7	4,29
XAD7-TEABr	Eu(III)		
	10	6,00	0,99
	50	34,0	3,99
	100	75,0	6,21
	150	120,0	7,46
	200	169,9	7,50
	250	219,6	7,55
	Nd(III)		
	10	5,00	1,24
	50	24,0	6,47
	100	57,0	10,72
	150	97,0	13,20
	200	140,0	14,88
	250	190,0	14,96
	300	239,5	15,05
	La(III)		
	10	3,56	1,60
	30	9,84	5,02
	50	18,55	7,82
	80	35,43	11,09
100	50,56	12,28	
150	99,34	12,57	
200	148,84	12,72	
XAD7-tiouree	Eu(III)		
	10	5,55	1,11
	50	20,26	7,41
	100	48,38	12,84
	150	88,45	15,33
	200	138,02	15,39
	250	187,93	15,42
	Nd(III)		
	10	2,37	1,90
	50	20,46	7,34
	100	46,94	13,21
	150	80,63	17,26
	200	120,44	19,83

	250	167,84	20,44
	300	216,45	20,74
	La(III)		
	10	4,56	1,36
	30	8,74	5,28
	50	15,24	8,65
	80	31,72	12,03
	100	45,88	13,45
	150	95,42	13,55
	200	145,26	13,63
XAD7-TBAH2P	Eu(III)		
	10	2,23	1,93
	50	11,73	9,55
	100	27,45	18,05
	150	50,37	24,76
	200	81,43	29,41
	250	130,82	29,65
	300	179,34	29,96
	Nd(III)		
	10	2,45	1,88
	50	8,84	10,23
	100	20,35	19,83
	150	39,63	27,40
	200	70,45	32,23
	250	119,85	32,34
	300	169,77	32,43
	La(III)		
	10	2,54	1,85
	30	6,74	5,77
	50	15,45	8,60
80	34,75	11,25	
100	50,56	12,31	
150	100,25	12,38	
200	150,1	12,44	

Se poate observa că, odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției de ioni metalici crește capacitatea de adsorbție care atinge capacitatea maximă de adsorbție, $q_{m,exp}$, pentru concentrația de echilibru mai mare de 100 mg/L. Cele mai mari capacități de adsorbție s-au regăsit pentru adsorbția Nd(III) pe materialul XAD7-TBAH2P, $q = 32,43$ mg/g, când concentrația de echilibru este 200 mg/L și pentru adsorbția Eu(III) pentru același material, $q = 29,96$ mg/g. O valoare mai mare s-a înregistrat și în cazul adsorbției Nd(III) pe materialul XAD7-tiouree, obținându-se $q = 20,74$ mg/g. Celelalte valori ale capacităților de adsorbție s-au situat în intervalul 12-15 mg/g.

Izotermele de adsorbție și parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe materialul Amberlite XAD7 funcționalizat cu extractanții Na- β -gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P prin metoda ultrasonării sunt prezentate în Figurile 5.145-5.148 și Tabelul 5.50.

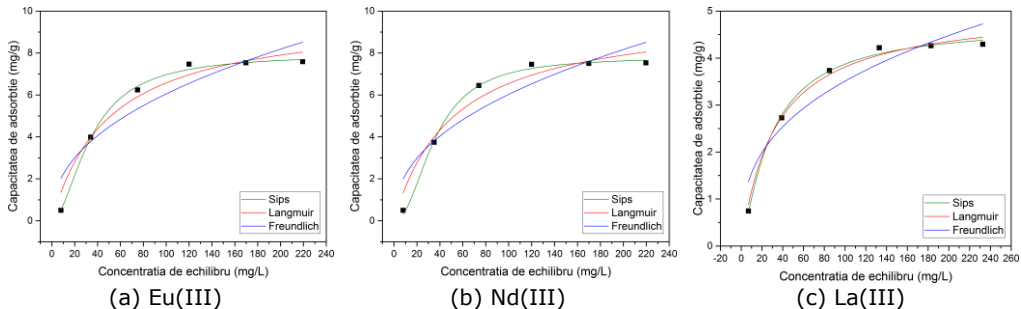


Figura 5.145 Izotermele Langmuir, Freundlich și Sips a adsorbției (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-Na-β-gli-P

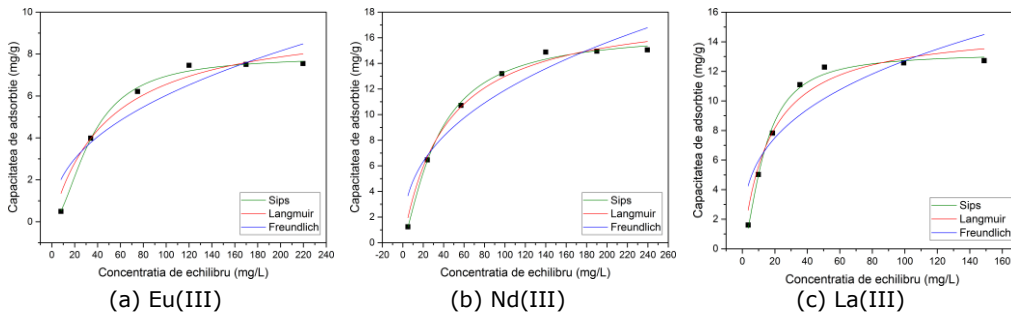


Figura 5.146 Izotermele Langmuir, Freundlich și Sips a adsorbției (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TEABr

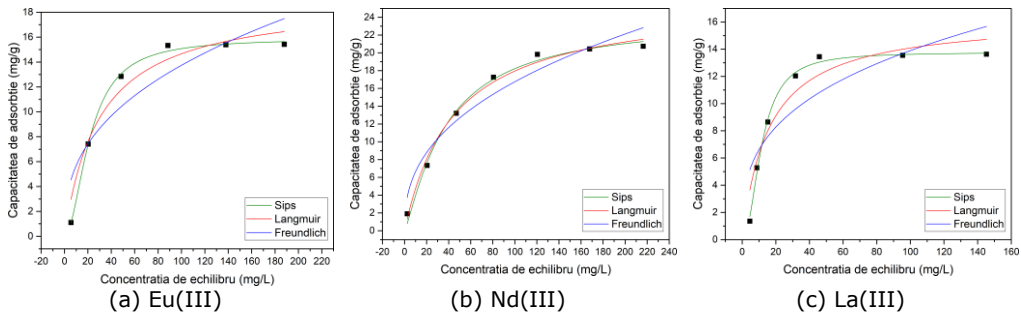


Figura 5.147 Izotermele Langmuir, Freundlich și Sips a adsorbției (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-tiourea

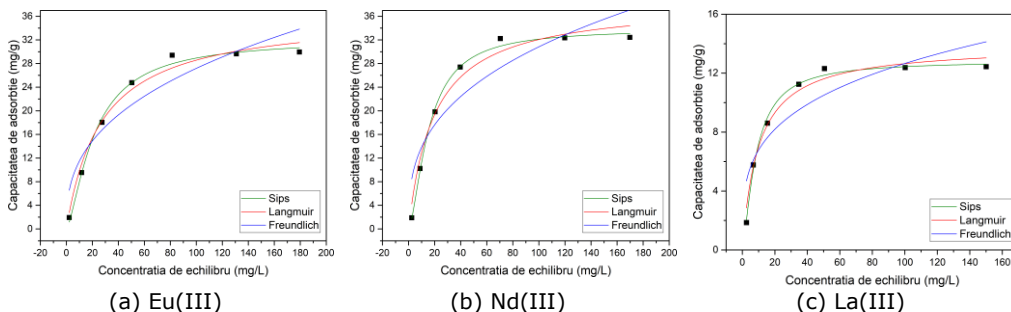


Figura 5.148 Izotermele Langmuir, Freundlich și Sips a adsorbției (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul XAD7-TBAH2P

Tabelul 5.50 Parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată prin metoda ultrasonării

Izoterma Langmuir					
Materialul	Ionul metalic	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
XAD7- Na-β-gli-P	Eu(III)	7,58	0,0198	9,90	0,9594
	Nd(III)	7,53	0,0192	9,96	0,9489
	La(III)	4,29	0,0300	5,08	0,9905
XAD7-TEABr	Eu(III)	7,54	0,0200	9,83	0,9582
	Nd(III)	15,04	0,0236	18,48	0,9885
	La(III)	12,72	0,0590	15,07	0,9595
XAD7-tiouree	Eu(III)	15,42	0,0331	19,08	0,9488
	Nd(III)	20,74	0,0224	25,97	0,9898
	La(III)	13,63	0,0631	16,33	0,9111
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	29,96	0,0370	36,31	0,9814
	Nd(III)	32,43	0,0508	38,38	0,9721
	La(III)	12,44	0,1018	13,89	0,9749
Izoterma Freundlich					
Materialul	Ionul metalic	K_F (L/mg)	$1/n_F$	R^2	
XAD7- Na-β-gli-P	Eu(III)	0,814	0,436	0,8488	
	Nd(III)	0,800	0,439	0,8337	
	La(III)	0,691	0,353	0,8820	
XAD7-TEABr	Eu(III)	0,817	0,434	0,8462	
	Nd(III)	1,949	0,393	0,8982	
	La(III)	2,807	0,328	0,7896	
XAD7-tiouree	Eu(III)	2,357	0,383	0,8033	
	Nd(III)	2,642	0,401	0,9345	
	La(III)	3,150	0,322	0,7118	
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	4,849	0,374	0,8754	
	Nd(III)	6,214	0,348	0,8275	
	La(III)	3,636	0,271	0,7826	
Izoterma Sips					
Materialul	Ionul metalic	K_S	q_s (mg/g)	$1/n_s$	R^2
XAD7- Na-β-gli-P	Eu(III)	0,00157	7,95	1,83	0,9955
	Nd(III)	$5,04 \cdot 10^{-4}$	7,82	2,12	0,9960
	La(III)	0,0164	4,72	1,22	0,9949
XAD7-TEABr	Eu(III)	0,00154	7,91	1,83	0,9948
	Nd(III)	0,00932	16,52	1,33	0,9956
	La(III)	0,0152	13,24	1,61	0,9924
XAD7-tiouree	Eu(III)	0,00272	15,89	1,92	0,9970
	Nd(III)	0,0123	23,85	1,21	0,9897
	La(III)	0,00580	13,77	2,10	0,9944
XAD7-TBAH2P	Eu(III)	0,0120	32,15	1,44	0,9924
	Nd(III)	0,0137	33,89	1,56	0,9956
	La(III)	0,0513	12,83	1,39	0,9921

Valorile factorului de eterogenitate $1/n_F$ sunt cuprinse între 0,34 și 0,46, iar abaterea acestora de la valoarea 1 indică faptul că suprafața materialului adsorbant obținut este eterogenă.

Datele din Tabelul 5.50 arată că pentru adsorbția REEs, indiferent de extractantul utilizat pentru funcționalizare, izoterma Freundlich are cel mai mic coeficient de corelare, R^2 , sugerând că acest model corelează cu cea mai mică precizie datele experimentale obținute. Modelul Sips are valori mai mari pentru coeficientul de corelare, R^2 . Acest fapt sugerează că acest model de izotermă corelează cel mai bine datele experimentale. Cel mai mare coeficient de corelare s-a obținut pentru adsorbția Eu(III) pe materialul XAD7-tiouree ($R^2=0,9970$), iar cel mai mic pentru adsorbția Nd(III) pe materialul XAD7-tiouree ($R^2=0,9897$). Toți ceilalți coeficienți de corelare sunt mai mari de $R^2>0,9900$, fapt care confirmă potrivirea modelului izotermei Sips pe datele experimentale obținute.

Coeficienții de corelare în cazul izotermei Langmuir sunt mai mici decât în cazul modelului Sips însă mai mari decât 0,9000. Cele mai mari valori au fost obținute pentru adsorbția Eu(III) pe materialele XAD7-TBAH2P ($R^2=0,9814$) și pentru La(III) pe XAD7-Na- β -gli-P ($R^2=0,9814$). Datorită acestui fapt se poate afirma că și izoterma Langmuir se potrivește cu datele experimentale obținute.

5.3.3. Adsorbția în regim dinamic a REEs pe rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată

S-au efectuat studii în regim dinamic, pe coloană, urmărindu-se înălțimea stratului de material cu proprietăți adsorbante și numărul de cicluri de adsorbție-desorbție. Studiile au fost efectuate pentru adsorbția La(III) pe rășina de tip Amberlite XAD7 modificată chimic prin funcționalizare cu TBAH₂P, prin metoda uscată.

S-a studiat efectul înălțimii stratului de material XAD7-TBAH₂P asupra capacității de adsorbție a La(III). De asemenea, s-a stabilit numărul maxim de cicluri de sorbție-desorbție pentru același material.

Pentru a stabili eficiența procesului de recuperare a La(III) s-a urmărit dependența concentrației reziduale a La(III) de volumul de soluție trecut.

Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 5.51 și Figura 5.149.

Tabelul 5.51 Dependența concentrației reziduale a La(III) din soluția apoasă și a capacității de adsorbție a materialului Amberlite XAD7-TBAH₂P de înălțimea stratului de material adsorbant și de secvența de volum prelevată

Proba	Volum (mL)	Concentrația reziduală (mg/L)	Capacitatea de adsorbție (mg/g)	Volum (mL)	Concentrația reziduală (mg/L)	Capacitatea de adsorbție (mg/g)	Volum (mL)	Concentrația reziduală (mg/L)	Capacitatea de adsorbție (mg/g)
1	50	5.3	0.44	50	1.23	0.81	50	0	2.5
2	100	0	1	100	0	1.66	100	0	5
3	150	0	1.5	150	0	2.5	150	0	7.5
4	200	0	2	200	0	3.33	200	0	10
5	250	0	2.5	250	0	4.16	250	0	12.5
6	300	0	3	300	0	5	300	0	15
7	350	0	3.5	350	0	5.83	350	0	17.5
8	400	0	4	400	0	6.66	400	0	20
9	450	0	4.5	450	0	7.5	450	0	22.5
10	500	0	5	500	0	8.33	500	0	25
11	550	0	5.5	550	0	9.16	550	0	27.5
12	600	0	6	600	0	10	600	6.9	25.86

5.3. – Aplicații ale rășinii de tip Amberlite XAD7 modificat chimic 199

13	650	0	6.5	650	0	10.83	650	14.6	23.01
14	700	0	7	700	0	11.66	700	21.3	20.09
15	750	0	7.5	750	0	12.5	750	26.4	17.7
16	800	0	8	800	0	13.33	800	34.5	12.4
17	850	0	8.5	850	0	14.16	850	38.7	9.605
18	900	0	9	900	0	15	900	45.7	3.87
19	950	0	9.5	950	0	15.83	950	47.5	2.375
20	1000	0	10	1000	0	16.66	1000	50	0
21	1050	0	10.5	1050	0	17.5			
22	1100	0	11	1100	0	18.33			
23	1150	0	11.5	1150	0	19.16			
24	1200	0	12	1200	0	20			
25	1250	0	12.5	1250	0	20.83			
26	1300	0	13	1300	0	21.66			
27	1350	0	13.5	1350	0	22.5			
28	1400	0	14	1400	0	23.33			
29	1450	0	14.5	1450	0	24.16			
30	1500	0	15	1500	0	25			
31	1550	0	15.5	1550	0	25.83			
32	1600	0	16	1600	0	26.66			
33	1650	0	16.5	1650	0	27.5			
34	1700	0	17	1700	0	28.33			
35	1750	0	17.5	1750	0	29.16			
36	1800	0	18	1800	0	30			
37	1850	0	18.5	1850	0	30.83			
38	1900	0	19	1900	0	31.66			
39	1950	0	19.5	1950	0	32.5			
40	2000	0	20	2000	0	33.33			
41	2050	0	20.5	2050	0	34.16			
42	2100	0	21	2100	0	35			
43	2150	0	21.5	2150	0	35.83			
44	2200	0	22	2200	0	36.66			
45	2250	0	22.5	2250	8.9	30.82			
46	2300	0	23	2300	20.6	22.54			
47	2350	0	23.5	2350	40.6	7.36			
48	2400	0	24	2400	50	0			
49	2450	0	24.5						
50	2500	0	25						
51	2550	0	25.5						
52	2600	0	26						
53	2650	0	26.5						
54	2700	0	27						
55	2750	0	27.5						
56	2800	0	28						
57	2850	0	28.5						
58	2900	14.3	20.70						
59	2950	31.2	11.09						
60	3000	50	0						

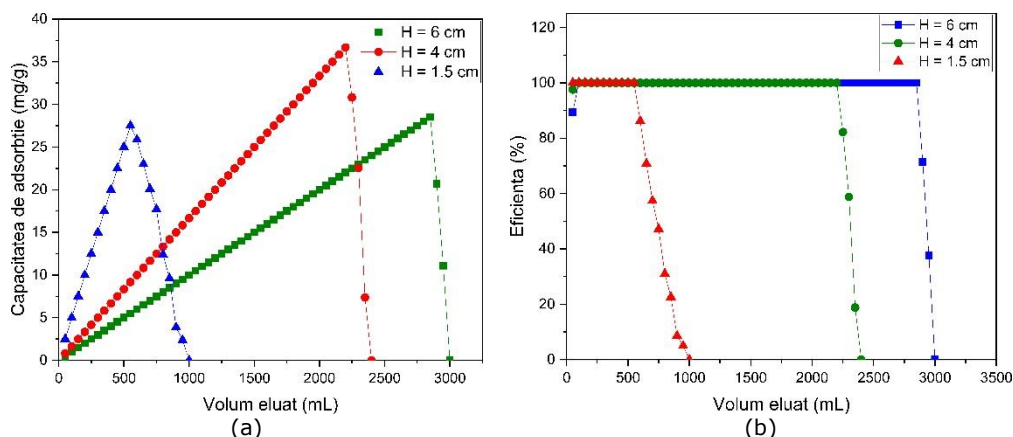


Figura 5.149 Dependența (a) capacității de adsorbție și (b) a eficienței materialului Amberlite XAD7-TBAH2P de înălțimea stratului de material și de volumul eluat

Din datele experimentale se observă că odată cu creșterea înălțimii stratului de material cu proprietăți adsorbante, crește și timpul necesar procesului de adsorbție a La(III) până în momentul străpunerii coloanei.

Astfel, se observă că în coloana cu stratul de material cu înălțimea de 6 cm, volumul de soluție de La(III) trecut este de 3000 mL, străpungerea acesteia, având loc după trecerea a 2850 mL soluție, capacitatea maximă de adsorbție fiind 28,5 mg La(III)/g. În cazul coloanei în care înălțimea stratului de material este 4 cm, volumul de soluție trecut este de 2400 mL, străpungerea având loc după 2200 mL, când obținem o capacitate maximă de adsorbție de 36,66 mg La(III)/g, iar în cazul coloanei în care înălțimea stratului de material cu proprietăți adsorbante este 1,5 cm, volumul de soluție de La(III) trecut este 1000 mL, străpungerea având loc după 550 mL, când se obține o capacitate maximă de adsorbție de 27,5 mg La(III)/g. Eficiența coloanei indiferent de înălțimea stratului de material este de 100% până la străpunere. După ce coloana a fost străpunsă eficiența scade până la 0%.

Utilizarea materialului cu proprietăți adsorbante în procesele de adsorbție depinde nu doar de capacitatea lui de adsorbție ci și de capacitatea acestuia de a se putea regenera și apoi reutiliza. Pentru a putea fi reutilizat un material adsorbant, este necesar să poată fi ușor desorbit metalul de pe suprafața acestuia și evident în cantitate suficient de mare, încât să fie rentabilă reutilizarea lui. În acest sens, s-a urmărit și posibilitatea reutilizării materialului XAD7-TBAH2P, după desorbția La(III), stabilindu-se numărul de cicluri de sorbție-desorbție. Rezultatele sunt prezentate în Figura 5.150.

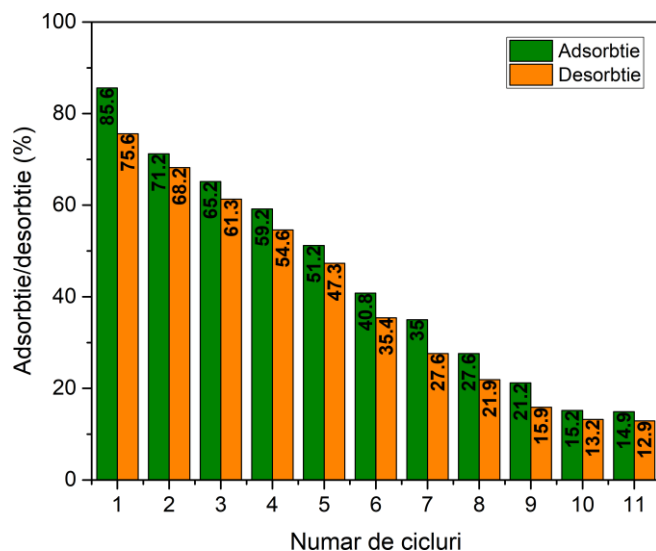


Figura 5.150 Stabilirea numărului de cicluri sorbție-desorbție

În urma studiilor efectuate s-au constatat următoarele:

- odată cu creșterea numărului de cicluri de sorbție-desorbție, volumul de soluție de La(III) trecut peste materialul cu proprietăți adsorbante a scăzut.
- pentru fiecare ciclu de adsorbție, s-a observat că odată cu creșterea secvenței de volum de soluție de La(III) adăugată scade concentrația reziduală a La(III), până în momentul străpunerii coloanei, când este necesară desorbția.
- pentru fiecare ciclu de desorbție realizat, s-a observat că odată cu creșterea secvenței de volum de HCl, 10 mg/L adăugat, crește concentrația de La(III) desorbită de pe material (Figura 5.150).

Numărul de cicluri de sorbție-desorbție al materialului XAD7-TBAH₂P este 11.

5.3.4. Concluzii

Pentru a urmări eficiența cu care pot fi recuperate REEs, și anume La(III), Eu(III) și Nd(III) din soluții apoase, prin adsorbție, s-au studiat materiale obținute prin modificarea chimică a rășinii de tip Amberlite XAD7 prin diferite metode de funcționalizare.

Astfel că, rășina de tip Amberlite XAD7, care a fost funcționalizată cu patru extractanți și anume: Na-β-gli-P, tiourea, TEABr și TBAH₂P. Funcționalizarea s-a realizat prin trei metode și anume: metoda uscată, metoda evaporării solventului sub vid și metoda ultrasonării.

Cel mai important parametru, și a cărui influență a fost stabilită în primul rând a fost pH-ul. Astfel s-a constatat că studiile de adsorbție pot fi efectuate la **pH < 6**, datorită faptului că peste această valoare REEs luate în studiu precipită.

Întrucât raportul solid:lichid este un alt parametru important în procesele de adsorbție, și întrucât acesta poate să difere de la un material solid la altul, dar să depindă și de metodele prin care sunt funcționalizate, studiile au continuat prin stabilirea acestui raport pentru fiecare material obținut prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 prin cele trei metode. Din datele obținute s-a stabilit că odată cu creșterea cantității de material solid crește capacitatea de adsorbție a materialului, indiferent de metoda de funcționalizare prin care a fost obținut, indiferent de natura

extractantului și indiferent de ionul metalic studiat, dar nu semnificativ. Astfel că, studiile nu s-au efectuat la cel mai mic raport studiat și anume 0,05:25 și nici la cel mai mare raport solid:lichid și anume 0,2:25, ci la **raportul solid:lichid=0,1:25**.

Studiile cinetice, termodinamice și de echilibru au fost efectuate pentru a stabili mecanismul de adsorbție REEs pe cele 12 materiale obținute. Pentru aceasta s-a urmărit influența timpului de contact și a temperaturii stabilindu-se parametri cinetici asociați procesului de adsorbție, cât și influența concentrației inițiale a ionului metalic asupra capacității de adsorbție, stabilindu-se izoterma care descrie cel mai bine procesul de adsorbție.

S-a constatat că odată cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție a materialelor, stabilindu-se că după **30 minute**, se atinge echilibrul. Totodată s-a observat că simultan cu creșterea temperaturii în intervalul 298-318 K, crește capacitatea de adsorbție, dar nesemnificativ.

S-a constatat faptul că procesele de adsorbție, pentru toate cazurile studiate respectă cu acuratețe **modelul cinetic de pseudo-ordin 2**, ca urmare a valorii apropiate de 1, a coeficientului de regresie, R^2 .

Pe baza energiei de activare stabilite se poate afirma că **procesele de adsorbție sunt procese fizice, cel mult procese de chemosorbție, $E_a < 8$ kJ/mol**.

Pe baza studierii celor trei izoterme de adsorbție, Langmuir, Freundlich și Sips, s-a constatat că majoritatea materialelor studiate **respectă cu acuratețe modelul izotermei Sips**, confirmare fiind coeficientul de regresie, $R^2 \sim 1$, cât și valoarea capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul ($q_{e \text{ calc}}$), care este apropiată ca valoarea, de cea stabilită experimental ($q_{e \text{ exp}}$).

În Tabelul 5.52 se prezintă o sinteză a capacităților maxime de adsorbție a REEs pe materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 cu diferiți extractanți prin metode diferite de funcționalizare.

Tabelul 5.52. Capacitățile maxime de adsorbție a REEs pe materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 cu diferiți extractanți prin metode diferite de funcționalizare

Material	Capacitatea maximă de adsorbție (mg Me(III)/g)			Metoda de funcționalizare
	Eu(III)	Nd(III)	La(III)	
XAD7-Na-β-gli-P	36,21	64,74	31,77	Metoda uscată
XAD7-TEABr	32,90	72,21	25,17	
XAD7-tiouree	30,03	75,62	24,80	
XAD7-TBAH2P	74,23	74,87	24,20	
XAD7-Na-β-gli-P	71,92	12,11	39,75	Metoda evaporării solventului sub vid
XAD7-TEABr	33,64	74,38	24,15	
XAD7-tiouree	29,09	74,30	24,57	
XAD7-TBAH2P	72,00	76,12	24,24	
XAD7-Na-β-gli-P	7,59	7,53	4,29	Metoda ultrasonării
XAD7-TEABr	7,55	15,05	12,72	
XAD7-tiouree	15,42	20,74	13,63	
XAD7-TBAH2P	29,96	32,43	12,44	

Din Tabelul 5.52 se poate trage concluzia că materialele adsorbante studiate prezintă capacitățile de adsorbție cele mai mari și apropiate ca valori pentru adsorbția Nd(III) și Eu(III). De asemenea, se poate observa că Eu(III) prezintă afinitate mai

mare pentru materialul XAD7-TBAH₂P în cazul tuturor metodelor de funcționalizare utilizate, iar Nd(III) prezintă afinitate mai mare pentru același material, însă doar în cazul metodelor de funcționalizare a evaporării sub vid și a ultrasonării. La(III), prezintă afinitate mai mare pentru materialul XAD7-Na-β-gli-P, o excepție fiind în cazul metodei ultrasonării când La(III) prezintă capacitate de adsorbție mai mare pe materialul XAD7-tiouree.

Se poate observa de asemenea că, în cazul metodei uscate de funcționalizare și a evaporării sub vid se obțin capacități de adsorbție a REEs apropiate, dar din punct de vedere a eficienței procesului de obținere a materialelor, metoda evaporării sub vid a solventului este recomandată datorită timpului scurt necesar pentru obținerea acestora și datorită faptului că, se obțin capacități de adsorbție a REEs apropiate de cele obținute prin metoda uscată.

5.4. Aplicații ale celulozei modificată chimic prin funcționalizare în vederea recuperării REEs (La³⁺, Eu³⁺ și Nd³⁺) din soluții apoase

5.4.1. Influența pH-ului soluției asupra procesului de adsorbție

A fost studiată influența pH-ului asupra capacității de adsorbție pentru celuloza obținută prin funcționalizare, utilizând metoda de funcționalizare prin evaporarea solventului sub vid. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în Figura 5.151.

Deoarece a fost demonstrat faptul ca REEs precipită sub formă de hidroxizi atunci când pH>6, am studiat modul în care pH-ul soluției inițiale influențează capacitatea de adsorbție la temperatura ambiantă în intervalul de pH cuprins între 2 și 6 [304].

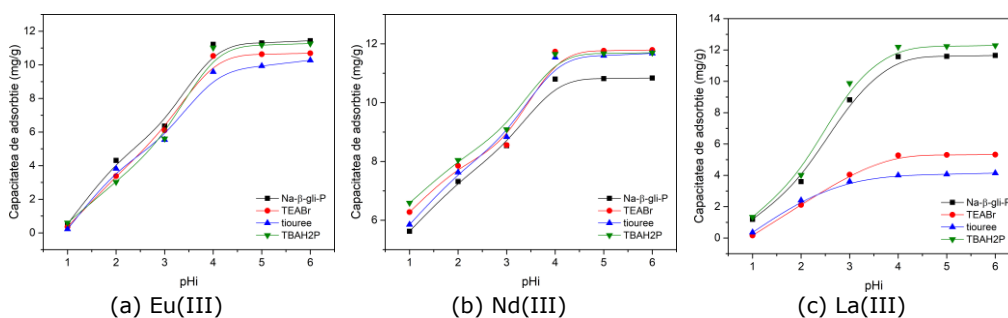


Figura 5.151 Influența pH-ului soluției cu ioni metalici asupra capacității de adsorbție a materialelor obținute prin modificarea chimică a celulozei cu diferiți extractanți: (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) [304]

Datele experimentale obținute ne-au condus la concluzia ca materialele adsorbante studiate au o comportare asemănătoare. Astfel, se observă că odată cu creșterea valorii pH-ului în intervalul 2-6, capacitatea de adsorbție a acestor materiale crește, atingând valori maxime în intervalul de pH 4-6. Nu s-au efectuat studii la valori ale pH-ului mai mari de 6 deoarece cele trei elemente studiate precipită sub formă de hidroxizi la valori mai mari ale pH-ului.

Din acest motiv studiile ulterioare au fost efectuate la valori ale pH-ului de aproximativ 6.

5.4.2. Adsorbția în regim static a REEs pe celuloză modificată chimic prin funcționalizare

5.4.2.1. Adsorbția REEs pe celuloză funcționalizată prin metoda uscată

a) Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție

Un alt parametru foarte important în procesul de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda uscată, este reprezentat de raportul dintre suportul solid și volumul soluției cu ioni metalici [306]. Prin variația acestui raport se stabilește cantitatea optimă de material funcționalizat necesară desfășurării procesului de adsorbție a ionilor metalici cu randamente maxime. Acest deziderat s-a realizat prin determinarea capacității de adsorbție a materialului la pH=6, concentrație inițială a soluțiilor de REEs de 50 mg/L, timp de contact de 30 minute și temperatura de 298 K.

Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 5.53.

Tabelul 5.53 Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție a celulozei modificată chimic prin funcționalizare prin metoda uscată

Materialul	Capacitatea de adsorbție a REEs, (mg/g)				
	Raport S:L	0,05:25	0,1:25	0,15:25	0,2:25
	Ionul metalic				
celuloză- Na-β-gli-P	Eu(III)	3,45	7,44	7,50	7,54
	Nd(III)	6,34	11,21	11,25	11,27
	La(III)	5,23	10,69	10,74	10,77
celuloză- TEABr	Eu(III)	5,87	11,05	11,09	11,13
	Nd(III)	6,75	12,26	12,32	12,37
	La(III)	4,77	10,18	10,23	10,27
celuloză- tiouree	Eu(III)	5,22	10,55	10,59	10,63
	Nd(III)	6,43	11,49	11,52	11,56
	La(III)	6,75	11,62	11,65	11,69
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	6,53	12,12	12,15	12,18
	Nd(III)	6,32	12,36	12,39	12,43
	La(III)	6,12	12,26	12,30	12,33

Din datele prezentate în Tabelul 5.53, reiese faptul că, odată cu creșterea raportului S:L crește capacitatea de adsorbție. Din datele prezentate s-a observat că atunci când raportul S:L este mai mare de 0,1:25, creșterea capacității de adsorbție este nesemnificativă. Prin urmare, raportul la care s-au efectuat studiile experimentale ulterioare este **0,1:25** [306].

b) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție. Studii cinetice și termodinamice

- Influența timpului de contact și a temperaturii

Capacitatea de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată depinde de timpul de contact și de temperatura la care se desfășoară procesul. Totodată, pentru a stabili cinetica procesului de adsorbție, dar și pentru a determina parametrii cinetici asociați, s-a urmărit influența timpului de contact dintre celuloza funcționalizată și soluțiile de REEs la diferite valori ale temperaturii.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 5.54 și respectiv în Figurile 5.152-5.155 [306, 315].

Tabelul 5.54 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a celulozei funcționalizate prin metoda uscată

Materialul	Timp de contact (min)	298K		308K		318K	
		C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)
celuloză-Na-β-gli-P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	29,00	5,22	28,00	5,45	27,00	5,72
	30	20,00	7,46	19,00	7,72	18,00	7,97
	45	19,70	7,54	18,40	7,86	17,60	8,05
	60	19,50	7,60	18,10	7,94	17,30	8,13
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	13,00	9,23	12,00	9,42	11,5	9,55
	30	5,00	11,2	4,70	11,3	4,50	11,3
	45	4,70	11,2	4,60	11,3	4,10	11,4
	60	4,50	11,3	4,27	11,4	4,00	11,5
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	16,00	8,42	15,00	8,69	14,00	8,93
30	7,00	10,6	6,60	10,8	6,00	10,9	
45	6,70	10,7	6,30	10,9	5,50	11,1	
60	6,40	10,8	5,80	11,0	5,10	11,2	
celuloză-TEABr	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	14,00	8,96	12,90	9,21	12,00	9,47
	30	5,50	11,05	5,10	11,1	4,80	11,2
	45	5,20	11,1	5,00	11,2	4,70	11,3
	60	4,90	11,2	4,75	11,3	4,60	11,3

	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	13,00	9,18	12,7	9,29	12,4	9,35
	30	0,70	12,2	0,53	12,3	0,32	12,38
	45	0,54	12,3	0,47	12,35	0,23	12,4
	60	0,50	12,4	0,18	12,4	0,02	12,45
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	17,00	8,23	16,00	8,47	15,00	8,69
	30	9,00	10,1	8,75	10,2	8,20	10,3
	45	8,80	10,2	8,34	10,3	7,98	10,4
60	8,50	10,3	8,05	10,4	7,67	10,5	
celuloză-tiouree	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	15,0	8,72	14,0	8,94	13,0	9,17
	30	7,50	10,5	7,0	10,6	6,80	10,7
	45	7,20	10,6	6,70	10,7	6,30	10,8
	60	6,80	10,7	6,40	10,8	6,00	10,9
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	19,00	7,71	18,00	7,98	17,00	8,18
	30	3,90	11,40	3,80	11,5	3,60	11,5
	45	3,10	11,60	3,09	11,6	2,70	11,7
	60	3,15	11,70	2,86	11,7	2,70	11,8
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	11,00	9,67	10,50	9,80	10,00	9,93
30	3,30	11,62	3,00	11,72	2,72	11,78	
45	3,00	11,71	2,75	11,76	2,38	11,88	
60	2,80	11,77	2,43	11,85	2,15	11,92	
celuloză-TBAH2P	Eu(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	10,00	9,95	9,50	10,08	9,10	10,1
	30	1,45	12,1	1,20	12,1	1,03	12,2
	45	1,25	12,16	1,15	12,2	0,82	12,24
	60	1,10	12,18	0,90	12,25	0,74	12,27
	Nd(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	9,00	10,1	8,90	10,2	8,60	10,2
	30	0,29	12,3	0,12	12,3	0,1	12,42
	45	0,20	12,4	0,10	12,41	0,074	12,44
	60	0,19	12,41	0,085	12,42	0,045	12,46
	La(III)						
	0	50,00	0,00	50,00	0,00	50,00	0,00
	15	10,00	9,92	9,83	9,97	9,57	10,02
30	0,90	12,2	0,74	12,25	0,64	12,3	
45	0,85	12,26	0,68	12,29	0,51	12,32	
60	0,71	12,28	0,57	12,30	0,49	12,35	

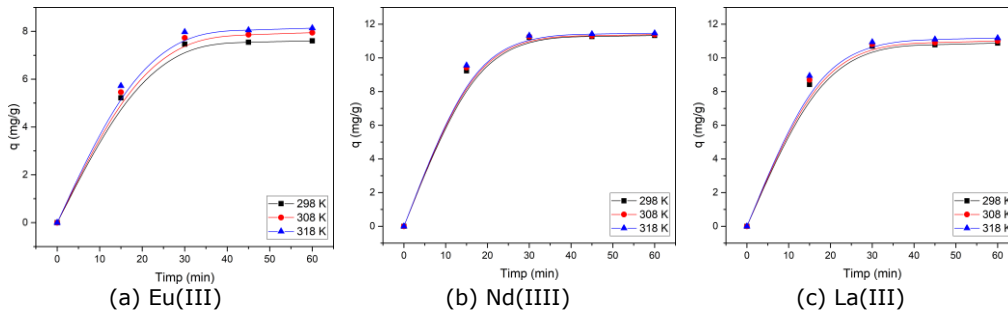


Figura 5.152 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialului celuloză-Na- β -gli-P [315]

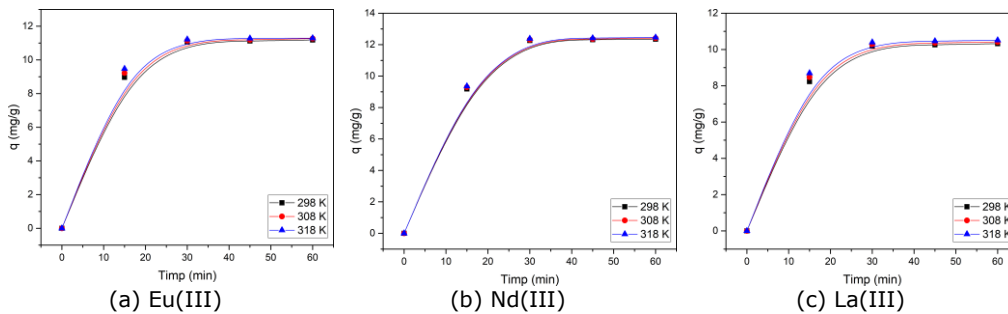


Figura 5.153 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialului celuloză-TEABr

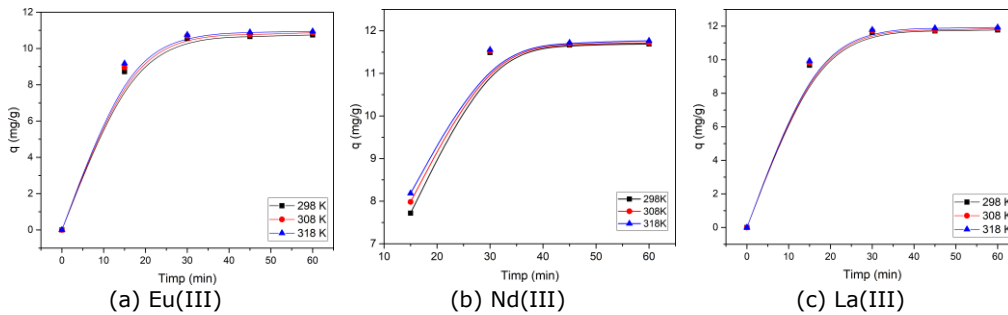


Figura 5.154 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialului celuloză-tiouree [306]

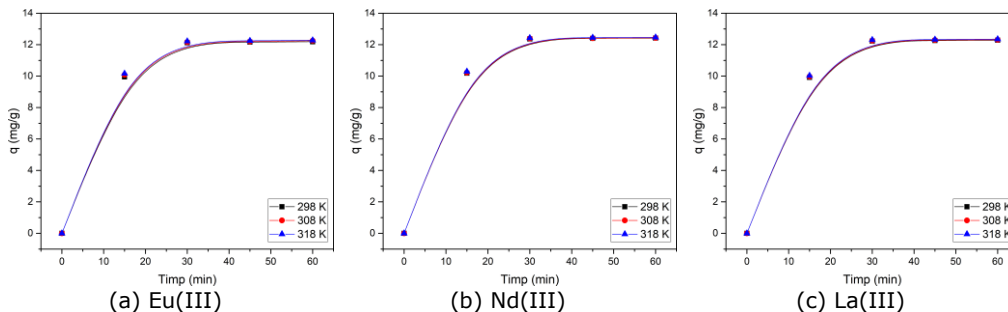


Figura 5.155 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialului celuloză-TBAH₂P

Analizând datele prezentate în Figurile 5.152-5.155 se observă că odată cu creșterea timpului de contact are loc creșterea capacității de adsorbție a materialelor adsorbante studiate până la atingerea unei valori constante a capacității de adsorbție. De asemenea, se observă o comportare asemănătoare în cazul în care creșterea temperaturii de la valoarea de 298K la 318K, când se observă creșterea capacității de adsorbție a materialelor studiate. După cum se poate observa din datele prezentate în Tabelul 5.54, după aproximativ 30 de minute, valoarea capacității de adsorbție, rămâne aproximativ constantă pentru toate metalele studiate [306, 315].

Din datele prezentate se poate constata că pentru **recuperarea Eu(III)** este recomandată celuloza-TBAH₂P, prezentând cea mai mare capacitate de adsorbție și anume **12,1 mg Eu(III)/g**.

Pentru **recuperarea Nd(III)**, celuloza-TEABr, dar și celuloza-TBAH₂P, prezentând cele mai mari capacități de adsorbție și anume **12,2 mg Nd(III)/g**, respectiv **12,3 mg Nd(III)/g**.

Pentru **recuperarea La(III)**, se recomandă celuloza-TBAH₂P, obținându-se o capacitate de adsorbție semnificativă și anume **12,2 mg La(III)/g**.

Timpul și temperatura optimă utilizate în experimentele următoare vor fi de **30 de minute și 298 K**, deoarece capacitățile de adsorbție nu au înregistrat creșteri semnificative pentru valori mai mari ale acestor parametri [306, 315].

- Studii cinetice

Pentru a analiza cinetica procesului de adsorbție a REEs, dar și pentru o mai bună înțelegere a mecanismului cinetic, care guvernează procesele de adsorbție ale REEs pe diferitele tipuri de materiale adsorbante, datele experimentale obținute au fost modelate, utilizând două modele cinetice diferite și anume: modelul cinetic de pseudo-ordin 1 (Modelul Lagergren) și respectiv modelul cinetic de pseudo-ordin 2 (Modelul Ho-McKay) [306].

Modelarea matematică a datelor experimentale prezentate în Tabelul 5.54 a permis obținerea formelor liniarizate ale modelului cinetic de ordinul 1. Astfel, formele liniarizate, reprezentate în Figurile 5.156-5.159, se obțin prin reprezentarea grafică a dependenței $\ln(q_e - q_t)$ funcție de timp, pentru datele experimentale obținute la cele 3 temperaturi de lucru (298, 308 și 318 K).

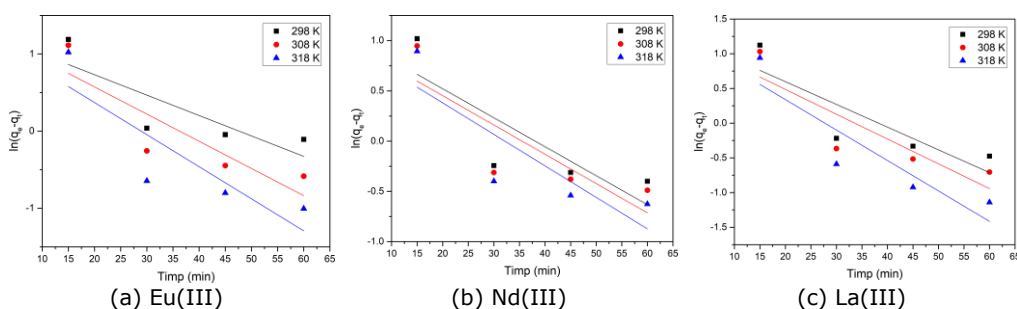
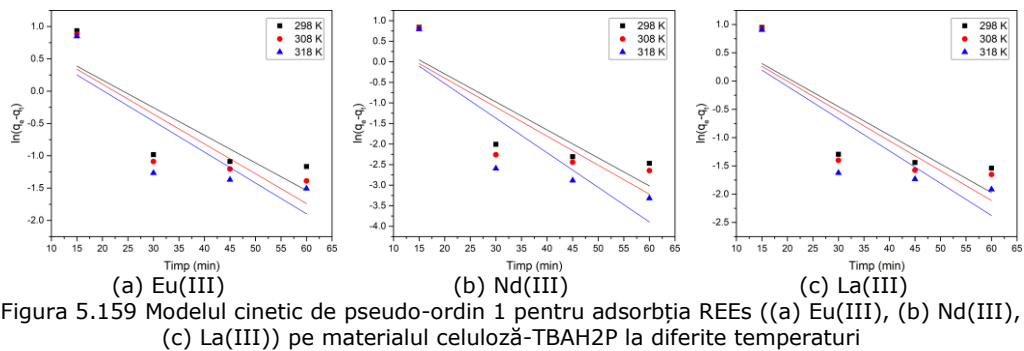
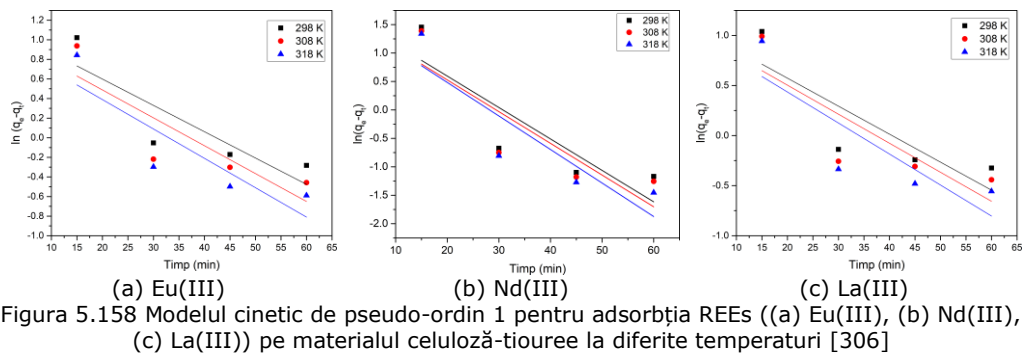
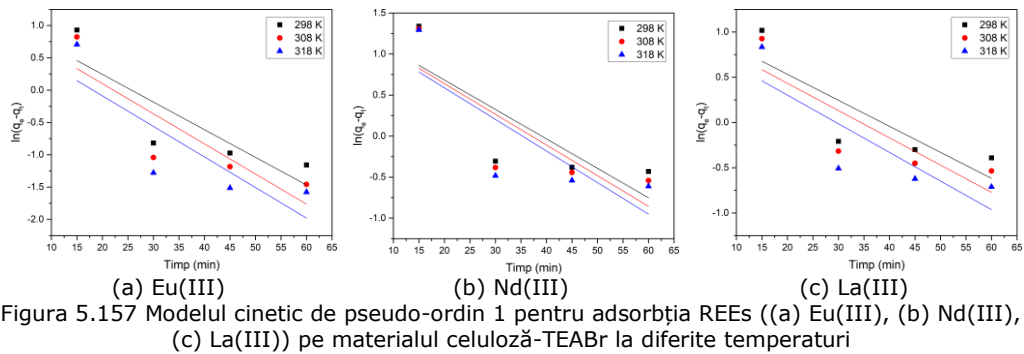


Figura 5.156 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-Na-β-gli-P la diferite temperaturi



Din formele liniarizate ale modelului cinetic de pseudo-ordin 1 prezentate grafic pentru celuloza funcționalizată cu cei patru extractanți utilizați au fost determinați parametrii cinetici asociați procesului de adsorbție a celor trei ioni metalici, parametrii prezentați în Tabelul 5.55 [306].

Tabelul 5.55 Parametrii cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
celuloză-Na- β -gl-P	Eu(III)	298	7,60	0,0265	3,53	0,6914
		308	7,94	0,0352	3,59	0,7592
		318	8,13	0,0416	3,33	0,7474
	Nd(III)	298	11,30	0,0288	2,99	0,6908
		308	11,40	0,0292	2,81	0,7017
		318	11,50	0,0313	2,73	0,7223
	La(III)	298	10,90	0,0327	3,49	0,7331
		308	11,00	0,0357	3,31	0,7623
		318	11,20	0,0439	3,37	0,8155
celuloză-TEABr	Eu(III)	298	11,20	0,0428	3,00	0,7347
		308	11,30	0,0468	2,84	0,7523
		318	11,30	0,0473	2,36	0,7058
	Nd(III)	298	12,40	0,0359	4,06	0,6576
		308	12,40	0,0374	4,01	0,6700
		318	12,60	0,0385	3,89	0,6553
	La(III)	298	10,30	0,0288	3,03	0,7062
		308	10,40	0,301	2,82	0,7228
		318	10,50	0,0317	2,55	0,7084
celuloză-tiouree	Eu(III)	298	10,70	0,0269	3,11	0,7461
		308	10,80	0,0285	2,88	0,7426
		318	10,90	0,0300	2,69	0,7658
	Nd(III)	298	11,60	0,0552	5,48	0,6238
		308	11,70	0,0557	5,17	0,6273
		318	11,70	0,0589	5,27	0,6794
	La(III)	298	11,70	0,0280	3,10	0,7124
		308	11,80	0,0290	2,95	0,7068
		318	11,90	0,0310	2,87	0,7207
celuloză-TBAH2P	Eu(III)	298	12,10	0,0428	2,80	0,6716
		308	12,20	0,0462	2,80	0,7091
		318	12,30	0,0478	2,63	0,6838
	Nd(III)	298	12,40	0,0681	2,91	0,7140
		308	12,40	0,0706	2,76	0,6916
		318	12,50	0,0842	3,18	0,7467
	La(III)	298	12,20	0,0507	2,92	0,6806
		308	12,30	0,0525	2,85	0,6789
		318	12,40	0,0571	2,86	0,6850

Analizând parametrii cinetici asociați modelului de pseudo-ordin 1, prezentați în Tabelul 5.55, și mai exact coeficientul de regresie, $R^2 < 1$, fiind cuprinse între 0,6 și 0,7, se poate afirma că acest model nu descrie cu exactitate procesul de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda uscată. Simultan, pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 1 au fost evaluate și capacitățile de adsorbție calculate ($q_{e,calc}$)

ale căror valori diferă foarte mult de valorile capacităților de adsorbție obținute experimental ($q_{e,exp}$) [306].

Ulterior am modelat datele experimentale obținute, utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru a stabili dacă acest model descrie mai bine procesul de adsorbție. Formele liniarizate ale modelului cinetic de pseudo-ordin 2 reprezentate grafic în Figurile Figura 5.160-5.163 se obțin prin reprezentarea grafică a dependenței t/q_t funcție de timp, pentru toate materialele studiate la cele trei temperaturi de lucru. Din dependențele liniare astfel obținute au fost evaluați parametrii cinetici asociați modelului cinetic de pseudo-ordin 2 prezentați în Tabelul 5.56 [306].

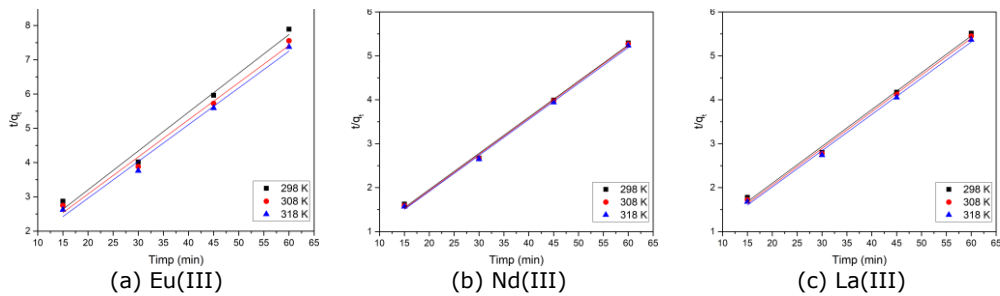


Figura 5.160 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P la diferite temperaturi

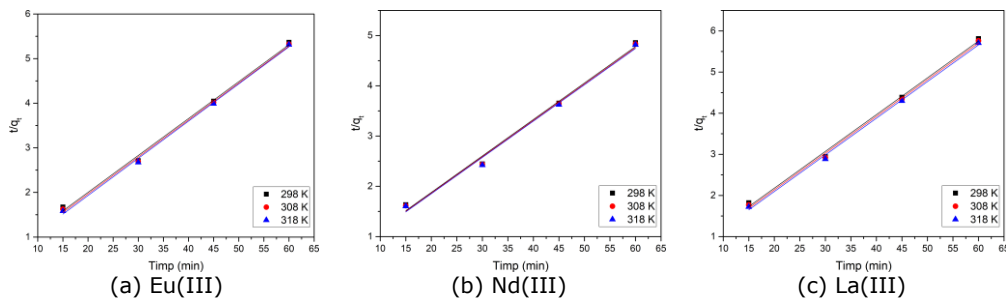


Figura 5.161 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-TEABr la diferite temperaturi

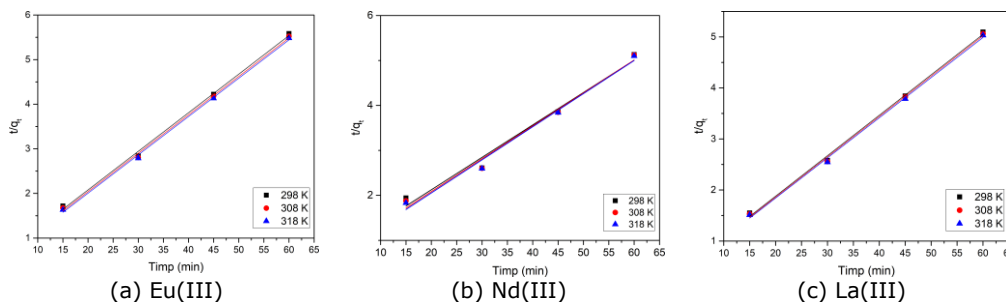


Figura 5.162 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-tiouree la diferite temperaturi [306]

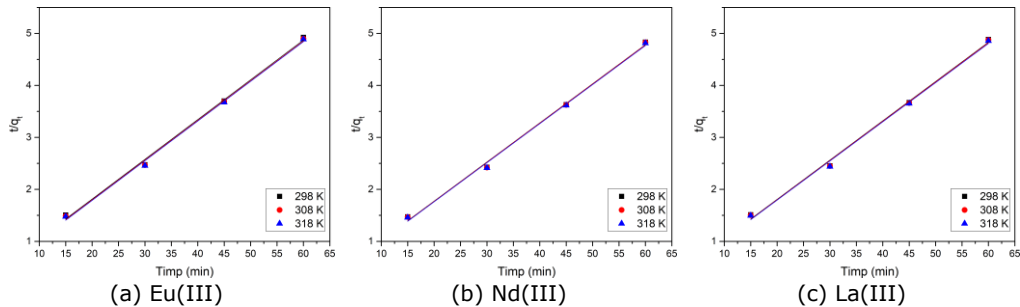


Figura 5.163 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-TBAH2P la diferite temperaturi

Tabelul 5.56 Parametrii cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
celuloză-Na- β -gji-P	Eu(III)	298	7,60	83,04	8,82	0,9873
		308	7,94	93,15	9,22	0,9890
		318	8,13	106,66	9,31	0,9899
	Nd(III)	298	11,30	470,88	12,16	0,9974
		308	11,40	512,46	12,15	0,9979
		318	11,50	538,60	12,21	0,9982
	La(III)	298	10,90	334,98	11,93	0,9959
		308	11,00	370,80	11,97	0,9970
		318	11,10	401,98	12,12	0,9975
celuloză-TEABr	Eu(III)	298	11,20	420,52	12,09	0,9969
		308	11,20	484,59	12,08	0,9976
		318	11,30	544,58	11,99	0,9980
	Nd(III)	298	12,30	444,32	13,77	0,9923
		308	12,40	459,48	13,81	0,9929
		318	12,50	470,15	13,83	0,9928
	La(III)	298	10,30	322,47	11,19	0,9968
		308	10,40	358,49	11,20	0,9976
		318	10,50	403,21	11,22	0,9979
celuloză-tiouree	Eu(III)	298	10,70	382,51	11,56	0,9979
		308	10,80	423,66	11,61	0,9982
		318	10,90	470,40	11,64	0,9986
	Nd(III)	298	11,60	$3,55 \cdot 10^{-3}$	13,86	0,9729
		308	11,70	$3,31 \cdot 10^{-3}$	13,66	0,9784
		318	11,70	$3,15 \cdot 10^{-3}$	13,58	0,9824
	La(III)	298	11,80	542,36	12,61	0,9978
		308	11,90	573,67	12,64	0,9980
		318	11,90	602,44	12,71	0,9981
celuloză-TBAH2P	Eu(III)	298	12,10	603,37	13,07	0,9970
		308	12,20	630,56	13,09	0,9975
		318	12,30	660,41	13,11	0,9975
	Nd(III)	298	12,40	657,86	13,30	0,9971
		308	12,40	670,84	13,30	0,9971

	La(III)	318	12,50	686,70	13,32	0,9972
		298	12,20	590,68	13,25	0,9965
		308	12,30	603,27	13,25	0,9966
		318	12,40	615,58	13,28	0,9967

Analizând parametrii cinetici prezentați în tabelul anterior, și mai exact valorile coeficientului de regresie, R^2 , care sunt foarte apropiate de valoarea unitară, se poate afirma că modelul cinetic de pseudo-ordin 2 descrie foarte bine procesele de adsorbție ale REEs studiate. De asemenea, în sprijinul acestei afirmații vine și faptul că valorile obținute pentru capacitatea de adsorbție calculată ($q_{e,calc}$) sunt foarte apropiate de valorile capacității de adsorbție obținute experimental ($q_{e,exp}$) [306].

În vederea evaluării valorii energiei de activare asociată proceselor de adsorbție studiate, au fost reprezentate grafic dependențele $\ln k_2$ funcție de $1/T$ (Figurile 5.164-5.167), pe baza cărora s-a calculat energia de activare. Acest lucru este posibil prin înlocuirea valorii constantei de viteză (k_2) obținută pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 2 în ecuația lui Arrhenius.

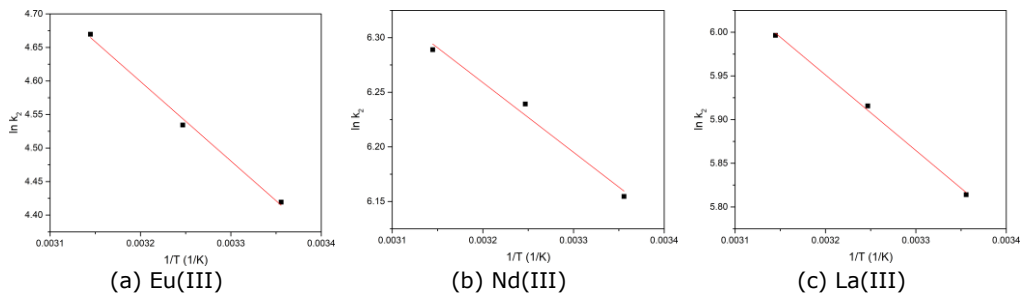


Figura 5.164 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na-β-gli-P

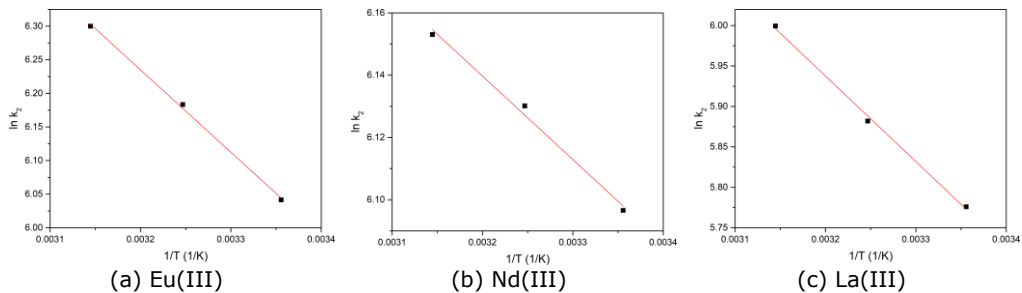


Figura 5.165 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr

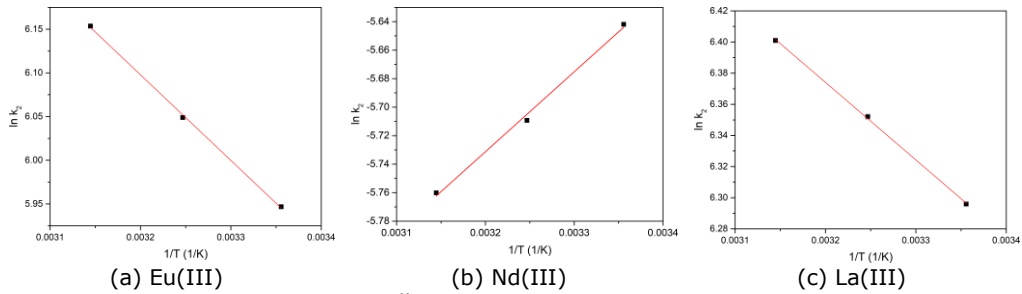


Figura 5.166 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree [306]

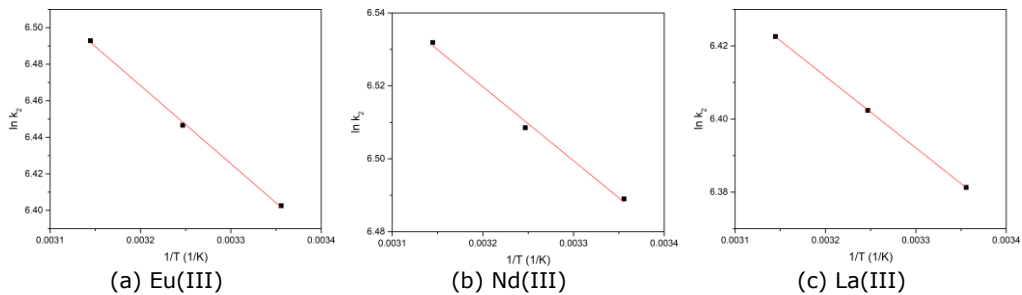


Figura 5.167 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TBAH2P

Pe baza formelor liniarizate ale modelului de pseudo-ordin 2 reprezentate în figurile anterioare au fost calculate valorile energiei de activare asociată desfășurării proceselor de adsorbție a Eu(III), La(III) și Nd(III) pe celuloza funcționalizată cu cei patru extractanți utilizați (Tabelul 5.57) [306].

Tabelul 5.57 Valorile energiei de activare pentru procesul de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	Energia de activare, E_a (kJ/mol)	R^2
celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)	9,84	0,9956
	Nd(III)	5,30	0,9832
	La(III)	7,18	0,9978
celuloză-TEABr	Eu(III)	10,19	0,9986
	Nd(III)	2,22	0,9921
	La(III)	8,79	0,9976
celuloză-tiouree	Eu(III)	8,14	0,9993
	Nd(III)	5,40	0,9922
	La(III)	4,14	0,9996
celuloză-TBAH2P	Eu(III)	3,55	0,9989
	Nd(III)	1,62	0,9951
	La(III)	1,62	1,0000

Analizând datele prezentate în tabelul anterior se poate constata că valorile energiei de activare sunt situate în majoritatea cazurilor sub valoarea de 8 kJ/mol, ceea ce semnifică faptul că în aceste cazuri procesul de adsorbție a REEs este un proces fizic. Totuși se observă că în cazul adsorbției Eu(III) pe materialele celuloză-Na- β -gli-P, celuloză-TEABr și celuloză-tiouree, cât și în cazul adsorbției La(III) pe celuloza-TEABr valorile energiei de activare calculate sunt mai mari decât 8 kJ/mol, ceea ce înseamnă că aceste procese de adsorbție sunt de natură fizico-chimică [152, 207].

- Studii termodinamice

În vederea stabilirii informațiilor referitoare la modificările energetice asociate procesului de adsorbție au fost efectuate studii termodinamice în intervalul de temperatură 298 – 318K. Au fost determinate variațiile entalpiei ΔH^0 , a energiei libere Gibbs ΔG^0 și a entropiei ΔS^0 . Din reprezentarea liniară a dependenței $\ln K_d$ funcție de $1/T$ (Figurile 5.168-5.171) au fost determinate variația entropiei și respectiv variația entalpiei. Ulterior cu ajutorul ecuației van't Hoff a fost evaluată variația energiei libere Gibbs [306].

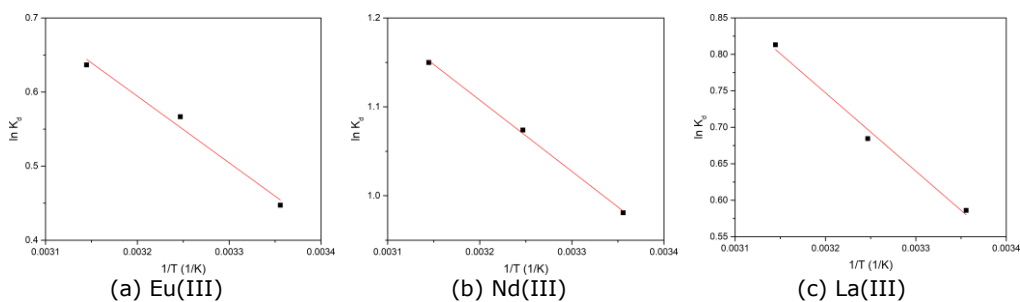


Figura 5.168 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P

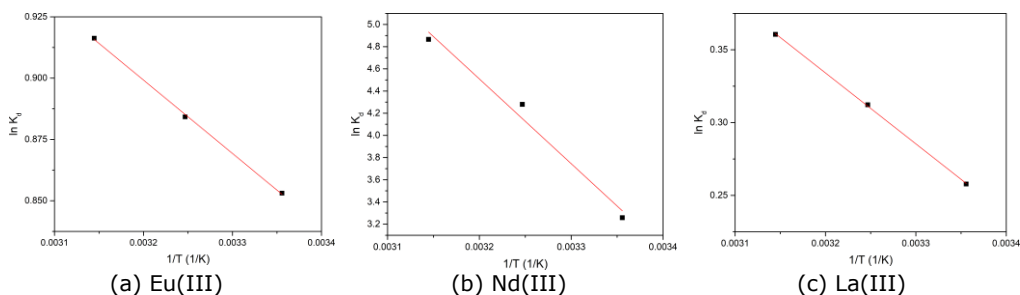


Figura 5.169 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr

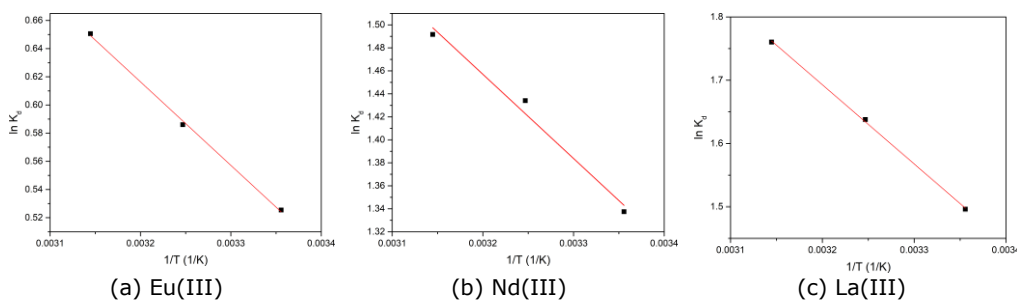


Figura 5.170 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree [306]

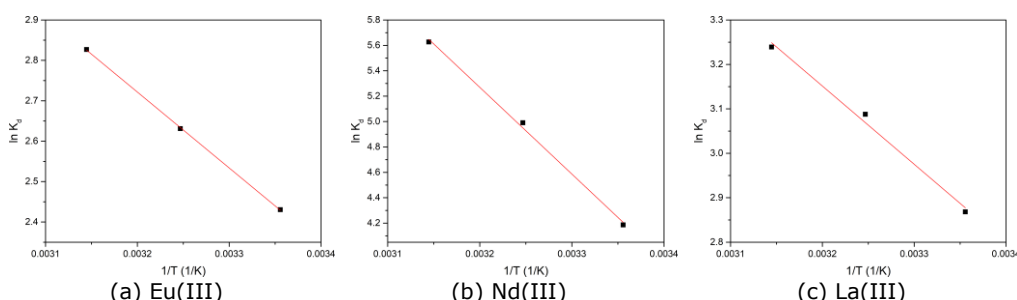


Figura 5.171 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TBAH2P

Parametrii termodinamici calculați pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată sunt prezentați în Tabelul 5.58 [306].

Tabelul 5.58 Parametrii termodinamici calculați pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda uscată

Materialul	Ionul metalic	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)	ΔG^0 , (kJ/mol)			R^2
				298K	308K	318K	
celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)	9,25	34,91	-1,14	-1,49	-1,84	0,9830
	Nd(III)	4,63	23,67	-2,42	-2,66	-2,89	0,9933
	La(III)	8,92	34,78	-1,43	-1,78	-2,13	0,9978
celuloză-TEABr	Eu(III)	2,48	15,43	-2,11	-2,26	-2,42	0,9992
	Nd(III)	63,48	240,6	-8,22	-10,63	-13,03	0,9815
	La(III)	4,04	15,73	-0,63	-0,79	-0,95	0,9998
celuloză-tiouree	Eu(III)	4,92	20,89	-1,29	-1,50	-1,71	0,9989
	Nd(III)	6,08	31,52	-3,32	-3,64	-3,95	0,9682
	La(III)	10,41	47,38	-3,71	-4,18	-4,65	0,9995
celuloză-TBAH2P	Eu(III)	15,61	72,58	-6,01	-6,74	-7,47	0,9999
	Nd(III)	56,79	225,5	-1,04	-1,26	-1,49	0,9976
	La(III)	14,63	73,02	-7,12	-7,85	-8,58	0,9924

Din analiza datelor prezentate în tabelul anterior se poate observa că pentru toate materialele adsorbante studiate, independent de valoarea temperaturii de lucru, variația energiei libere Gibbs are valori negative. Acest lucru simbolizează faptul că procesul de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată este un proces spontan. De asemenea, se mai observă că simultan cu creșterea temperaturii de lucru se produce

o scădere a valorii energiei libere Gibbs, ceea ce simbolizează faptul că procesul de adsorbție a REEs este favorizat de creșterea temperaturii de lucru. Corelând ușoara creștere a capacității de adsorbție concomitent cu creșterea temperaturii cu valorile pozitive ale entalpiei se poate afirma că procesele de adsorbție studiate sunt endoterme. Valorile pozitive ale entropiei (ΔS^0) sugerează faptul că procesele de adsorbție studiate prezintă o dezordine mai mare la interfața lichid/solid. Totuși valorile variației entropiei sunt mici ceea ce sugerează faptul că nu se produc schimbări majore ale gradului de dezordine la nivelul interfeței.

c) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție

Pentru o bună înțelegere a procesului de adsorbție este necesar să se identifice mecanismul prin care se realizează adsorbția, ceea ce se poate realiza prin descrierea modului în care soluția interacționează cu materialul adsorbant. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea izotermelor de echilibru care prezintă relația dintre cantitatea de substanță adsorbită pe gram de adsorbant la echilibru (q_e) și concentrația ionilor metalici rămasă în faza apoasă (C_e) [210]. Pentru a descrie cât mai exact procesul de adsorbție al REEs pe celuloza funcționalizată datele experimentale au fost modelate matematic utilizând trei izoterme de adsorbție și anume izoterma Langmuir, izoterma Freundlich și izoterma Sips.

Pentru a identifica mecanismul procesului de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda uscată, s-a variat concentrația inițială a soluțiilor de REEs, timp de contact de 30 min, temperatură 298 K și pH=6 [306, 315]. Dependența capacității de adsorbție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs este prezentată în Tabelul 5.59.

Tabelul 5.59 Dependența capacității de adsorbție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs

Materialul	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	$q_{m,exp}$ (mg/g)
celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)		
	10	5,99	0,97
	50	20,00	7,44
	100	30,00	17,05
	150	46,00	25,76
	200	60,00	34,72
	250	88,00	40,33
	300	124,85	43,43
	350	173,00	43,98
	400	222,00	44,10
	Nd(III)		
	10	0,18	2,42
	50	5,00	11,15
	100	9,00	22,46
	150	12,00	34,09
	200	16,00	45,59
	250	23,00	56,19
	300	35,00	65,99
	350	83,00	66,29
400	129,00	67,15	

	La(III)		
	10	5,00	1,23
	50	7,00	10,70
	100	10,00	21,99
	150	32,00	29,27
	200	78,00	30,44
	250	125,00	31,16
celuloză-TEABr	Eu(III)		
	10	1,00	2,20
	50	5,30	11,08
	100	14,00	21,08
	150	33,00	28,76
	200	83,00	29,16
	250	131,00	29,57
	Nd(III)		
	10	0,05	2,45
	50	0,15	12,28
	100	0,25	24,33
	150	0,38	37,37
	200	0,60	49,50
	250	0,95	61,71
	300	1,60	74,38
	350	47,00	75,07
	400	94,00	76,12
	La(III)		
	10	2,45	1,85
	50	9,00	10,19
100	17,07	20,59	
150	45,49	25,72	
200	94,00	26,11	
250	143,00	26,54	
celuloză-tiouree	Eu(III)		
	10	2,00	1,97
	50	7,00	10,55
	100	19,00	20,07
	150	41,48	26,65
	200	91,00	26,93
	250	139,00	27,15
	Nd(III)		
	10	0,30	2,35
	50	2,91	11,68
	100	4,92	23,68
	150	8,00	34,84
	200	10,00	47,26
	250	13,00	58,78
	300	15,00	70,27
	350	55,00	73,24
	400	98,00	74,90
La(III)			

	10	0,90	2,25
	30	1,80	7,00
	50	3,00	11,70
	80	6,00	18,37
	100	9,38	22,43
	150	57,00	22,71
	200	104,00	23,62
celuloză-TBAH ₂ P	Eu(III)		
	10	0,50	2,358
	50	1,00	12,11
	100	1,32	24,44
	150	1,89	36,37
	200	3,50	48,83
	250	42,00	51,53
	300	74,68	55,49
	350	123,00	56,18
	400	170,00	56,98
	Nd(III)		
	10	0,07	2,43
	50	0,10	12,39
	100	0,16	24,54
	150	0,27	36,92
	200	0,47	49,29
	250	0,95	61,46
	300	1,30	61,74
	350	52,00	62,02
	400	99,00	62,52
	La(III)		
	10	0,09	2,47
	50	0,15	12,27
	100	0,30	24,53
	150	0,86	37,06
200	45,00	38,10	
250	94,00	38,65	

Se poate observa că, odată cu creșterea concentrației inițiale a soluției ionilor metalici studiați crește capacitatea de adsorbție, atingându-se capacitatea maximă de adsorbție, ($q_{m,exp}$) pentru concentrații de echilibru mai mari de 100 mg/L. Dintre metalele studiate, procesul de adsorbție a Nd(III) a decurs cu cele mai bune rezultate; în acest caz s-au obținut capacități de adsorbție cuprinse între 62 și 75 mg/g pentru celuloza funcționalizată cu cei patru extractanți folosiți. În cazul Eu(III) s-a constatat că valoarea capacității maxime de adsorbție este dependentă de natura extractantului folosit. Astfel, în cazul utilizării XAD7-tiouree și respectiv a XAD7-TEABr au fost obținute cele mai mici valori de 27,9 mg/g și respectiv de 29,76 mg/g. În cazul utilizării XAD7-Na- β -gli-P a fost obținută o valoare a capacității maxime de adsorbție de 44,10 mg/g. Cea mai mare valoare a capacității de adsorbție de ordinul a 56,98 mg/g a fost obținută în cazul utilizării XAD7-TBAH₂P. Cele mai mici valori ale capacității de adsorbție au fost obținute în cazul adsorbției La(III) pe celuloza

funcționalizată cu oricare dintre cei patru extractanți studiați, când au fost obținute capacități maxime de adsorbție cuprinse între 26 și 32 mg/g.

În vederea trasării celor trei izoterme (Langmuir, Freundlich și Sips) s-a reprezentat grafic dependența q_e în funcție de C_e (Figura 5.172-Figura 5.174). Prin modelarea matematică a datelor experimentale au fost obținuți parametrii specifici fiecărei izoterme, parametri prezentați în Tabelul 5.60 [306].

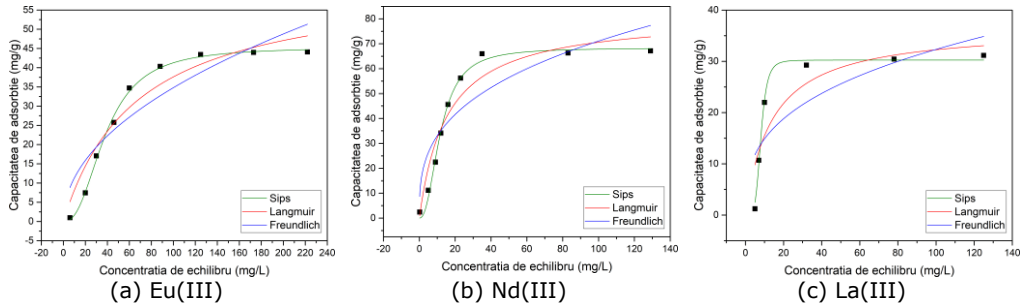


Figura 5.172 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P

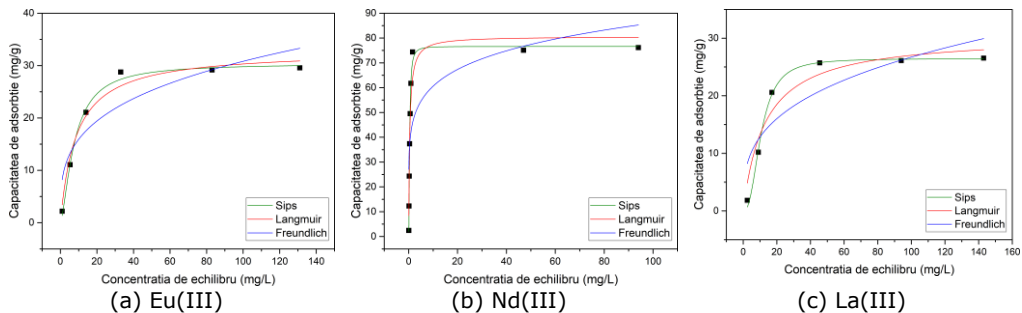


Figura 5.173 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr

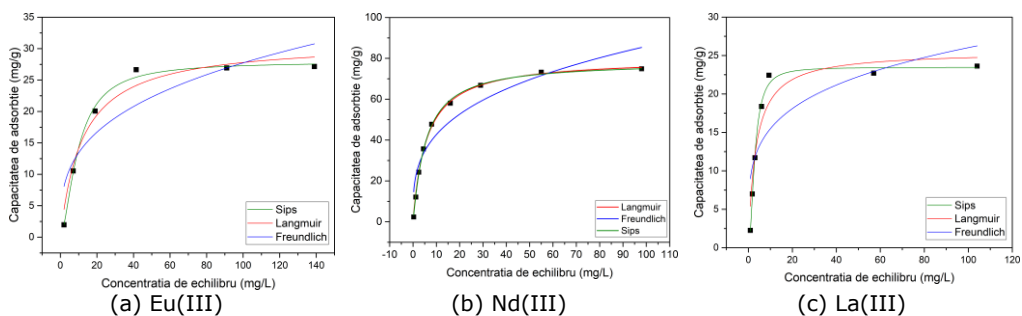


Figura 5.174 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree [306]

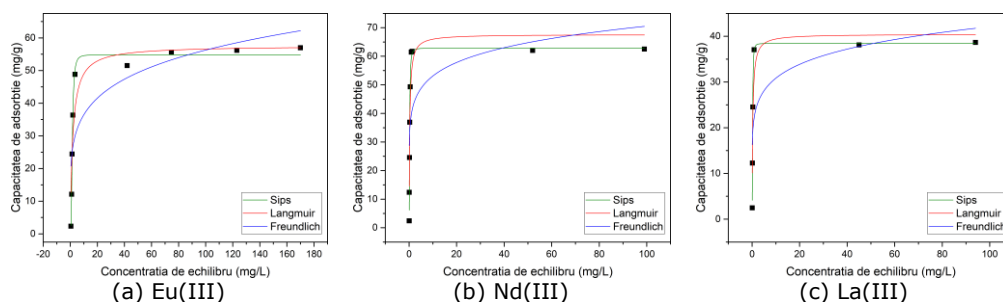


Figura 5.175 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a adsorbției (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe suportul celuloză-TBAH2P

În Tabelul 5.60 sunt prezentați parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată cu cei patru extractanți.

Tabelul 5.60 Parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda uscată [306]

Izoterma Langmuir					
Materialul	Ionul metalic	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
celuloză- Na-β-gli-P	Eu(III)	44,10	0,0149	62,90	0,9256
	Nd(III)	67,14	0,0654	81,41	0,9223
	La(III)	31,15	0,0731	36,67	0,7758
celuloză- TEABr	Eu(III)	29,57	0,116	32,92	0,9742
	Nd(III)	76,11	2,336	80,66	0,9392
	La(III)	26,53	0,0768	30,55	0,9254
celuloză- tiouree	Eu(III)	27,15	0,0830	31,14	0,9618
	Nd(III)	73,00	0,170	80,07	0,9981
	La(III)	23,62	0,298	25,55	0,9064
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	56,98	0,566	57,59	0,8822
	Nd(III)	62,52	3,927	67,64	0,9032
	La(III)	38,65	3,701	40,46	0,8716
Izoterma Freundlich					
Materialul	Ionul metalic	K_F (L/mg)	$1/n_F$	R^2	
celuloză- Na-β-gli-P	Eu(III)	3,69	0,487	0,8284	
	Nd(III)	15,36	0,333	0,7883	
	La(III)	6,85	0,337	0,6129	
celuloză- TEABr	Eu(III)	8,22	0,287	0,7925	
	Nd(III)	42,65	0,152	0,5580	
	La(III)	6,18	0,318	0,7383	
celuloză- tiouree	Eu(III)	6,51	0,315	0,7786	
	Nd(III)	21,17	0,300	0,8825	
	La(III)	9,20	0,226	0,6228	
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	23,62	0,188	0,6747	
	Nd(III)	39,94	0,124	0,4304	
	La(III)	22,57	0,135	0,4881	

Izoterma Sips					
Materialul	Ionul metalic	K_s	q_s (mg/g)	$1/n_s$	R^2
celuloză- Na- β -gli-P	Eu(III)	$1,42 \cdot 10^{-4}$	45,32	-1,42	0,9963
	Nd(III)	0,00342	68,32	-1,29	0,9928
	La(III)	$2,88 \cdot 10^{-5}$	30,24	-3,99	0,9906
celuloză- TEABr	Eu(III)	0,0475	30,41	-1,49	0,9914
	Nd(III)	4,95	76,62	-0,729	0,9948
	La(III)	0,00291	26,46	-1,47	0,9945
celuloză- tiouree	Eu(III)	0,0252	27,92	-0,615	0,9931
	Nd(III)	0,160	78,30	-0,0700	0,9985
	La(III)	0,125	23,48	-0,947	0,9919
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	0,333	54,83	-1,77	0,9905
	Nd(III)	19,20	62,87	-0,944	0,9905
	La(III)	30,19	38,44	-1,29	0,9917

Pe baza analizei datelor prezentate în Tabelul 5.60 se poate constata că la concentrații mari de echilibru, capacitatea de adsorbție a materialelor adsorbante utilizate tinde către o valoare constantă. Această valoare reprezintă capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental (q_{exp}) pentru toate materialele studiate.

Datorită faptului că valorile parametrului $1/n_F$ sunt subunitare se poate afirma că materialele cu proprietăți adsorbante utilizate prezintă o afinitate ridicată pentru REEs, cât și faptul că procesele de adsorbție studiate sunt favorabile, obținându-se izoterme de adsorbție convexe pentru toate materialele studiate [306]. Ținând cont de faptul că valorile factorului de eterogenitate $1/n_F$ sunt cuprinse între 0,13 și 0,48, ceea ce reprezintă o deviație mare de la valoarea unitară, se poate afirma că materialele cu proprietăți adsorbante studiate prezintă suprafețe eterogene. Din datele prezentate în Tabelul 5.60 se poate constata că indiferent de extractantul utilizat pentru funcționalizarea celulozei, coeficientul de corelare, R^2 , are cele mai mici valori în cazul izotermei Freundlich, ceea ce sugerează faptul că această izotermă prezintă cea mai mică acuratețe în ceea ce privește descrierea proceselor de adsorbție studiate. Se poate observa că dintre toate izotermele studiate, izoterma Sips prezintă coeficientul de corelare cel mai apropiat de valoarea unitară, ceea ce sugerează faptul că această izotermă descrie cel mai bine procesele de adsorbție studiate. În cazul procesului de adsorbție a Nd(III) pe celuloza - tiouree, se constată că valoarea coeficientului de corelare asociat izotermei Langmuir ($R^2=0,9981$) este foarte apropiată de aceea a coeficientului de corelare asociat izotermei Sips ($R^2=0,9985$), deci în acest caz ambele izoterme descriu cu suficientă acuratețe procesul de adsorbție studiat. Coeficienții de corelare, R^2 ai izotermei Langmuir mai mari de 0,90, însă mai mici decât cei obținuți pentru izotermei Sips se regăsesc și în cazul adsorbției celorlalte REEs. Cele mai mici valori ale coeficientului de regresie, R^2 , asociat izotermei Langmuir se regăsesc în cazul adsorbției La(III) pe celuloză-Na- β -gli-P (0,7758) și pe celuloză-TBAH2P (0,8716) cât și în cazul adsorbției Eu(III) pe celuloză-TBAH2P (0,8822).

5.4.2.2. Adsorbția REEs pe celuloză funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

a) Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție

Raportul dintre suportul solid și volumul soluției care conțin ioni metalici este important pentru stabilirea cantității optime de material necesară pentru desfășurarea procesului de adsorbție.

În Tabelul 5.61 sunt prezentate datele experimentale obținute în vederea evaluării modului în care raportul S:L influențează capacitatea de adsorbție a REEs pentru toate materialele obținute prin funcționalizarea celulozei prin metoda evaporării solventului sub vid.

Tabelul 5.61 Influența raportului suport solid:lichid asupra capacității de adsorbție a celulozei modificată chimic prin funcționalizare, prin evaporarea solventului sub vid

Materialul	Capacitatea de adsorbție a REEs, (mg/g)				
	Raport S:L	0,05:25	0,1:25	0,15:25	0,2:25
	Ionul metalic				
celuloză- Na-β-gli-P	Eu(III)	6,47	11,92	11,95	11,97
	Nd(III)	6,87	11,68	11,70	11,73
	La(III)	6,12	11,25	11,27	11,30
celuloză- TEABr	Eu(III)	6,34	11,19	11,20	11,22
	Nd(III)	6,76	12,28	12,29	12,32
	La(III)	5,23	10,41	10,43	10,45
celuloză- tiouree	Eu(III)	5,65	10,72	10,74	10,75
	Nd(III)	6,33	11,67	11,69	11,71
	La(III)	3,56	6,37	6,39	6,41
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	6,75	11,62	11,65	11,68
	Nd(III)	6,88	12,04	12,06	12,09
	La(III)	6,37	11,65	11,69	11,72

Analizând datele prezentate în Tabelul 5.61 se poate observa faptul că simultan cu creșterea cantității de material funcționalizat utilizat se produce o creștere a capacității de adsorbție a REEs. Creșterea cantității de material adsorbant peste valoarea de 0,1 g nu influențează semnificativ valoarea capacității de adsorbție. Prin urmare pentru o utilizare cât mai eficientă a materialului funcționalizat, se poate spune că raportul optim solid:lichid este 0,1:25. Acest raport a fost folosit pentru toate experimentele următoare.

b) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție. Studii cinetice și termodinamice

- Influența timpului de contact și a temperaturii

Datele privind variația capacității de adsorbție funcție de timpul de contact și de temperatură în cazul adsorbției REEs pe celuloza funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid sunt prezentate în Tabelul 5.62 și respectiv Figurile 5.176-5.179 [304].

Tabelul 5.62 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a celulozei funcționalizate prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Timp de contact (min)	298K		308K		318K	
		C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)
celuloză-Na-β-gli-P	Eu(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	13,0	9,17	12,77	9,22	12,7	9,26
	30	2,17	11,9	2,03	11,95	1,96	11,98
	45	2,08	11,95	1,91	11,99	1,78	12,01
	60	1,89	11,99	1,71	12,02	1,6	12,05
	Nd(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	14,0	8,92	13,85	8,95	13,8	8,97
	30	3,34	11,63	3,14	11,66	3,03	11,68
	45	3,16	11,68	3,03	11,71	2,91	11,73
	60	2,93	11,72	2,87	11,74	2,8	11,75
	La(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	15,0	8,68	14,85	8,70	14,8	8,73
	30	5,02	11,20	4,85	11,23	4,72	11,28
	45	4,89	11,24	4,62	11,29	4,47	11,33
	60	4,67	11,30	4,46	11,35	4,2	11,39
celuloză-TEABr	Eu(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	14,9	8,71	14,66	8,76	14,55	8,78
	30	5,24	11,16	5,05	11,20	4,86	11,24
	45	5,02	11,21	4,9	11,25	4,79	11,27
	60	4,82	11,25	4,7	11,31	4,55	11,32
	Nd(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	14,03	8,92	13,92	8,95	13,74	8,98
	30	0,95	12,21	0,89	12,24	0,81	12,27
	45	0,87	12,25	0,77	12,28	0,62	12,30
	60	0,76	12,27	0,56	12,31	0,46	12,33
	La(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	16,0	8,44	15,82	8,47	15,85	8,47
	30	8,45	10,36	8,25	10,40	8,07	10,44
	45	8,28	10,39	8,1	10,43	7,97	10,48

	60	8,1	10,43	8	10,47	7,87	10,50
celuloză-tiouree	Eu(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0,0
	15	17,56	8,05	17,37	8,10	17,1	8,15
	30	7,09	10,68	6,89	10,72	6,65	10,80
	45	6,99	10,73	6,68	10,79	6,23	10,89
	60	6,78	10,77	6,43	10,84	6,12	10,94
	Nd(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	14,56	8,8	14,4	8,85	14,3	8,86
	30	3,56	11,58	3,40	11,61	3,23	11,6
	45	3,33	11,63	3,16	11,66	3,11	11,68
	60	3,12	11,67	3,01	11,72	2,89	11,71
	La(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	16,23	8,39	16,02	8,43	15,92	8,45
	30	4,56	11,30	4,42	11,34	4,37	11,37
	45	4,43	11,35	4,30	11,40	4,20	11,40
	60	4,19	11,40	4,10	11,44	4,02	11,43
celuloză-TBAH2P	Eu(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	14,47	8,81	14,3	8,87	14,11	8,91
	30	3,44	11,58	3,37	11,61	3,16	11,64
	45	3,32	11,63	3,24	11,66	2,98	11,69
	60	3,12	11,67	3,01	11,71	2,89	11,73
	Nd(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	14,79	8,75	14,67	8,77	14,47	8,80
	30	1,75	12,00	1,67	12,03	1,54	12,07
	45	1,62	12,04	1,56	12,08	1,39	12,10
	60	1,54	12,09	1,4	12,11	1,28	12,15
	La(III)						
	0	50,0	0	50,0	0	50,0	0
	15	14,23	8,87	14,07	8,90	13,95	8,94
	30	3,32	11,60	3,19	11,65	3,04	11,68
	45	3,23	11,64	2,99	11,71	2,96	11,72
	60	3,06	11,67	2,88	11,72	2,75	11,76

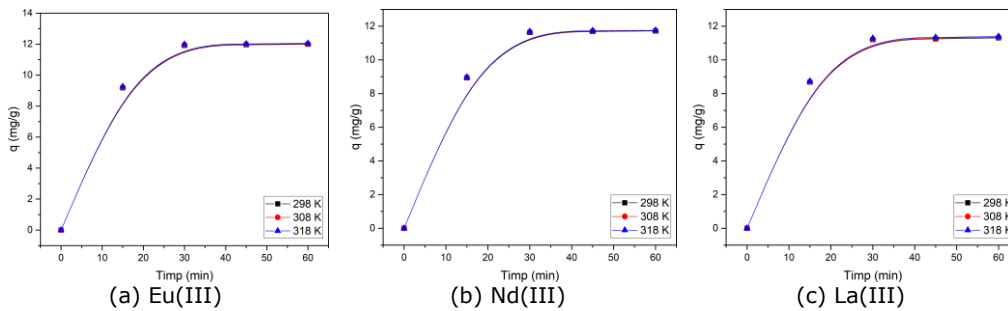


Figura 5.176 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P

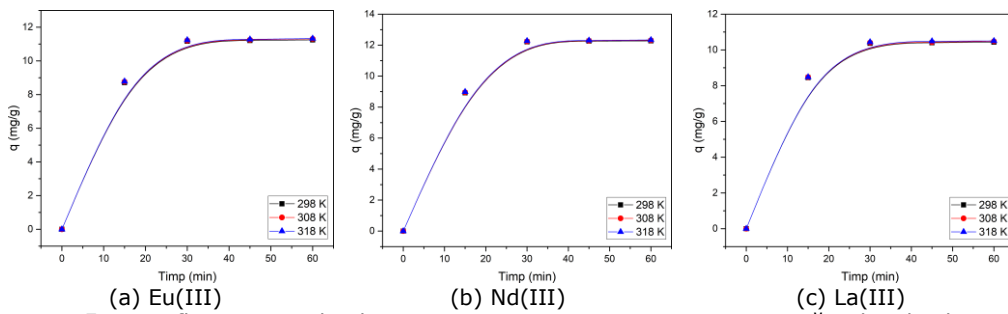


Figura 5.177 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr

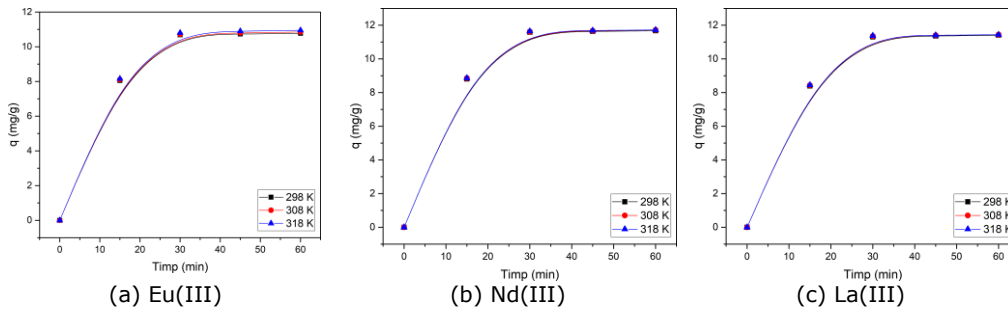


Figura 5.178 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tioure

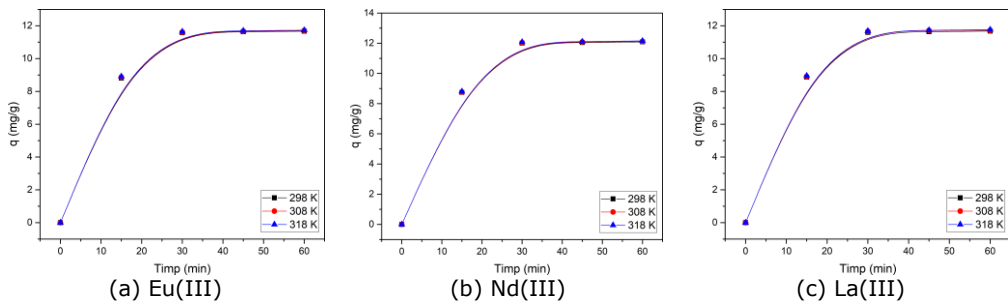


Figura 5.179 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TBAH₂P [304]

Analizând datele prezentate în Figurile 5.176-5.179 se poate observa că simultan cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție până la atingerea unei valori constante. De asemenea, se poate observa că prin creșterea temperaturii de la 298K la 318 K crește capacitatea de adsorbție a materialelor studiate. După cum se poate observa din Tabelul 5.62, după un timp de contact de aproximativ 30 de minute valoarea capacității de adsorbție a materialelor adsorbante studiate rămâne constantă.

Din datele prezentate se constată că pentru **recuperarea Eu(III)** este recomandată celuloza -Na-β-gli-P, prezentând cea mai mare capacitate de adsorbție și anume **11,9 mg Eu(III)/g**.

Pentru **recuperarea Nd(III)**, celuloza - TEABr prezintă cea mai mare capacitate de adsorbție și anume **12,2 mg Nd(III)/g**.

Pentru **recuperarea La(III)**, se recomandă celuloza - TBAH₂P, obținându-se o capacitate de adsorbție semnificativă și anume **11,6 mg La(III)/g**.

Timpul și temperatura optimă folosite în experimentele următoare vor fi de **30 de minute și 298 K**.

- Studii cinetice

Studiile cinetice ale proceselor de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid au fost realizate prin modelarea datelor experimentale obținute pentru procesele de adsorbție a REEs (date prezentate în Tabelul 5.62), utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 1. Rezultatele astfel obținute sunt prezentate sub formă grafică în Figurile 5.180-5.183. Aceste modele cinetice de pseudo-ordin 1 sunt obținute prin reprezentarea grafică a dependenței $\ln(q_e - q_t)$ în funcție de timp [304].

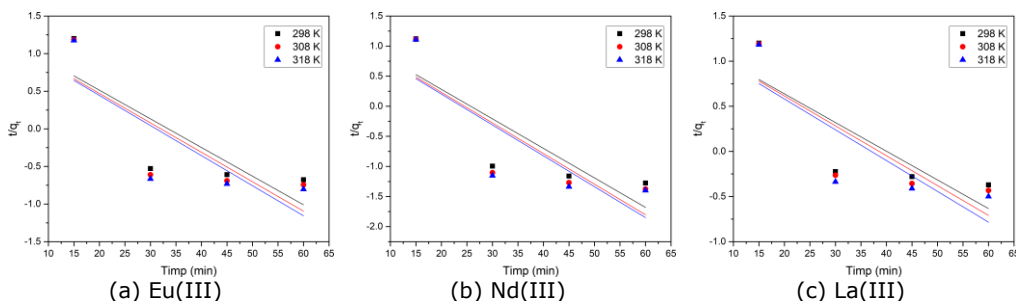


Figura 5.180 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-Na-β-gli-P la diferite temperaturi

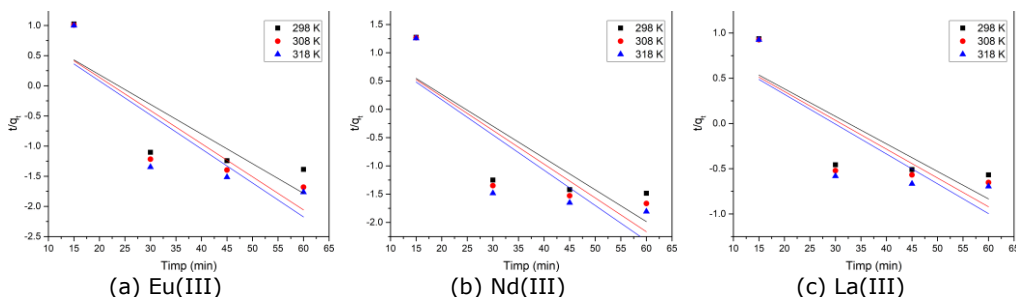


Figura 5.181 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-TEABr la diferite temperaturi

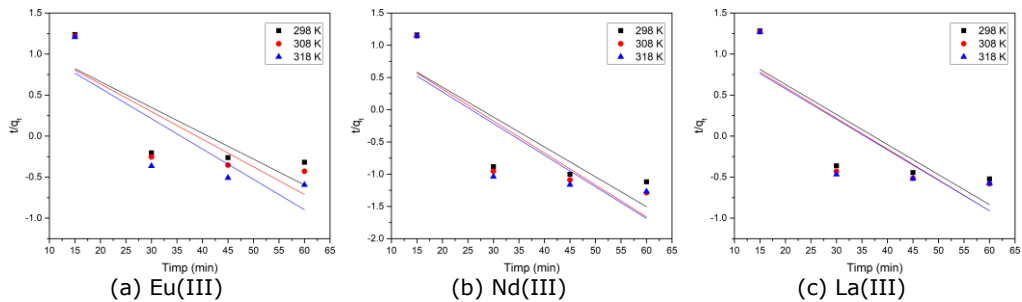


Figura 5.182 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-tiuree la diferite temperaturi

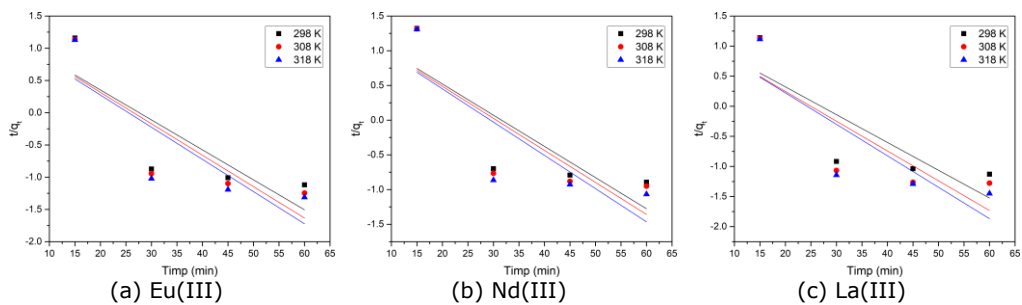


Figura 5.183 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-TBAH2P la diferite temperaturi [304]

Pe baza dependențelor liniare reprezentate în Figurile 5.180-5.183, reprezentând modelele cinetice de pseudo-ordin 1 asociate proceselor de adsorbție studiate au fost determinate valorile constantelor de echilibru, cât și coeficienții de regresie pentru modelul cinetic studiat, parametri prezentați în Tabelul 5.63 [304].

Tabelul 5.63 Parametrii cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)	298	11,99	0,0381	3,58	0,6648
		308	12,02	0,0391	3,50	0,6562
		318	12,05	0,0400	3,47	0,6565
	Nd(III)	298	11,72	0,0491	3,53	0,6960
		308	11,75	0,0509	3,49	0,6894
		318	11,75	0,0513	3,42	0,6796
	La(III)	298	11,31	0,0318	3,57	0,6772
		308	11,35	0,0331	3,58	0,6855
		318	11,39	0,0341	0,28	0,6793
celuloză-TEABr	Eu(III)	298	11,25	0,0492	3,21	0,6973
		308	11,31	0,0549	3,45	0,7435
		318	11,33	0,0564	3,34	0,7250
	Nd(III)	298	12,27	0,0563	4,02	0,6685

	La(III)	308	12,31	0,0598	4,15	0,6881
		318	12,34	0,0624	4,13	0,6867
		298	10,43	0,0304	2,70	0,6603
		308	10,48	0,0319	2,69	0,6680
		318	10,50	0,0330	2,67	0,6569
		298	10,77	0,0315	3,65	0,6599
celuloză-tiouree	Eu(III)	308	10,85	0,0337	3,70	0,6874
		318	10,95	0,0370	3,75	0,7047
		298	11,67	0,0464	3,59	0,6847
	Nd(III)	308	11,72	0,0496	3,71	0,7133
		318	11,72	0,0491	3,52	0,6784
		298	11,41	0,0367	3,91	0,6729
	La(III)	308	11,44	0,0376	3,84	0,6665
		318	11,44	0,0372	3,75	0,6480
		298	11,67	0,0465	3,61	0,6887
celuloză-TBAH2P	Eu(III)	308	11,71	0,0488	3,62	0,7042
		318	11,73	0,0499	3,57	0,6973
		298	12,09	0,0449	4,14	0,6723
	Nd(III)	308	12,11	0,0461	4,09	0,6671
		318	12,16	0,0479	4,09	0,6698
		298	11,68	0,0462	3,48	0,6763
	La(III)	308	11,72	0,0495	3,44	0,6700
		318	11,77	0,0523	3,55	0,6982

Analizând datele prezentate în Tabelul 5.63 se observă că valorile coeficienților de regresie sunt mult mai mici decât valoarea unitară, deci acest model cinetic nu descrie procesul de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid.

Ținând cont de acest lucru s-a trecut la modelarea datelor experimentale utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 2. În Figurile 5.184-5.187 sunt prezentate modelele cinetice de pseudo-ordin 2 la diferite valori ale temperaturii de lucru în cazul funcționalizării celulozei prin evaporarea solventului sub vid. Aceste modele cinetice de pseudo-ordin 2 sunt obținute prin reprezentarea dependenței liniare a t/q_t în funcție de timp, utilizând datele experimentale prezentate în Tabelul 5.62.

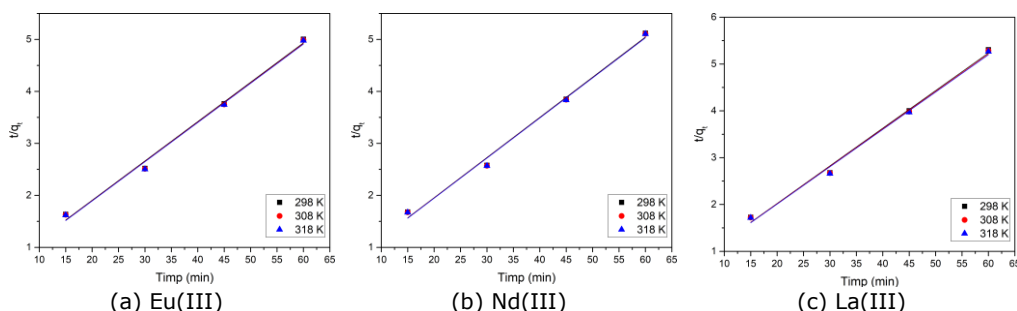
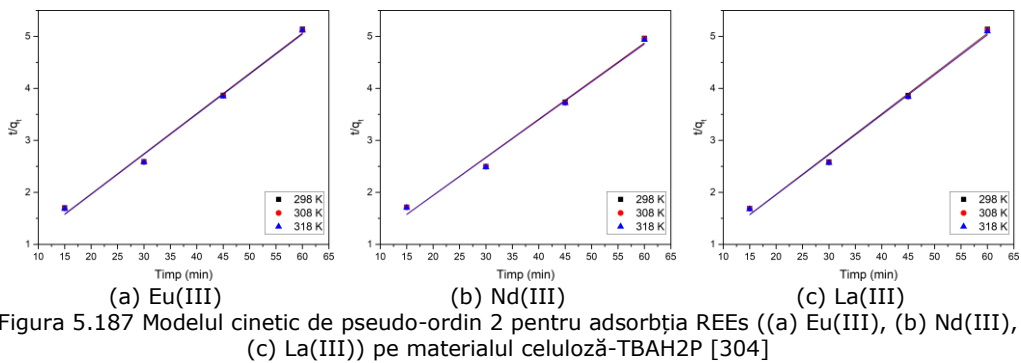
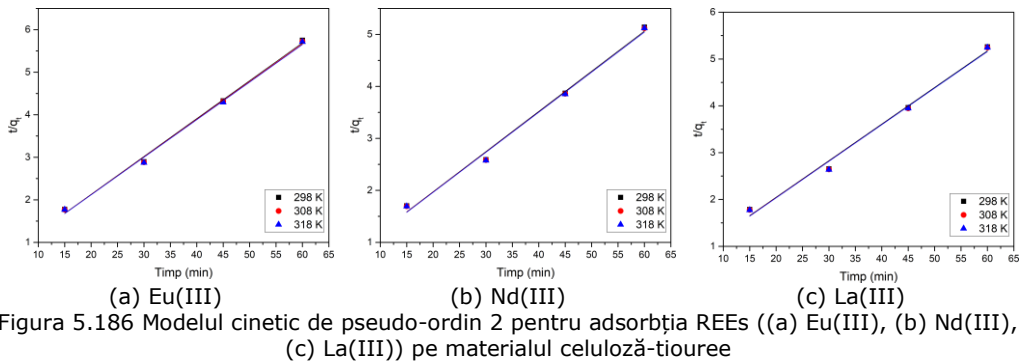
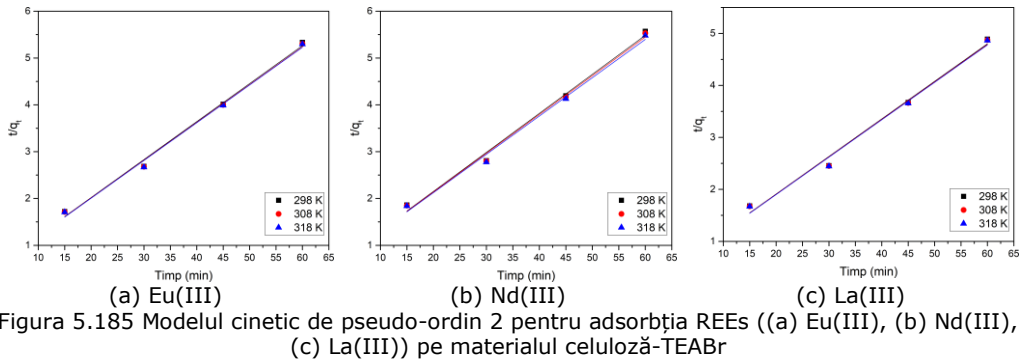


Figura 5.184 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-Na-β-gli-P



Utilizând dependențele liniare asociate modelului cinetic de pseudo-ordin 2 prezentate în Figurile 5.184-5.187 au fost determinați parametrii cinetici (Tabelul 5.64) asociați acestui model în cazul utilizării ca adsorbant a celulozei funcționalizate prin evaporarea solventului sub vid [304].

Tabelul 5.64 Parametrii cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru celuloza funcționalizată prin metoda evaporării sub vid

Materialul I	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)	298	11,99	444,83	13,21	0,9941
		308	12,02	454,84	13,25	0,9941
		318	12,05	460,46	13,26	0,9942
	Nd(III)	298	11,72	407,99	12,94	0,9939
		308	11,75	413,94	12,97	0,9938
		318	11,75	418,47	12,97	0,9938
	La(III)	298	11,31	373,04	12,44	0,9947
		308	11,35	376,60	12,50	0,9947
		318	11,39	381,74	12,55	0,9946
celuloză-TEABr	Eu(III)	298	11,25	382,11	12,33	0,9949
		308	11,31	386,28	12,41	0,9952
		318	11,33	390,59	12,41	0,9950
	Nd(III)	298	12,27	412,37	13,85	0,9901
		308	12,31	415,39	13,87	0,9904
		318	12,34	419,53	13,89	0,9904
	La(III)	298	10,43	363,22	11,22	0,9968
		308	10,48	365,24	11,27	0,9968
		318	10,50	367,39	11,33	0,9966
celuloză-tiourree	Eu(III)	298	10,77	298,53	11,99	0,9928
		308	10,85	302,47	12,09	0,9933
		318	10,95	306,56	12,22	0,9932
	Nd(III)	298	11,67	391,20	12,94	0,9933
		308	11,72	395,55	12,99	0,9937
		318	11,72	401,10	12,99	0,9933
	La(III)	298	11,41	339,32	12,82	0,9918
		308	11,44	344,22	12,82	0,9918
		318	11,44	348,37	12,80	0,9916
celuloză-TBAH2P	Eu(III)	298	11,67	391,57	12,94	0,9934
		308	11,71	399,40	12,97	0,9937
		318	11,73	405,66	12,97	0,9937
	Nd(III)	298	12,09	386,55	13,66	0,9902
		308	12,11	389,87	13,68	0,9901
		318	12,16	393,82	13,72	0,9902
	La(III)	298	11,68	401,58	12,90	0,9936
		308	11,72	406,86	12,95	0,9934
		318	11,77	412,24	13,00	0,9938

Pe baza analizei datelor prezentate în Tabelul 5.64 se poate constata că valoarea coeficientului de corelație, $R^2 \sim 1$, ceea ce sugerează că modelul cinetic de pseudo-ordin 2 descrie cu exactitate procesele de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid. Acest lucru este confirmat și de faptul că valoarea capacității maxime de adsorbție obținută experimental ($q_{e,exp}$) este

apropiată de valoarea capacității maxime de adsorbție calculată teoretic pe baza modelului de pseudo-ordin 2 ($q_{e,calc}$).

Comparând parametrii cinetici obținuți pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 cu aceia obținuți pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 se poate concluziona că procesele de adsorbție ale REEs pe celuloza funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid decurge după un model cinetic de pseudo-ordin 2.

Utilizând, valorile constantelor de viteză (k_2) obținute pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 2, pentru procesele de adsorbție a Eu(III), Nd(III) și La(III) pe celuloză - Na- β -gli-P, celuloză-TEABr, celuloză-tiouree și celuloză-TBAH2P și respectiv ecuația lui Arrhenius au fost evaluate valorile energiilor de activare asociate proceselor de adsorbție studiate [304].

Energia de activare a adsorbției REEs pe celuloza funcționalizată cu diferiți extractanți se calculează din ecuația dreptei obținută prin reprezentarea grafică a $\ln k_2$ funcție de $1/T$ (Figurile 5.188-5.191).

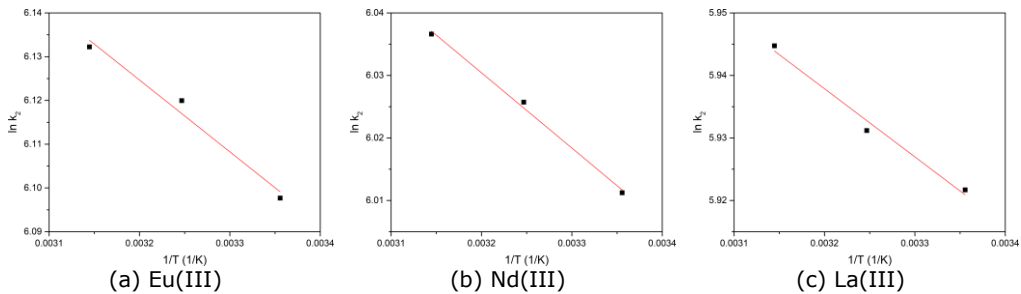


Figura 5.188 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P

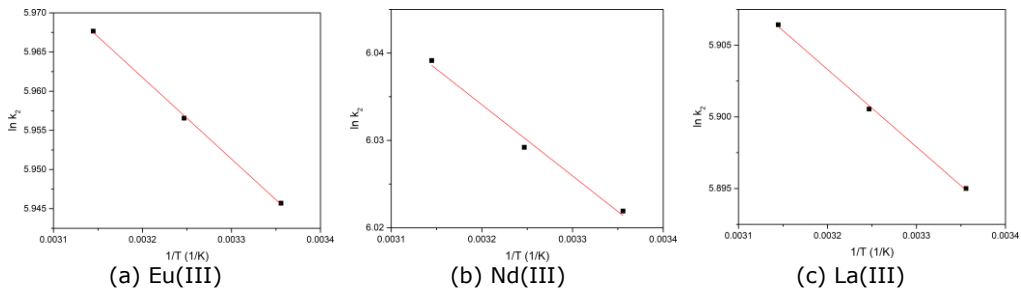


Figura 5.189 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr

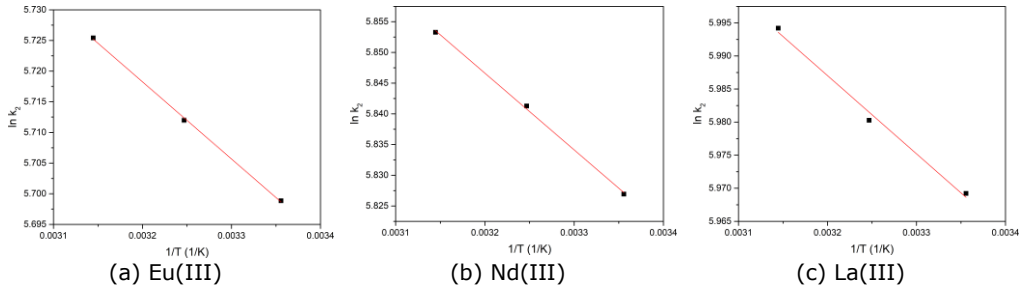


Figura 5.190 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree

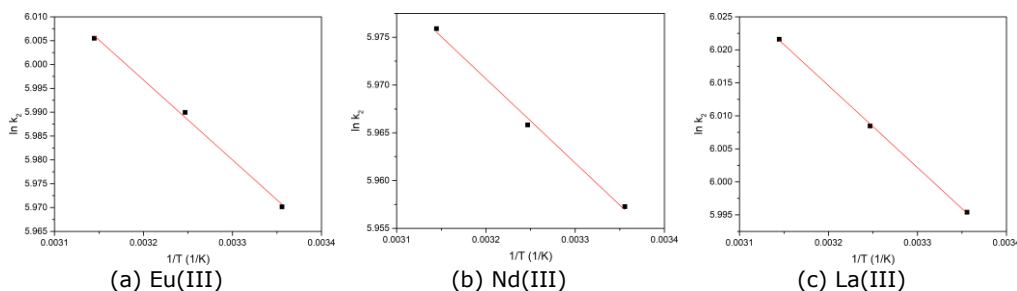


Figura 5.191 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TBAH2P [304]

Valorile energiilor de activare astfel obținute, cât și valorile coeficienților de corelare sunt prezentate succint în Tabelul 5.65.

Tabelul 5.65. Valorile energiei de activare pentru procesul de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

Materialul	Ionul metalic	Energia de activare E_a (kJ/mol)	R^2
celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)	1,36	0,9787
	Nd(III)	1,00	0,9960
	La(III)	0,90	0,9856
celuloză-TEABr	Eu(III)	0,17	0,9994
	Nd(III)	0,67	0,9887
	La(III)	0,44	0,9987
celuloză-tiouree	Eu(III)	1,04	0,9993
	Nd(III)	0,98	0,9928
	La(III)	1,03	0,9989
celuloză-TBAH2P	Eu(III)	1,39	0,9975
	Nd(III)	0,73	0,9957
	La(III)	1,03	0,9996

Analizând datele prezentate în Tabelul 5.65 se poate observa că valorile energiilor de activare asociate proceselor de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid au valori cu mult mai mici decât valoarea de 8 kJ / mol, ceea ce sugerează faptul că procesele de adsorbție studiate sunt adsorbții fizice [152, 207].

- Studii termodinamice

Parametrii termodinamici asociați proceselor de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin evaporarea solventului sub vid au fost determinați din panta dreptei și respectiv din ordonata la origine a reprezentării liniare a $\ln K_d$ funcție de $1/T$. Datele astfel obținute sunt prezentate în Figurile 5.192-5.195 și Tabelul 5.66 [304].

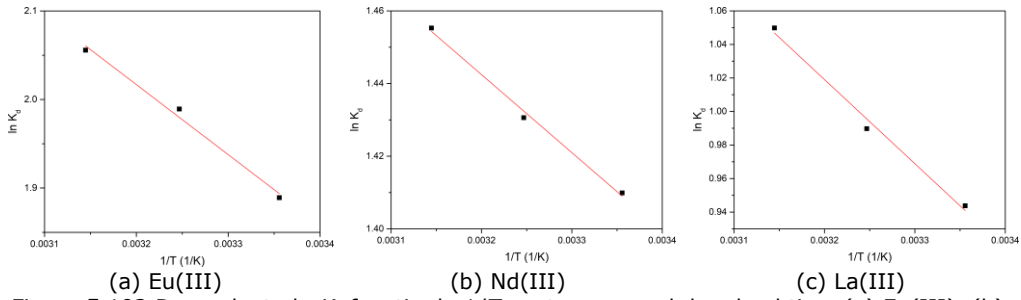


Figura 5.192 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P

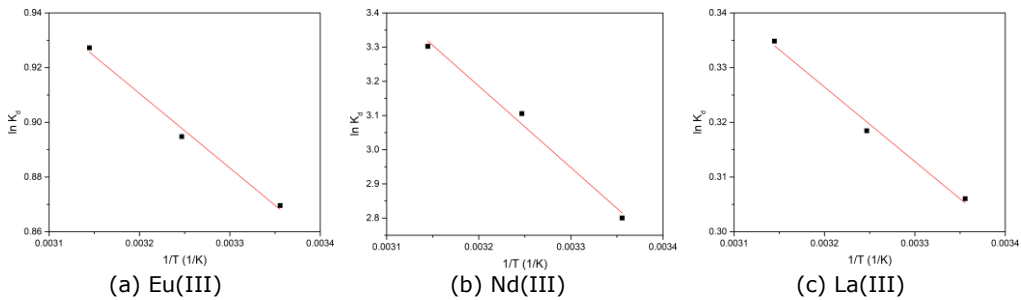


Figura 5.193 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr

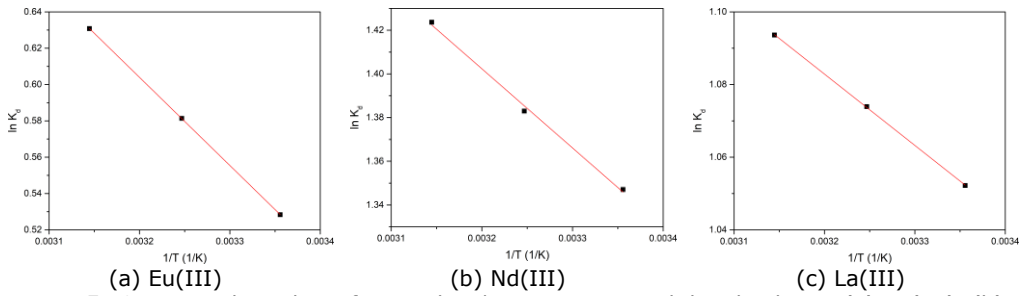


Figura 5.194 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree

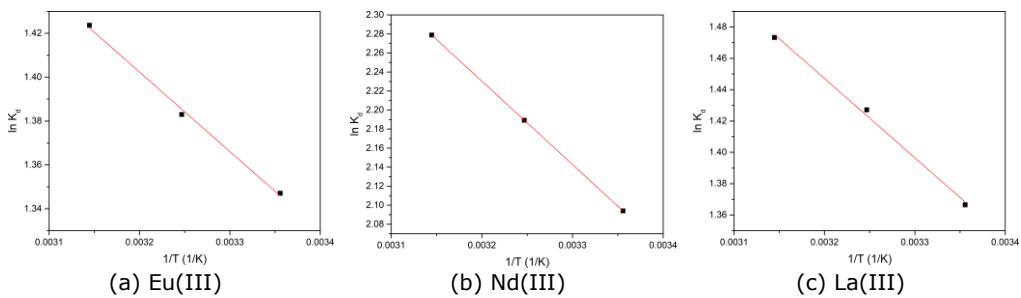


Figura 5.195 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TBAH2P [304]

Tabelul 5.66 Parametri termodinamici pentru adsorbția REEs pe celuloză funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid [304]

Materialul	Ionul metalic	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔG (kJ/mol)			R^2
				298K	308K	318K	
celuloză- Na- β -gli-P	Eu(III)	6,57	37,80	-4,69	-5,06	-5,44	0,9906
	Nd(III)	1,78	17,70	-3,49	-3,66	-3,84	0,9952
	La(III)	4,17	21,82	-2,33	-2,54	-2,76	0,9910
celuloză- TEABr	Eu(III)	2,31	15,22	-2,21	-2,37	-2,52	0,9917
	Nd(III)	19,81	10,81	-6,97	-7,87	-8,77	0,9889
	La(III)	11,32	6,33	-0,75	-0,81	-0,88	0,9904
celuloză- tiouree	Eu(III)	4,03	17,93	-1,30	-1,48	-1,66	1,0000
	Nd(III)	3,01	2,56	-3,33	-3,54	-3,76	0,9970
	La(III)	1,63	14,22	-2,60	-2,74	-2,89	0,9999
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	3,01	21,30	-3,33	-3,54	-3,76	0,9970
	Nd(III)	7,28	41,85	-5,18	-5,60	-6,02	1,0000
	La(III)	4,21	25,51	-3,38	-3,64	-3,90	0,9965

Valorile pozitive ale variației entalpiei standard (ΔH^0) indică faptul că adsorbția este un proces endoterm, fapt susținut și de ușoara creștere a capacității de adsorbție la echilibru concomitent cu creșterea temperaturii. Valorile pozitive ale entropiei libere (ΔS^0) sugerează faptul că procesul de adsorbție studiat determină apariția unei dezordini mai mari la interfața lichid/solid. Totuși valorile variației entropiei sunt mici, indicând astfel faptul că nu au loc schimbări majore ale dezordinii la interfața solid/lichid. Valorile negative ale variației energiei libere Gibbs (ΔG^0) sugerează că adsorbția metalelor Eu(III), Nd(III) și La(III) pe celuloza funcționalizată prin metoda evaporării sub vid a solventului are loc în mod spontan. De asemenea, scăderea valorii variației energiei libere Gibbs odată cu creșterea temperaturii arată că procesul de adsorbție a metalelor studiate este favorizat de creșterea temperaturii.

c) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție

Pentru a descrie mecanismul procesului de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid, s-a studiat influența concentrației inițiale a soluțiilor de REEs asupra capacității de adsorbție a materialelor, pentru un timp de contact de 30 minute, la o temperatură de 298 K și un pH=6. Pe baza datelor experimentale prezentate în Tabelul 5.67 s-au trasat izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips pentru celuloza funcționalizată prin metoda evaporării sub vid a solventului cu cei patru extractanți [304].

Tabelul 5.67 Dependența capacității de adsorbție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs

Materialul	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	$q_{m,exp}$ (mg/g)
celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)		
	10	0,09	2,47
	50	2,00	11,93
	100	10,00	22,32
	150	23,00	31,37
	200	40,00	39,76
	250	67,00	45,21
	300	90,00	52,03
	350	134,00	53,25
	400	180,00	54,08
	Nd(III)		
	10	1,00	2,23
	50	3,10	11,69
	100	5,70	23,34
	150	7,30	35,18
	200	10,70	47,04
	250	17,30	57,89
	300	29,00	67,15
	350	73,00	68,16
	400	122,00	69,29
	La(III)		
	10	1,27	2,18
	50	4,79	11,26
	100	11,98	21,87
	150	26,00	30,78
200	71,87	31,78	
250	120,74	32,12	
celuloză-TEABr	Eu(III)		
	10	2,50	1,86
	50	5,00	11,19
	100	11,00	22,05
	150	28,00	30,14
	200	75,00	31,00
	250	123,00	31,53
	Nd(III)		
	10	0,43	2,37
	50	0,65	12,29
	100	1,36	24,42
	150	2,04	36,73
	200	3,57	48,53
	250	5,78	60,69
	300	10,34	72,05
	350	57,56	72,89
	400	106	73,13
	La(III)		

	10	3,00	1,74
	50	8,00	10,42
	100	18,00	20,32
	150	38,00	27,72
	200	87,34	28,05
	250	133,55	28,94
celuloză-tioure	Eu(III)		
	10	3,00	1,74
	50	8,00	10,42
	100	18,00	20,32
	150	38,00	27,72
	200	87,34	28,05
	250	133,55	28,94
	Nd(III)		
	10	2,54	1,86
	50	3,00	11,68
	100	4,08	23,74
	150	5,07	36,09
	200	7,27	47,80
	250	12,49	58,96
	300	25,00	68,34
	350	73,45	68,93
	400	120	69,38
	La(III)		
	10	3,45	1,63
	30	4,29	6,38
50	5,14	11,11	
80	7,36	18,03	
100	12,00	21,80	
150	59,47	22,54	
200	106,32	23,28	
celuloză-TBAH2P	Eu(III)		
	10	1,23	2,18
	50	3,04	11,62
	100	7,45	23,02
	150	16,78	33,07
	200	27,34	42,70
	250	42,67	51,57
	300	70,00	57,10
	350	115,76	58,10
	400	161,94	58,98
	Nd(III)		
	10	0,09	2,46
	50	1,37	12,05
	100	3,54	23,88
	150	6,37	35,69
	200	11,68	46,71
	250	20,48	57,09
300	34,23	65,92	

	350	84,78	66,11
	400	132,56	66,59
	La(III)		
	10	1,89	2,02
	50	3,12	11,65
	100	5,67	23,47
	150	12,23	34,31
	200	58,67	35,05
	250	105,56	35,86

Odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor metalici din soluție se produce o creștere a capacității de adsorbție a materialului adsorbant utilizat până la atingerea unei valori constante. Cea mai mare capacitate de adsorbție a fost obținută pentru procesul de adsorbție a Nd(III) pe celuloza-TEABr, când capacitatea maximă de adsorbție de 73 mg/g. Capacitatea de adsorbție a Nd(III) pe celelalte materiale celuloză-Na- β -gli-P, celuloză-tiouree și celuloză-TBAH2P a înregistrat valori apropiate și anume între 66-69 mg/g.

Capacitatea de adsorbție a La(III) pe cele patru materiale adsorbante a înregistrat valori mai mici comparativ cu Eu(III) și Nd(III), valori situate în intervalul 28-35 mg/g. De asemenea, cea mai mică capacitate de adsorbție 23,28 mg/g a fost observată tot pentru procesul de adsorbție a La(III) pe celuloza funcționalizată cu tiouree [304].

Capacitatea de adsorbția a Eu(III) a înregistrat fluctuații funcție de materialul adsorbant folosit. Astfel, pentru materialele celuloză-Na- β -gli-P și celuloză-TBAH2P avem valori mai mari 54 mg/g și 58 mg/g, în timp ce pentru utilizarea ca adsorbant a materialelor celuloză-TEABr și celuloză-tioureee avem valori mult mai mici ale capacităților de adsorbție (31 mg/g și 28 mg/g).

În Figurile 5.196-5.199 sunt redată izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips utilizate pentru modelarea datelor experimentale obținute pentru procesele de adsorbție ale REE pe celuloza funcționalizată cu cei patru extractanți studiați [304].

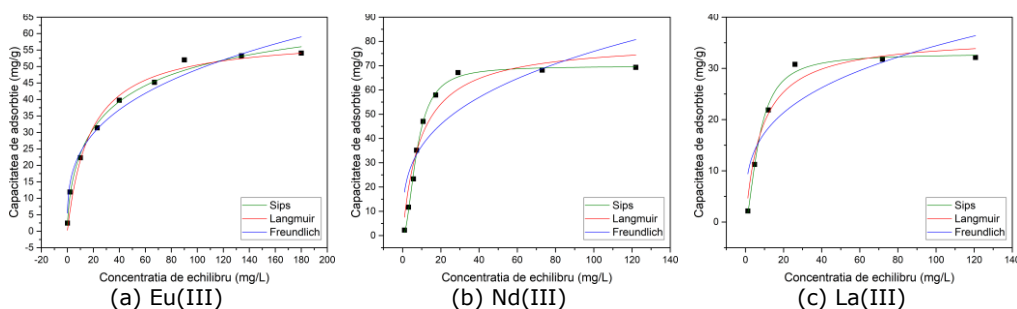


Figura 5.196 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P

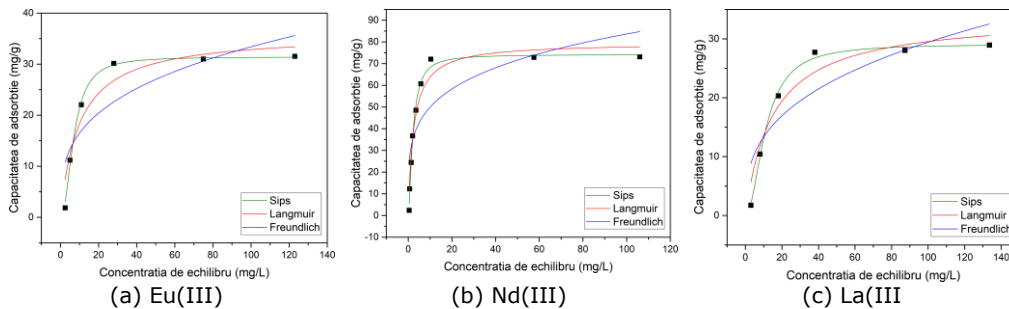


Figura 5.197 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr

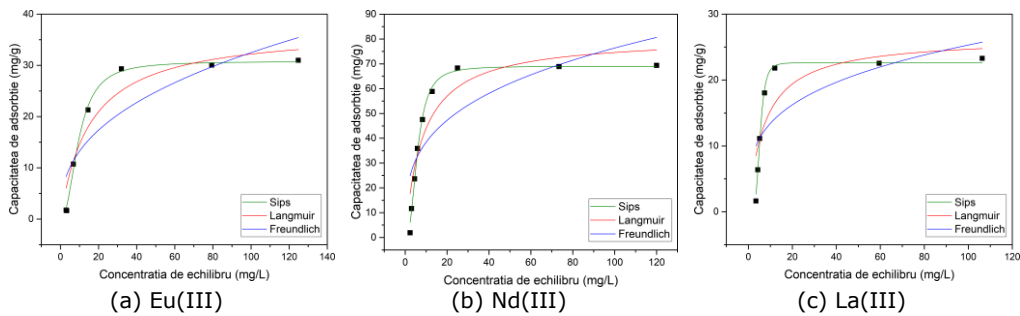


Figura 5.198 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree [304]

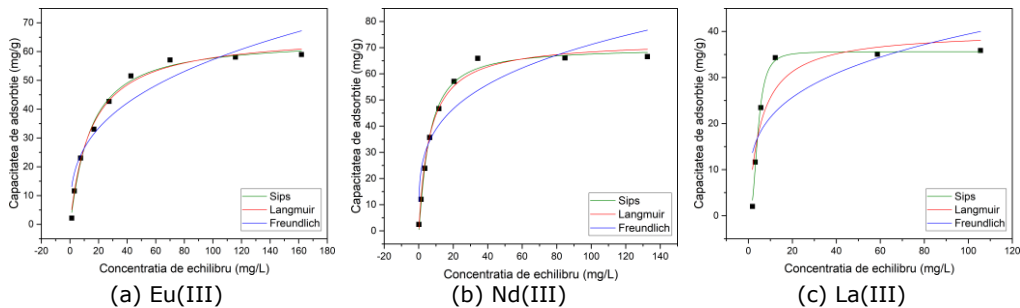


Figura 5.199 Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TBAH2P

Pe baza izotermelor de adsorbție prezentate în Figurile 5.196-5.199 au fost determinați parametrii asociați acestor izoterme, parametri prezentați în Tabelul 5.68 [304].

Tabelul 5.68 Parametri izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda evaporării solventului sub vid

Izoterma Langmuir					
Materialul	Ion metalic	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
celuloză- Na-β-gli-P	Eu(III)	54,08	0,0570	59,30	0,9775
	Nd(III)	69,29	0,104	80,22	0,9395
	La(III)	32,12	0,116	36,25	0,9591
celuloză- TEABr	Eu(III)	31,53	0,103	36,03	0,9079
	Nd(III)	73,13	0,401	79,59	0,9531
	La(III)	28,94	0,0667	33,98	0,9297
celuloză- tiouree	Eu(III)	31,00	0,0645	37,19	0,9095
	Nd(III)	69,38	0,119	80,82	0,8657
	La(III)	23,28	0,137	26,47	0,6975
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	58,98	0,0670	66,48	0,9909
	Nd(III)	66,59	0,156	72,74	0,9901
	La(III)	35,86	0,177	40,09	0,8292
Izoterma Freundlich					
Materialul	Ion metalic	K_F (L/mg)	$1/n_F$	R^2	
celuloză- Na-β-gli-P	Eu(III)	11,65	0,312	0,9702	
	Nd(III)	17,93	0,313	0,7460	
	La(III)	8,77	0,297	0,7599	
celuloză- TEABr	Eu(III)	8,14	0,306	0,6976	
	Nd(III)	29,76	0,224	0,6659	
	La(III)	6,05	0,344	0,7486	
celuloză- tiouree	Eu(III)	5,41	0,389	0,7456	
	Nd(III)	19,31	0,299	0,6414	
	La(III)	7,11	0,276	0,5020	
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	12,25	0,335	0,8813	
	Nd(III)	21,15	0,264	0,8513	
	La(III)	11,56	0,266	0,5829	
Izoterma Sips					
Materialul	Ion metalic	K_S	q_s (mg/g)	$1/n_S$	R^2
celuloză- Na-β-gli-P	Eu(III)	0,104	76,62	0,628	0,9908
	Nd(III)	0,0183	69,80	1,988	0,9963
	La(III)	0,0386	32,88	1,64	0,9920
celuloză- TEABr	Eu(III)	0,0154	31,42	2,14	0,9932
	Nd(III)	0,300	74,20	1,57	0,9912
	La(III)	0,00867	29,12	1,97	0,9946
celuloză- tiouree	Eu(III)	0,00627	30,77	2,24	0,9952
	Nd(III)	0,0113	69,06	2,52	0,9933
	La(III)	$4,19 \cdot 10^{-4}$	22,63	4,66	0,9919
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	0,0549	64,15	1,11	0,9911
	Nd(III)	0,120	69,93	1,18	0,9923
	La(III)	0,0183	35,61	2,74	0,9922

Din datele prezentate în Tabelul 5.68 se observă că valorile factorului de eterogenitate $1/n_F$ sunt cuprinse între 0,22 și respectiv 0,38. Deviația acestor valori de la valoarea unitară indică faptul că procesele de adsorbție studiate sunt favorabile, cât și faptul că suprafețele materialelor cu proprietăți adsorbante utilizate sunt eterogene.

De asemenea, din datele prezentate în Tabelul 5.68 se observă că indiferent de natura extractantului folosit pentru funcționalizarea celulozei prin evaporarea solventului sub vid, izoterma de adsorbție Sips descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție (valorile coeficientului de corelare R^2 sunt cel mai apropiate de valoarea unitară).

În cazul procesului de adsorbție a Nd(III) pe celuloză-Na- β -gli-P, coeficientul de corelare al izotermei Sips este cel mai mare, $R^2=0,9963$.

În cazul izotermei de adsorbție Langmuir s-au obținut coeficienți de corelare (R^2) mai mari de 0,90, însă mai mici decât cei ai izotermei Sips. Cei mai mici coeficienți de corelare (R^2), pentru izoterma Langmuir au fost obținuți pentru procesul de adsorbție a La(III) pe celuloză-tiouree (0,6975) și celuloză-TBAH2P (0,8292), cât și în cazul adsorbției Nd(III) pe celuloză-tiouree (0,8657).

Izoterma Freundlich prezintă cei mai mici coeficienți de corelare, R^2 , sugerând că acest model se potrivește cel mai puțin pe datele experimentale obținute.

5.4.2.3. Adsorbția REEs pe celuloză funcționalizată prin metoda ultrasonării

a) Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție

O altă metodă utilizată pentru funcționalizarea celulozei a fost metoda ultrasonării. Și în acest caz a fost studiat modul în care raportul dintre cantitatea materialului adsorbant utilizat și volumul soluției de ioni metalici influențează procesul de adsorbție, în vederea stabilirii cantității optime de material necesară desfășurării cu rezultate optime a procesului de adsorbție a REEs.

Datele experimentale privind influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție a celulozei funcționalizate prin metoda ultrasonării sunt prezentate în Tabelul 5.69.

Tabelul 5.69 Influența raportului S:L asupra capacității de adsorbție a celulozei modificată chimic prin funcționalizare prin metoda ultrasonării

Materialul	Capacitatea de adsorbție a REEs, (mg/g)				
	Raport S:L Ionul metalic	0,05:25	0,1:25	0,15:25	0,2:25
celuloză-Na- β-gli-P	Eu(III)	3,67	7,46	7,48	7,52
	Nd(III)	5,85	10,94	10,97	11,00
	La(III)	4,65	9,20	9,23	9,25
celuloză- TEABr	Eu(III)	4,34	9,26	9,28	9,30
	Nd(III)	6,22	11,06	11,09	11,11
	La(III)	4,65	8,15	8,17	8,19
celuloză- tiouree	Eu(III)	4,74	8,65	8,68	8,70
	Nd(III)	3,86	7,85	7,88	7,90
	La(III)	2,31	4,27	4,29	4,31
celuloză- TBAH2P	Eu(III)	4,64	8,02	8,05	8,08
	Nd(III)	3,25	6,81	6,83	6,85
	La(III)	3,54	6,79	6,80	6,83

Din datele prezentate în Tabelul 5.69 reiese faptul că, odată cu creșterea raportului S:L crește capacitatea de adsorbție, dar la rapoarte mai mari de 0,1:25, creșterea capacității de adsorbție este nesemnificativă. Prin urmare, raportul la care se vor efectua studiile în continuare este **S:L=0,1:25**.

b) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție. Studii cinetice și termodinamice

- Influența timpului de contact și a temperaturii

În Tabelul 5.70 și respectiv în Figurile 5.200-5.203 sunt prezentate datele experimentale obținute în vederea identificării modului în care timpul de contact și respectiv temperatura influențează capacitatea de adsorbție a celulozei funcționalizate prin metoda ultrasonării.

Tabelul 5.70 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a celulozei funcționalizate prin metoda ultrasonării

Materialul	Timp de contact (min)	298K		308K		318K	
		C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)	C _{rez} (mg/L)	q (mg/g)
celuloză-Na-β-gli-P	Eu(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	26,56	5,81	26,43	5,85	26,25	5,90
	30	20	7,46	19,67	7,55	19,46	7,61
	45	19,68	7,55	19,5	7,60	19,23	7,66
	60	19,55	7,58	19,32	7,64	19,04	7,70
	Nd(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	17,15	8,13	17,09	8,17	16,84	8,22
	30	6,11	10,90	6,04	10,94	5,9	10,97
	45	6,01	10,95	5,89	10,97	5,75	11,02
	60	5,82	10,99	5,68	11,01	5,57	11,06
	La(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	20,67	7,28	20,43	7,32	20,23	7,38
30	13,03	9,19	12,96	9,23	12,77	9,27	
45	12,94	9,23	12,79	9,26	12,58	9,30	
60	12,8	9,26	12,6	9,30	12,43	9,36	
celuloză-TEABr	Eu(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	21,77	7,00	21,5	7,06	21,37	7,11
	30	12,98	9,21	12,89	9,24	12,65	9,29
	45	12,88	9,25	12,75	9,29	12,58	9,32
	60	12,61	9,30	12,49	9,34	12,37	9,37
	Nd(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	14,34	8,88	14,15	8,92	14,10	8,94
	30	5,80	11,00	5,40	11,07	5,10	11,16
	45	5,50	11,06	5,20	11,14	4,95	11,21
	60	5,30	11,10	5,04	11,17	4,86	11,25
	La(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	23,44	6,59	23,18	6,65	23,17	6,66
30	17,28	8,15	17,1	8,18	16,83	8,25	
45	17,12	8,18	16,94	8,24	16,76	8,28	
60	16,95	8,22	16,78	8,27	16,63	8,30	
celuloză-tiouree	Eu(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	25,36	6,11	25,27	6,13	25,2	6,15
	30	15,96	8,47	15,78	8,50	15,65	8,54
	45	15,84	8,52	15,7	8,54	15,56	8,58
60	15,69	8,55	15,57	8,56	15,46	8,60	

celuloză-TBAH2P	Nd(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	25,56	6,09	25,33	6,14	25,02	6,20
	30	18,64	7,80	18,52	7,85	18,38	7,88
	45	18,53	7,84	18,34	7,88	18,2	7,92
	60	18,35	7,87	18,2	7,92	18,03	7,96
	La(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	29,26	5,17	29,02	5,21	28,77	5,26
	30	22,33	6,89	22,1	6,94	21,85	7,00
	45	22,07	6,95	21,82	7,01	21,67	7,06
	60	21,77	7,02	21,59	7,06	21,45	7,10
	Eu(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
	15	23,27	6,62	23,1	6,68	22,93	6,72
	30	17,63	8,05	17,44	8,10	17,28	8,14
	45	17,49	8,09	17,22	8,15	17,12	8,17
	60	17,19	8,15	17,06	8,20	16,94	8,21
	Nd(III)						
	0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00
15	27,45	5,62	27,28	5,65	27,1	5,69	
30	22,54	6,81	22,34	6,86	22,12	6,92	
45	22,38	6,85	22,21	6,91	21,93	6,96	
60	22,25	6,89	22,05	6,94	21,85	7,00	
La(III)							
0	50,0	0,00	50,0	0,00	50,0	0,00	
15	28,54	5,33	28,3	5,38	28,15	5,41	
30	22,67	6,79	22,52	6,83	22,32	6,87	
45	22,45	6,83	22,43	6,86	22,19	6,92	
60	22,29	6,87	22,14	6,92	22,01	6,96	

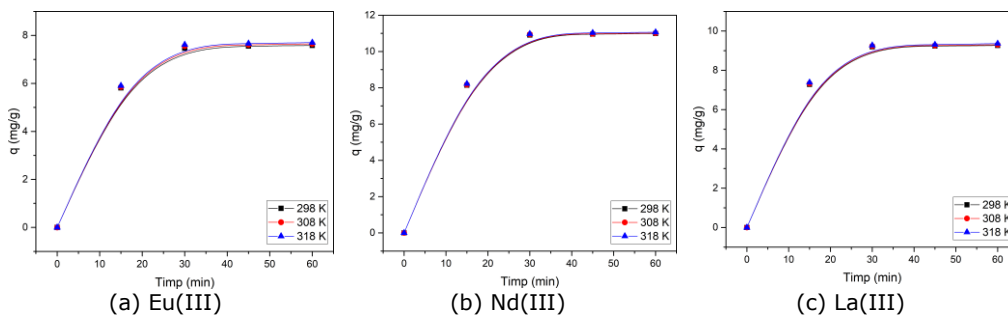


Figura 5.200 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialului celuloză-Na-β-gli-P

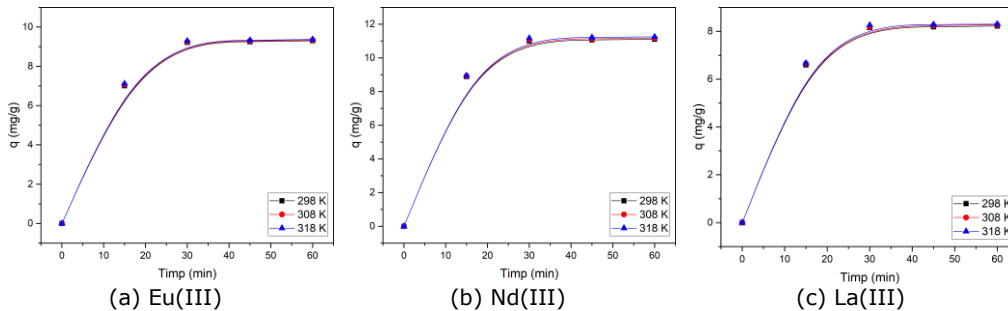


Figura 5.201 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialului celuloză-TEABr

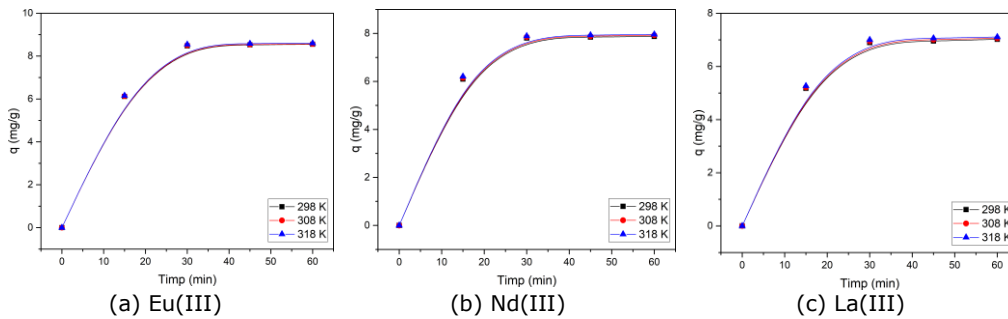


Figura 5.202 Variația capacității de adsorbție funcție de timpul de contact și temperatură a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree

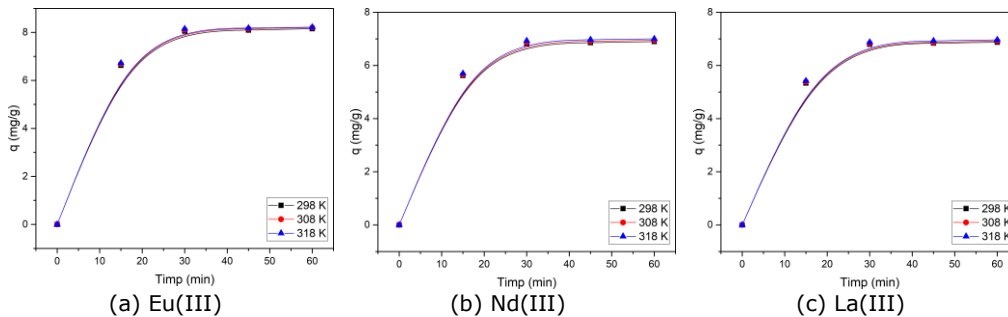


Figura 5.203 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialului celuloză-TBAH2P

Din analiza datelor experimentale prezentate în Figurile 5.200-5.203 se poate observa că prin creșterea timpului de contact dintre soluția cu conținut de ioni metalici și materialul cu proprietăți adsorbante se produce o creștere a capacității de adsorbție până la atingerea unei valori constante. Valoarea constantă a capacității de adsorbție este atinsă după un timp de contact de 30 de minute, pentru toate materialele adsorbante testate. Similar, se observă că în cazul creșterii temperaturii de lucru de la 298 la 318 K se produce o creștere a capacității de adsorbție a celulozei funcționalizate prin metoda ultrasonării.

Din datele prezentate se poate constată că pentru **recuperarea Eu(III)** este recomandată celuloza-TEABr, prezentând cea mai mare capacitate de adsorbție și anume **9,2 mg Eu(III)/g**.

Pentru **recuperarea Nd(III)**, celuloza-TEABr, prezintă cea mai mare capacitatea de adsorbție, **11,0 mg Nd(III)/g**.

Pentru **recuperarea La(III)**, se recomandă celuloza-Na- β -gli-P, obținându-se o capacitatea de adsorbție semnificativă și anume **9,2 mg La(III)/g**.

Timpul de contact și temperatura optimă folosite în experimentele următoare vor fi de **30 de minute și 298 K**.

- Studii cinetice

Studiile privind cinetica proceselor de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda ultrasonării s-au realizat prin modelarea matematică a datelor experimentale, utilizând modelele cinetice de pseudo-ordin 1, respectiv pseudo-ordin 2.

Reprezentările grafice asociate modelării matematice a datelor experimentale, utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 1 sunt prezentate în Figurile 5.204-5.207.

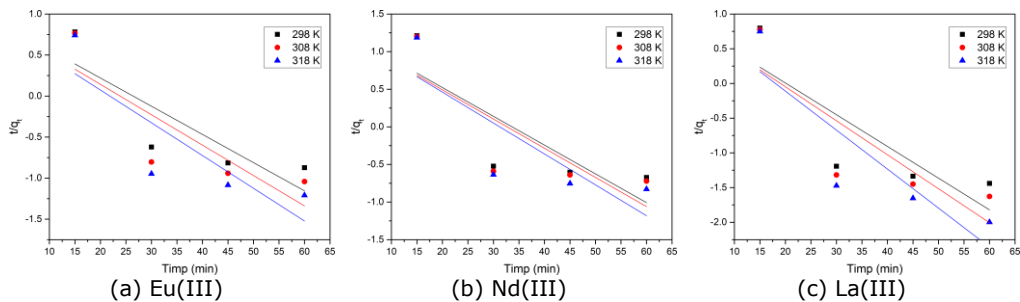


Figura 5.204 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P la diferite temperaturi

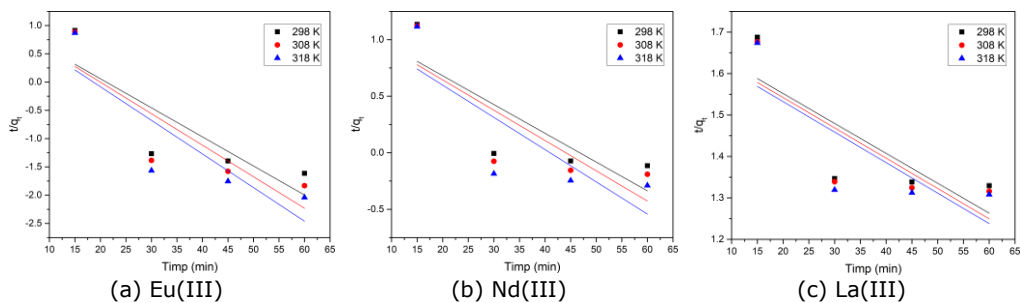


Figura 5.205 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-TEABr la diferite temperaturi

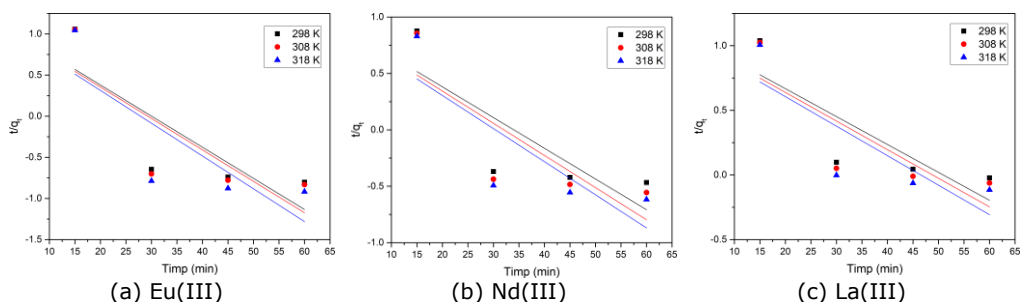


Figura 5.206 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-tiouree la diferite temperaturi

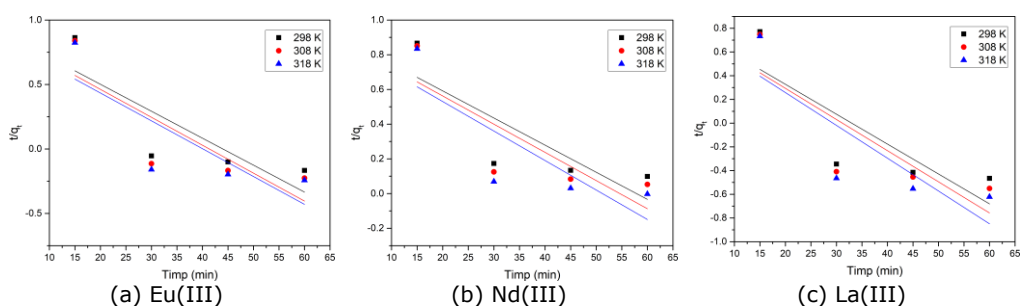


Figura 5.207 Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-TBAH2P la diferite temperaturi

Pe baza ecuațiilor dreptelor reprezentând forma liniară a modelelor matematice utilizate în cadrul studiilor cinetice au fost determinați parametrii cinetici asociați modelului cinetic de pseudo-ordin 1 utilizat pentru descrierea proceselor de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin ultrasonare. Rezultatele astfel obținute sunt prezentate în Tabelul 5.71.

Tabelul 5.71 Parametrii cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 1 pentru celuloza funcționalizată prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
celuloză-Na- β -giji-P	Eu(III)	298	7,58	0,0331	2,05	0,7228
		308	7,65	0,0343	1,91	0,7082
		318	7,70	0,0352	1,77	0,7107
	Nd(III)	298	10,99	0,0383	3,62	0,6653
		308	11,01	0,0388	3,55	0,6554
		318	11,06	0,0411	3,61	0,6783
	La(III)	298	9,26	0,0457	2,51	0,6905
		308	9,30	0,0489	2,54	0,7064
		318	9,36	0,0562	2,75	0,7597
celuloză-TEABr	Eu(III)	298	9,30	0,0514	2,97	0,7142
		308	9,34	0,0557	3,04	0,7367
		318	9,37	0,0595	3,02	0,7356

	Nd(III)	298	11,11	0,0254	3,29	0,6710
		308	11,17	0,0268	3,25	0,6709
		318	11,25	0,0285	3,21	0,6603
	La(III)	298	8,22	0,00720	5,45	0,6392
		308	8,27	0,00730	5,41	0,6524
		318	8,30	0,00740	5,36	0,6246
celuloză-tiouree	Eu(III)	298	8,55	0,0379	3,12	0,6684
		308	8,56	0,0382	3,06	0,6564
		318	8,60	0,0399	3,04	0,6540
	Nd(III)	298	7,87	0,0272	2,52	0,6594
		308	7,93	0,0285	2,49	0,6687
		318	7,96	0,0294	2,44	0,6704
	La(III)	298	7,02	0,0216	3,00	0,6939
		308	7,06	0,0221	2,95	0,6857
		318	7,11	0,0228	2,89	0,6826
celuloză-TBAH2P	Eu(III)	298	8,15	0,0209	2,51	0,6906
		308	8,20	0,0217	2,45	0,6865
		318	8,22	0,0216	2,38	0,6641
	Nd(III)	298	6,90	0,0156	2,47	0,6797
		308	6,95	0,0162	2,43	0,6739
		318	7,00	0,0170	2,39	0,6700
	La(III)	298	6,87	0,0252	2,30	0,6801
		308	6,92	0,0263	2,27	0,6900
		318	6,96	0,0277	2,25	0,6947

Pe baza analizei parametrilor cinetici prezentați în Tabelul 5.71 se observă că valorile coeficienților de corelare, R^2 , sunt cu mult mai mici decât valoarea unitară, deci se poate afirma că modelul cinetic de pseudo-ordin 1 nu descrie corect procesul de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin ultrasunare.

Ținând cont de acest lucru am realizat modelarea matematică a datelor experimentale utilizând modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru rezultatele obținute la cele trei temperaturi de lucru. Dependențele liniare obținute prin modelare matematică sunt prezentate grafic în Figurile 5.208-5.211.

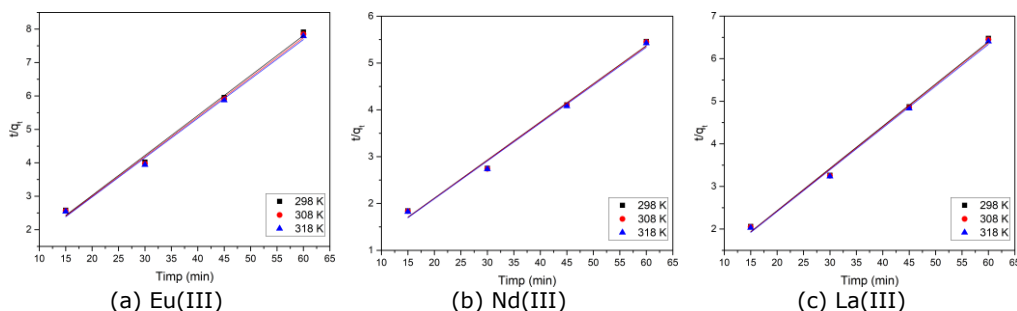


Figura 5.208 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P la diferite temperaturi

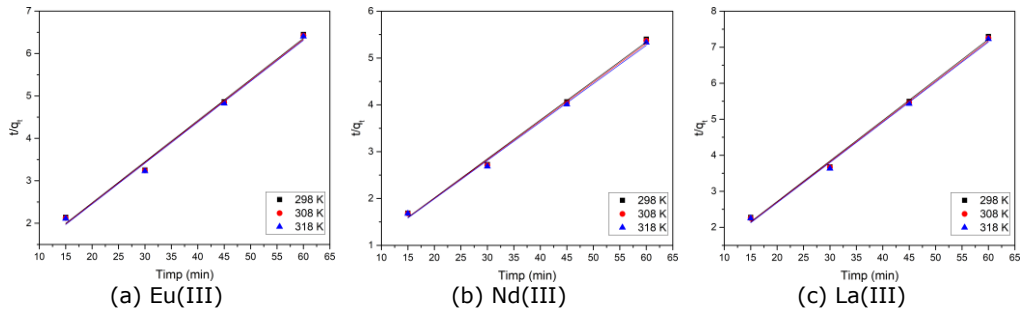


Figura 5.209 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-TEABr la diferite temperaturi

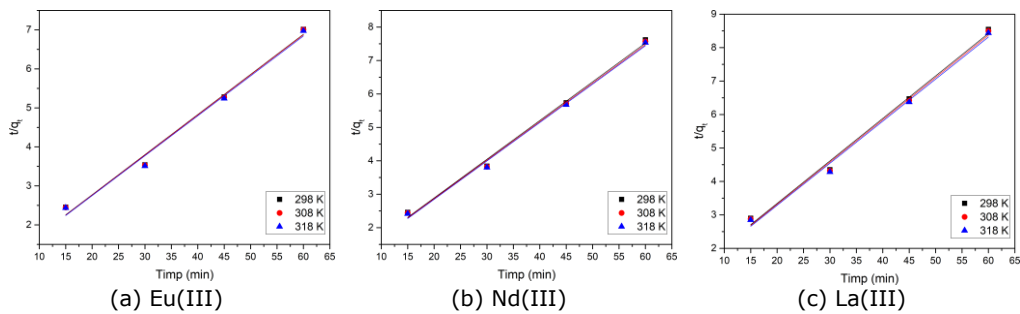


Figura 5.210 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-tiouree la diferite temperaturi

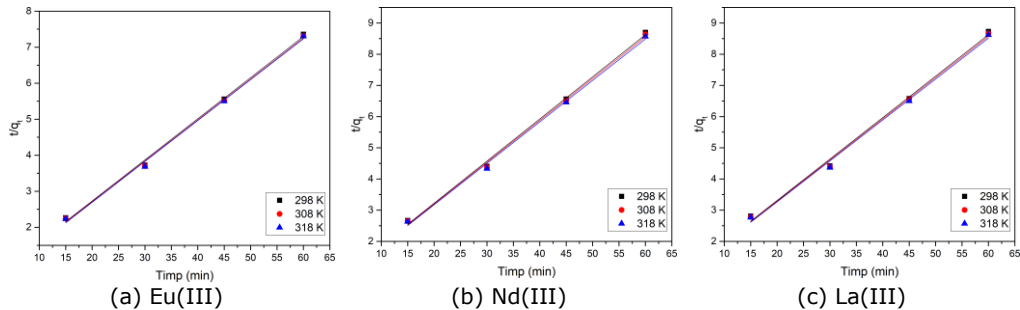


Figura 5.211 Modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru adsorbția REEs ((a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III)) pe materialul celuloză-TBAH2P la diferite temperaturi

Plecând de la dependențele liniare prezentate în Figurile 5.208-5.211 au fost evaluați parametrii cinetici asociați modelului cinetic de pseudo-ordin 2 folosit pentru modelarea matematică a datelor experimentale obținute pentru adsorbția pe celuloza funcționalizată prin metoda ultrasonării, parametri prezentați în Tabelul 5.72.

Tabelul 5.72 Parametri cinetici pentru modelul cinetic de pseudo-ordin 2 pentru celuloza funcționalizată prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
celuloză-Na- β -glu-P	Eu(III)	298	7,58	110,34	8,36	0,9951
		308	7,65	113,48	8,43	0,9948
		318	7,70	116,65	8,48	0,9948
	Nd(III)	298	10,99	309,01	12,29	0,9921
		308	11,01	313,63	12,30	0,9920
		318	11,06	317,86	12,35	0,9924
	La(III)	298	9,26	225,13	10,09	0,9956
		308	9,30	228,92	10,12	0,9957
		318	9,36	232,51	10,18	0,9961
celuloză-TEABr	Eu(III)	298	9,30	196,50	10,32	0,9935
		308	9,34	201,09	10,34	0,9938
		318	9,37	206,11	10,36	0,9939
	Nd(III)	298	11,11	412,98	12,02	0,9966
		308	11,17	417,75	12,09	0,9965
		318	11,25	421,43	12,20	0,9961
	La(III)	298	8,22	169,58	8,88	0,9966
		308	8,27	173,20	8,94	0,9969
		318	8,30	177,72	8,96	0,9963
celuloză-tiouree	Eu(III)	298	8,55	132,31	9,72	0,9895
		308	8,56	133,90	9,73	0,9893
		318	8,60	135,81	9,78	0,9891
	Nd(III)	298	7,87	130,51	8,63	0,9949
		308	7,93	133,53	8,68	0,9952
		318	7,96	137,95	8,70	0,9954
	La(III)	298	7,02	77,35	7,87	0,9933
		308	7,06	79,53	7,91	0,9931
		318	7,11	82,10	7,96	0,9932
celuloză-TBAH2P	Eu(III)	298	8,15	172,19	8,76	0,9975
		308	8,20	177,88	8,81	0,9975
		318	8,22	183,84	8,80	0,9974
	Nd(III)	298	6,90	105,34	7,41	0,9976
		308	6,95	107,80	7,46	0,9974
		318	7,00	110,15	7,52	0,9973
	La(III)	298	6,87	86,81	7,53	0,9955
		308	6,92	88,76	7,57	0,9958
		318	6,96	90,48	7,62	0,9957

Analizând rezultatele prezentate în tabelul anterior se poate observa că valoarea coeficientului de corelare, R^2 , este foarte apropiată de 1, ceea ce semnifică faptul că modelul cinetic de pseudo-ordin 2 descrie foarte bine cinetica procesului de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin ultrasonare. Valorile capacităților de adsorbție ale materialelor utilizate în timpul determinărilor experimentale, calculate pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 2 sunt în deplină concordanță cu valorile

capacităților de adsorbție obținute experimental. Acest lucru evidențiază încă odată faptul că cinetica procesului de adsorbție a REES pe materialele studiate este descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin 2, model care se bazează pe ipoteza că etapa determinantă de viteză poate fi un proces de adsorbție chimică, ceea ce implică un schimb de electroni între suprafața adsorbantă și speciile adsorbite.

Și în acest caz a fost evaluată valoarea energiei de activare pentru procesele de adsorbție ale Eu(III), Nd(III) și respectiv La(III) pe celuloză-Na- β -gli-P, celuloză-TEABr, celuloză-tiouree și celuloză-TBAH₂P prin metoda ultrasonării. Practic acest lucru a fost posibil prin utilizarea ecuației Arrhenius și respectiv a constantei de viteză calculată pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 2. În vederea obținerii valorilor energiei de activare E_a au fost reprezentate grafic dependențele liniare dintre $\ln k_2$ și $1/T$ prezentate în Figurile 5.212-5.215.

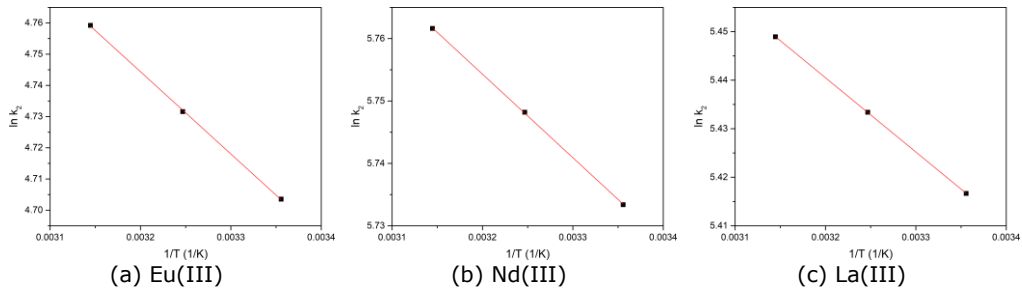


Figura 5.212 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P

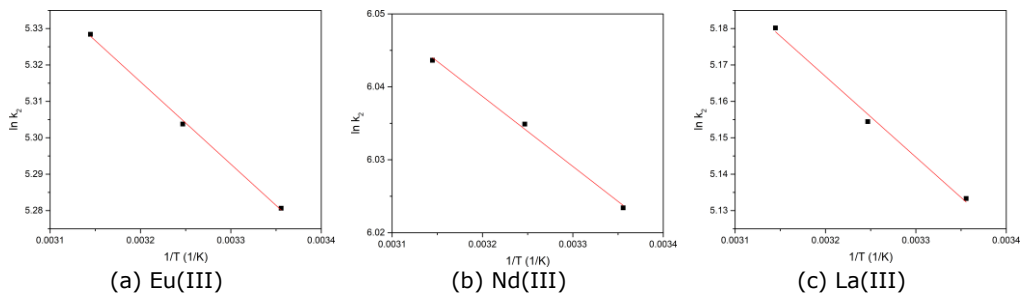


Figura 5.213 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr

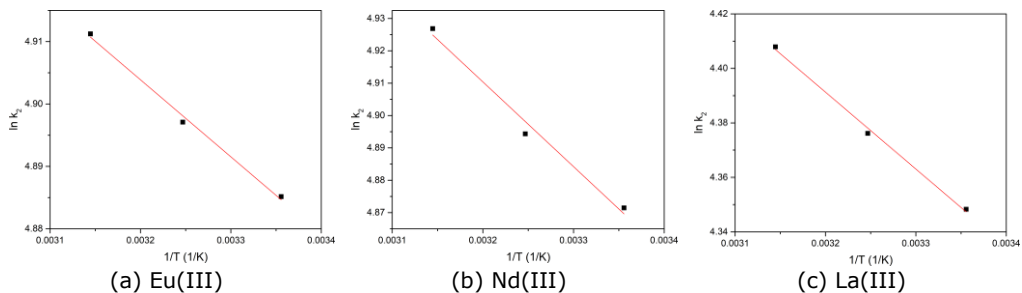


Figura 5.214 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree

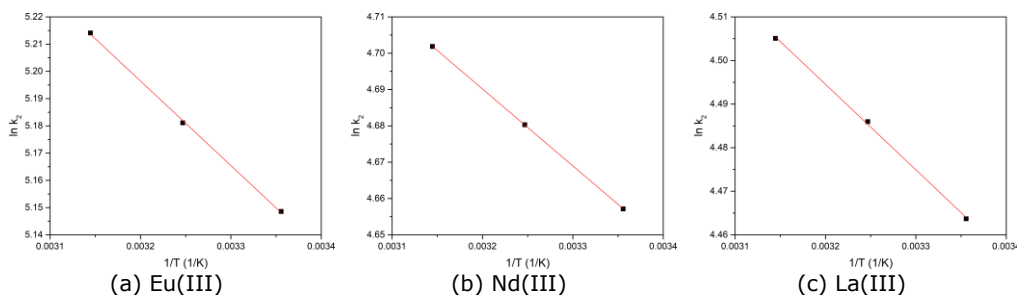


Figura 5.215 Reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius pentru adsorbția (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TBAH2P

Din aceste reprezentări grafice au fost determinate valorile energiilor de activare pentru procesele de adsorbție studiate, valori prezentate în Tabelul 5.73.

Tabelul 5.73 Valorile energiei de activare pentru procesul de adsorbție a REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda ultrasonării

Materialul	Ionul metalic	Energia de activare, E_a (kJ/mol)	R^2
Celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)	2,19	0,9998
	Nd(III)	1,11	0,9999
	La(III)	1,27	1,0000
Celuloză-TEABr	Eu(III)	1,88	0,9986
	Nd(III)	0,79	0,9965
	La(III)	1,84	0,9943
Celuloză-tiouree	Eu(III)	1,02	0,9954
	Nd(III)	2,17	0,9859
	La(III)	2,34	0,9968
Celuloză-TBAH2P	Eu(III)	2,57	0,9995
	Nd(III)	1,76	1,000
	La(III)	1,63	0,9994

Analizând datele prezentate în Tabelul 5.73 se poate constata că valorile energiilor de activare asociate proceselor de adsorbție studiate sunt sub valoarea de 8 kJ/mol, ceea ce sugerează faptul că procesul de adsorbție este un proces fizic [152, 207].

- Studii termodinamice

Pentru a stabili dacă adsorbția REEs pe suprafața celulozei funcționalizate prin metoda ultrasonării se desfășoară spontan, a fost calculată valoarea energiei libere Gibbs, utilizând ecuația van't Hoff. Astfel pe baza ecuației drepte obținută prin reprezentarea grafică a dependenței $\ln k_d$ funcție de $1/T$ (Figurile 5.216-5.219) sunt evaluate valorile variației entropiei (ΔS^0) și respectiv valorile variației entalpiei (ΔH^0). Plecând de la aceste valori, pe baza ecuației van't Hoff au fost evaluate valorile energiei libere Gibbs (ΔG^0) pentru procesele de adsorbție studiate.

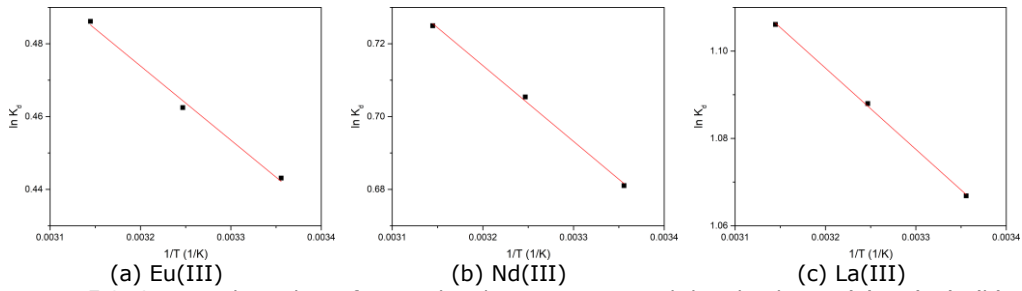


Figura 5.216 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P

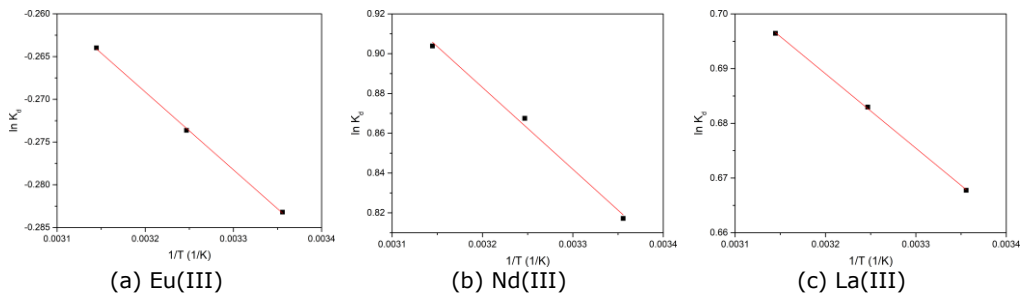


Figura 5.217 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr

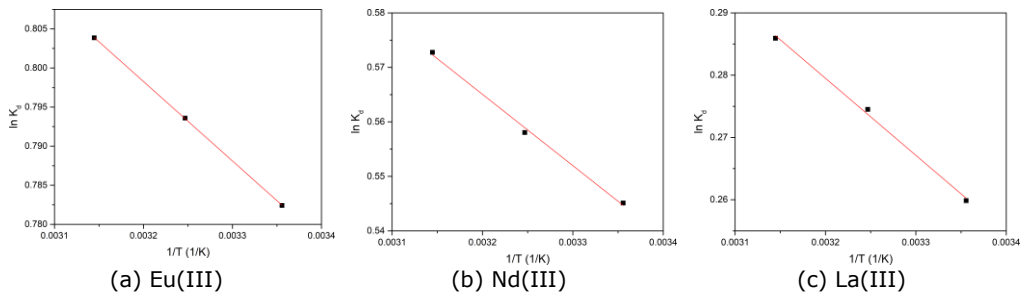


Figura 5.218 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree

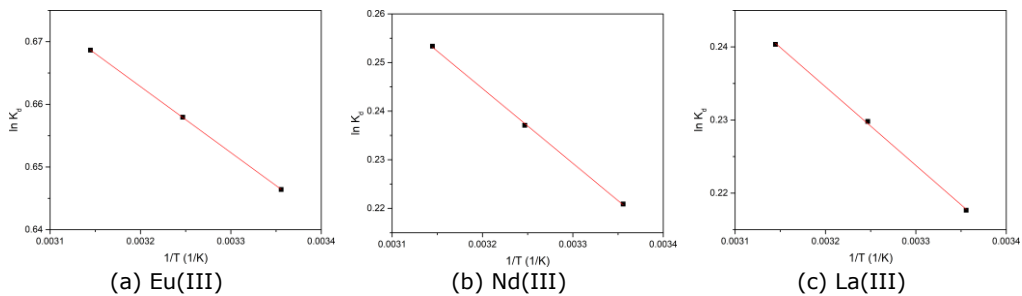


Figura 5.219 Dependența $\ln K_d$ funcție de $1/T$ pentru procesul de adsorbție a (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TBAH2P

În Tabelul 5.74 sunt prezentați parametrii termodinamici calculați pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda ultrasonării.

Tabelul 5.74 Parametrii termodinamici pentru adsorbția REEs pe celuloză funcționalizată prin metoda ultrasonării

Materialul	Ion metalic	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol·K)	ΔG^0 (kJ/mol)			R^2
				298K	308K	318K	
Celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)	1,69	9,35	-1,09	-1,18	-1,28	0,9941
	Nd(III)	1,73	11,47	-1,68	-1,80	-1,91	0,9980
	La(III)	1,54	14,06	-2,64	-2,78	-2,92	0,9994
Celuloză-TEABr	Eu(III)	1,00	1,49	-2,69	-2,81	-2,9	0,9995
	Nd(III)	3,44	18,28	-2,00	-2,18	-2,36	0,9946
	La(III)	1,13	9,34	-1,65	-1,74	-1,84	0,9997
Celuloză-tiouree	Eu(III)	0,84	9,34	-1,93	-2,03	-2,12	1,0000
	Nd(III)	1,08	8,18	-1,34	-1,43	-1,51	0,9969
	La(III)	1,02	5,61	-0,64	-0,70	-0,75	0,9972
Celuloză-TBAH2P	Eu(III)	0,87	8,31	-1,60	-1,68	-1,76	1,0000
	Nd(III)	1,27	0,73	-0,54	-0,60	-0,66	0,9996
	La(III)	0,89	4,81	-0,53	-0,58	-0,63	0,9995

Din datele prezentate în Tabelul 5.74 se poate observa că valorile energiei libere Gibbs pentru procesele de adsorbție studiate au valori negative, ceea ce sugerează faptul că procesele de adsorbție ale Eu(III), Nd(III) și respectiv La(III) pe celuloza funcționalizată prin ultrasonare sunt procese care se desfășoară spontan. De asemenea, se poate observa că valorile energiei libere Gibbs sunt foarte apropiate pentru toate cele trei temperaturi de lucru, ceea ce sugerează faptul că procesele de adsorbție studiate pot fi conduse la temperaturi cât mai scăzute, ceea ce este avantajos din punct de vedere economic.

Valorile pozitive ale entalpiei confirmă natura endotermă a proceselor de adsorbție, fapt susținut și de ușoara creștere a capacității de adsorbție la echilibru, cât și a constantei de viteză k_2 determinată pe baza modelului de pseudo-ordin 2 simultan cu creșterea temperaturii.

Valorile pozitive ale entropiei (ΔS^0) sugerează faptul că procesele de adsorbție au ca efect o creștere a gradului de dezordine la interfața lichid/solid.

c) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție

Izotermele de adsorbție a REEs sunt foarte importante pentru analiza procesului de adsorbție. În acest sens s-a studiat influența concentrației inițiale a REEs asupra capacității de adsorbție a celulozei funcționalizate cu cei patru extractanți. Datele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 5.75.

Tabelul 5.75 Dependența capacității de adsorbție de concentrația inițială a soluțiilor de REEs

Materialul	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	$q_{m,exp}$ (mg/g)
celuloză-Na- β -gli-P	Eu(III)		
	10	4,74	1,31
	50	20	7,46
	100	43	14,14
	150	77	18,12
	200	115	21,06
	250	163	21,66
	300	211	22,12
	Nd(III)		
	10	3,74	1,56
	50	5,87	10,94
	100	11,37	22,02
	150	18,26	32,60
	200	36,68	40,54
	250	65,78	45,64
	300	115,17	45,97
	350	163,64	46,26
	La(III)		
	10	2,47	1,87
	50	12,84	9,20
100	36,37	15,81	
150	70,12	19,81	
200	118,78	20,20	
250	167,45	20,51	
celuloză-TEABr	Eu(III)		
	10	2,34	1,90
	50	12,78	9,26
	100	35,36	16,01
	150	69,78	19,89
	200	117,26	20,58
	250	166,26	20,81
	Nd(III)		
	10	1,45	2,12
	50	5,58	11,06
	100	9,38	22,51
	150	14,73	33,51
	200	23,27	44,05
	250	38,76	52,54
	300	83,56	53,68
	350	131,36	54,33
	La(III)		
	10	1,83	2,028
	50	17,28	8,15
	100	42,37	14,33
150	76,45	18,31	
200	123,76	18,96	

	250	172,39	19,28
celuloză-tiouree	Eu(III)		
	10	4,53	1,36
	50	15,26	8,65
	100	39,33	15,12
	150	70,67	19,71
	200	118,37	20,30
	250	165,84	20,95
	Nd(III)		
	10	4,56	1,35
	50	18,44	7,85
	100	41,83	14,45
	150	73,35	19,02
	200	110,78	22,17
	250	157,96	22,89
	300	205,34	23,47
	La(III)		
	10	6,67	0,82
	30	12,78	4,27
	50	21,33	7,14
	80	40,45	9,84
100	56,45	10,82	
150	104,33	11,37	
200	153,67	11,50	
celuloză-TBAH2P	Eu(III)		
	10	2,47	1,87
	50	17,73	8,02
	100	40,35	14,82
	150	71,78	19,47
	200	110,46	22,20
	250	158,38	22,83
	300	206,56	23,24
	Nd(III)		
	10	4,43	1,38
	50	22,54	6,81
	100	49,56	12,55
	150	82,23	16,84
	200	119,45	20,03
	250	166,87	20,67
	300	215,55	20,98
	La(III)		
	10	5,67	1,07
	50	22,67	6,79
	100	48,78	12,75
150	86,45	15,80	
200	136,38	15,85	
250	185,67	15,98	

Din analiza datelor experimentale prezentate în tabelul anterior se poate observa că simultan cu creșterea concentrației inițiale a soluției de electrolit se produce o creștere a capacității de adsorbție a materialelor adsorbante folosite până la atingerea unei capacități maxime de adsorbție atinse atunci când concentrația soluțiilor inițiale depășește valoarea de 100 mg/L. Capacitatea maximă de adsorbție a fost obținută în cazul adsorbției Nd(III) pe celuloza-TEABr, aceasta având o valoare de 54 mg/g. De asemenea, o capacitate mare de adsorbție s-a înregistrat tot pentru adsorbția Nd(III) pe celuloza-Na- β -gli-P, când a fost obținută o valoare de 46 mg/g. Cele mai mici capacități de adsorbție au fost observate în cazul adsorbției La(III) pe celuloza-tiouree, când au fost obținute valori de 11,50 mg/g și respectiv pentru adsorbția pe celuloza-TBAH₂P, având o valoare a capacității de adsorbție de 15,98 mg/g. În cazul celorlalte metale studiate, capacitățile de adsorbție obținute pe celuloza funcționalizată prin ultrasonare au avut valori similare localizate în intervalul 19 – 23 mg/g.

Datele experimentale astfel obținute au fost modelate, utilizând izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips. Pentru trasarea celor trei izoterme de adsorbție și anume: Langmuir, Freundlich și Sips, s-a reprezentat grafic q_e funcție de C_e . Astfel, în Figurile 5.220-5.223 sunt prezentate izotermele de adsorbție obținute în cazul proceselor de adsorbție a Eu(III), Nd(III) și La(III) pe celuloza funcționalizată cu extractanții Na- β -gli-P, TEABr, tiouree și TBAH₂P prin metoda ultrasonării. Plecând de la aceste izoterme au fost evaluați parametri izotermelor de adsorbție, parametrii prezentați în Tabelul 5.76.

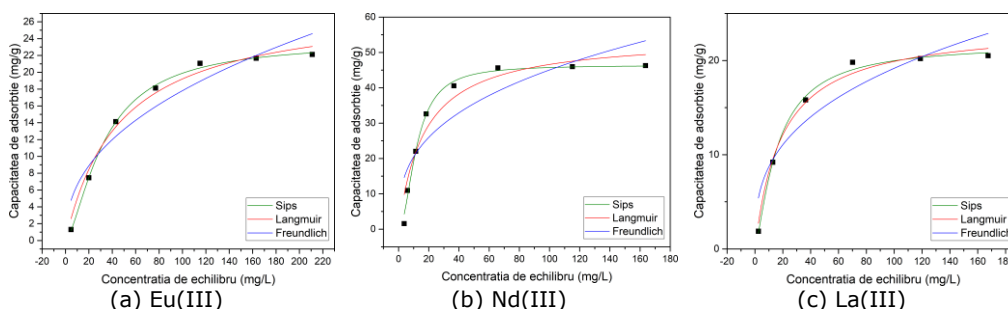


Figura 5.220 Izotermele Langmuir, Freundlich și Sips a adsorbției (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-Na- β -gli-P

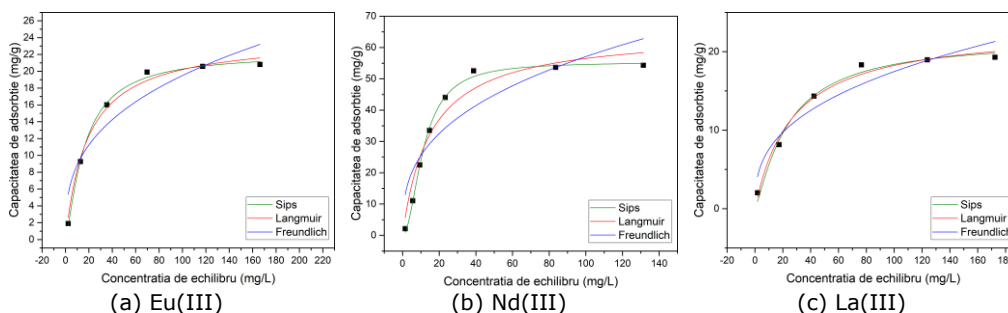
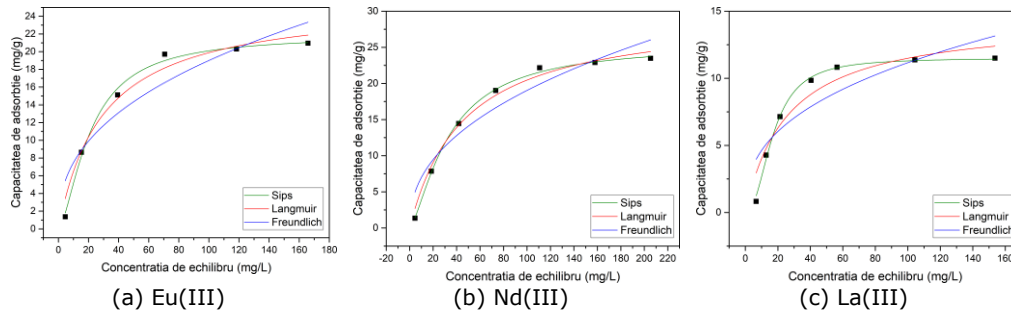
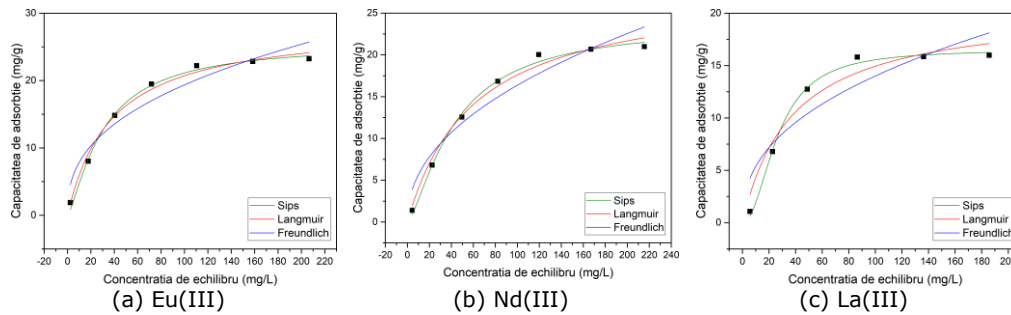


Figura 5.221 Izotermele Langmuir, Freundlich și Sips a adsorbției (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TEABr



(a) Eu(III) (b) Nd(III) (c) La(III)
 Figura 5.222 Izotermele Langmuir, Freundlich și Sips a adsorbției (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-tiouree



(a) Eu(III) (b) Nd(III) (c) La(III)
 Figura 5.223 Izotermele Langmuir, Freundlich și Sips a adsorbției (a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) pe materialul celuloză-TBAH2P

Tabelul 5.76 Parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția REEs pe celuloza funcționalizată prin metoda ultrasonării

Izoterma Langmuir					
Materialul	Ion metalic	$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
Celuloză-Na-β-gli-P	Eu(III)	22,12	0,0215	28,16	0,9833
	Nd(III)	46,27	0,0587	54,55	0,9309
	La(III)	20,51	0,0523	23,71	0,9873
Celuloză-TEABr	Eu(III)	20,81	0,0527	24,04	0,9896
	Nd(III)	54,33	0,0658	65,09	0,9461
	La(III)	19,29	0,0371	23,16	0,9842
Celuloză-tiouree	Eu(III)	25,79	0,0337	20,96	0,9687
	Nd(III)	23,48	0,0218	29,87	0,9866
	La(III)	11,50	0,0383	14,50	0,9064
Celuloză-TBAH2P	Eu(III)	28,55	0,0264	23,24	0,9898
	Nd(III)	20,99	0,0165	28,23	0,9857
	La(III)	15,99	0,0264	20,59	0,9453

Izoterma Freundlich					
Materialul	Ion metalic	K_F (L/mg)	$1/n_F$	R^2	
Celuloză- Na-β-gli-P	Eu(III)	2,44	0,432	0,8979	
	Nd(III)	9,31	0,342	0,7611	
	La(III)	3,97	0,342	0,8637	
Celuloză- TEABr	Eu(III)	4,03	0,342	0,8695	
	Nd(III)	11,40	0,350	0,7849	
	La(III)	3,27	0,364	0,9095	
Celuloză- tiouree	Eu(III)	2,94	0,405	0,8513	
	Nd(III)	2,57	0,435	0,9054	
	La(III)	1,92	0,383	0,7460	
Celuloză- TBAH2P	Eu(III)	3,18	0,392	0,9170	
	Nd(III)	1,95	0,462	0,9213	
	La(III)	2,06	0,416	0,8180	
Izoterma Sips					
Materialul	Ion metalic	K_S	q_s (mg/g)	$1/n_S$	R^2
Celuloză- Na-β-gli-P	Eu(III)	0,00511	23,71	1,50	0,9981
	Nd(III)	0,00751	46,42	1,97	0,9915
	La(III)	0,0255	21,79	1,32	0,9946
Celuloză- TEABr	Eu(III)	0,0265	22,17	1,30	0,9964
	Nd(III)	0,00855	55,40	1,95	0,9969
	La(III)	0,0213	21,62	1,21	0,9817
Celuloză- tiouree	Eu(III)	0,00839	21,87	1,57	0,9919
	Nd(III)	0,00694	25,56	1,41	0,9979
	La(III)	0,00171	11,51	2,25	0,9950
Celuloză- TBAH2P	Eu(III)	0,0108	25,59	1,32	0,9936
	Nd(III)	0,00489	23,73	1,41	0,9937
	La(III)	0,00110	16,54	2,08	0,9942

Din datele prezentate în Tabelul 5.76 se poate observa că factorul de eterogenitate $1/n_f$ sunt cuprinse între 0,34 și 0,46, prezentând astfel o abatere importantă de la valoarea unitară, ceea ce sugerează faptul că suprafața materialului cu proprietăți adsorbante utilizată în determinările experimentale prezintă o eterogenitate ridicată.

De asemenea, se poate observa că în cazul izotermei Freundlich, indiferent de natura extractantului utilizat pentru funcționalizare, a fost obținut cel mai mic coeficient de corelare, R^2 , ceea ce echivalează cu faptul că acest model nu descrie cu suficientă acuratețe procesele de adsorbție studiate. Valorile coeficientului de corelare cele mai apropiate de valoarea unitară au fost obținute pentru izoterma Sips, ceea ce sugerează faptul că procesele de adsorbție studiate sunt cel mai bine descrise de izoterma Sips. Cel mai mare coeficient de corelare s-a obținut pentru adsorbția Eu(III) pe celuloza-Na-β-gli-P ($R^2=0,9981$), iar cel mai mic pentru adsorbția La(III) pe celuloza-TEABr ($R^2=0,9817$). Toți ceilalți coeficienți de corelare sunt mai mari de $R^2 > 0,9900$ fapt care confirmă potrivirea modelului izotermei Sips pe datele experimentale obținute.

Coeficienții de corelare obținuți pentru izoterma Langmuir sunt mai mici decât cei obținuți în cazul izotermei Sips însă mai mari decât 0,9000. Cele mai mari valori au fost obținute pentru adsorbția Eu(III) pe celuloza -TEABr ($R^2=0,9896$) și respectiv pe celuloza -TBAH2P ($R^2=0,9898$). Datorită acestui fapt se poate spune că și izoterma Langmuir descrie cu suficientă acuratețe procesele de adsorbție studiate pe celuloza funcționalizată prin ultrasonare.

5.4.3. Adsorbția în regim dinamic a REEs pe celuloza funcționalizată

Studiile în regim dinamic, pe coloană, urmărindu-se înălțimea stratului de material cu proprietăți adsorbante și numărul de cicluri de sorbție-desorbție au fost efectuate pentru procesele de adsorbție a La(III) pe materialul celuloza -TBAH₂P prin metoda uscată.

S-a studiat efectul înălțimii stratului de material adsorbant folosit asupra capacității de adsorbție a La(III). De asemenea, s-a stabilit și numărul maxim de cicluri de sorbție-desorbție posibile pentru același material.

Pentru a stabili eficiența procesului de recuperare a La(III) s-a urmărit dependența concentrației reziduale a La(III).

Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul 5.77 și Figura 5.224.

Tabelul 5.77 Dependența concentrației reziduale a La(III) din soluția apoasă și a capacității de adsorbție a materialului celuloză-TBAH₂P de înălțimea stratului și secvența de volum prelevată

Proba	Volum (mL)	Concentrația reziduală (mg/L)	Capacitatea de adsorbție (mg/g)	Volum (mL)	Concentrația reziduală (mg/L)	Capacitatea de adsorbție (mg/g)	Volum (mL)	Concentrația reziduală (mg/L)	Capacitatea de adsorbție (mg/g)
H=4,4 cm			H=2,4 cm			H=1 cm			
1	50	0	0.50	50	0	0.83	50	0	2.50
2	100	0	1.00	100	0	1.67	100	0	5.00
3	150	0	1.50	150	0	2.50	150	0	7.50
4	200	0	2.00	200	0	3.33	200	0	10.00
5	250	0	2.50	250	0	4.17	250	0	12.50
6	300	0	3.00	300	0	5.00	300	0	15.00
7	350	0	3.50	350	0	5.83	350	0	17.50
8	400	0	4.00	400	0	6.67	400	0	20.00
9	450	0	4.50	450	0	7.50	450	0	22.50
10	500	0	5.00	500	0	8.33	500	0	25.00
11	550	0	5.50	550	0	9.17	550	0	27.50
12	600	0	6.00	600	0	10.00	600	25.4	14.76
13	650	0	6.50	650	0	10.83	650	41.2	5.72
14	700	0	7.00	700	0	11.67	700	50	0
15	750	0	7.50	750	0	12.50			
16	800	0	8.00	800	0	13.33			
17	850	0	8.50	850	0	14.17			
18	900	0	9.00	900	0	15.00			
19	950	0	9.50	950	0	15.83			
20	1000	0	10.00	1000	0	16.67			
21	1050	0	10.50	1050	0	17.50			
22	1100	0	11.00	1100	0	18.33			
23	1150	0	11.50	1150	0	19.17			
24	1200	0	12.00	1200	0	20.00			
25	1250	0	12.50	1250	0	20.83			
26	1300	0	13.00	1300	0	21.67			

27	1350	0	13.50	1350	0	22.50			
28	1400	0	14.00	1400	0	23.33			
29	1450	0	14.50	1450	0	24.17			
30	1500	0	15.00	1500	0	25.00			
31	1550	0	15.50	1550	1.98	24.81			
32	1600	0	16.00	1600	5.78	23.58			
33	1650	0	16.50	1650	9.4	22.33			
34	1700	0	17.00	1700	15.9	19.32			
35	1750	0	17.50	1750	20.5	17.21			
36	1800	0	18.00	1800	25.4	14.76			
37	1850	0	18.50	1850	31.4	11.47			
38	1900	0	19.00	1900	39.6	6.59			
39	1950	0	19.50	1950	46.4	2.34			
40	2000	0	20.00	2000	50	0			
41	2050	0	20.50						
42	2100	0	21.00						
43	2150	0	21.50						
44	2200	0	22.00						
45	2250	0	22.50						
46	2300	0	23.00						
47	2350	0	23.50						
48	2400	0	24.00						
49	2450	0	24.50						
50	2500	0	25.00						
51	2550	3.3	23.82						
52	2600	5.7	23.04						
53	2650	11.2	20.56						
54	2700	17.5	17.55						
55	2750	21.4	15.73						
56	2800	27.7	12.49						
57	2850	35.6	8.21						
58	2900	38.3	6.79						
59	2950	41.2	5.19						
60	3000	50	0						

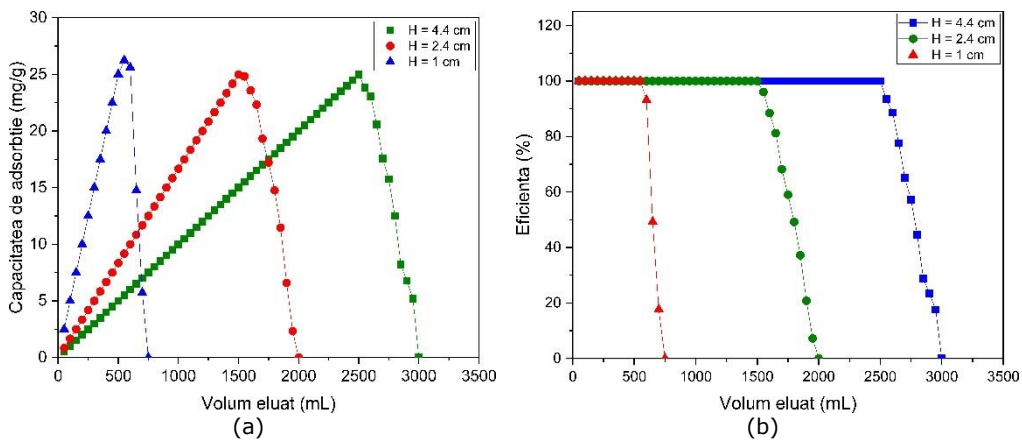


Figura 5.224 Dependența (a) capacității de adsorbție și (b) a eficienței materialului celuloză-TBAH2P de înălțimea stratului de material și de volumul eluat

Din datele experimentale prezentate se observă că odată cu creșterea înălțimii stratului de material cu proprietăți adsorbante, crește și timpul necesar procesului de adsorbție a La(III) până în momentul străpunerii coloanei.

Astfel, se observă că în coloana cu stratul de material cu înălțimea de 4,4 cm, volumul de soluție de La(III) trecut este de 3000 mL, străpungerea acesteia, având loc după trecerea a 2500 mL soluție, capacitatea maximă de adsorbție fiind 25 mg La(III)/g. În cazul coloanei în care înălțimea stratului de material este 2,4 cm, volumul de soluție trecut este de 2000 mL, străpungerea având loc după 1500 mL, când obținem o capacitate maximă de adsorbție de 25 mg La(III)/g, iar în cazul coloanei în care înălțimea stratului de material cu proprietăți adsorbante este 1 cm, volumul de soluție de La(III) trecut este 700 mL, străpungerea având loc după 550 mL, când se obține o capacitate maximă de adsorbție de 27,50 mg La(III)/g. Eficiența coloanei indiferent de înălțimea stratului de material este de 100% până la străpunere. După ce coloana a fost străpunsă eficiența scade până la 0%.

Utilizarea materialului cu proprietăți adsorbante în procesele de adsorbție depinde nu doar de capacitatea lui de adsorbție ci și de capacitatea lui de a se putea regenera și apoi reutiliza. Pentru a putea fi reutilizat un material adsorbant, este necesar să poată fi ușor desorbit metalul de pe suprafața acestuia și evident în cantitate suficient de mare, încât să fie rentabilă reutilizarea lui. În acest sens, s-a urmărit și posibilitatea reutilizării materialului celuloză-TBAH2P, după desorbția La(III), stabilindu-se numărul de cicluri de sorbție-desorbție. Rezultatele sunt prezentate în Figura 5.225.

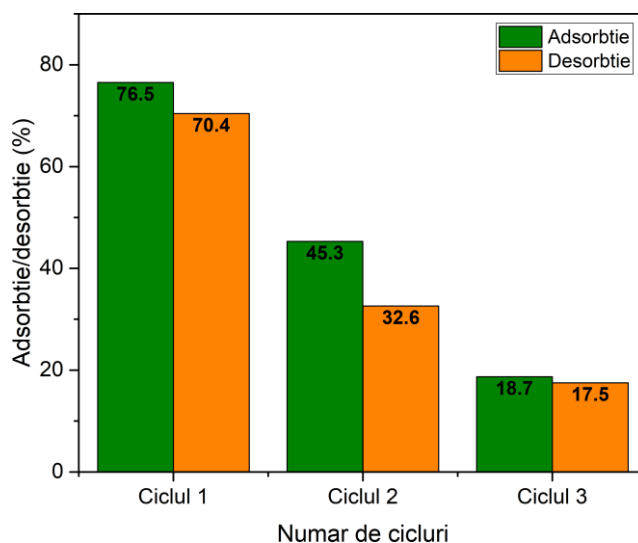


Figura 5.225 Stabilirea numărului de cicluri adsorbție – desorbție

În urma studiilor efectuate s-au constatat următoarele:

- odată cu creșterea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție, volumul de soluție de La(III) trecut peste materialul cu proprietăți adsorbante a scăzut.
- pentru fiecare ciclu de adsorbție, s-a observat că odată cu creșterea secvenței de volum de soluție de La(III) adăugată scade concentrația reziduală a La(III), până în momentul străpunerii coloanei, când este necesară desorbția.

- pentru fiecare ciclu de desorbție realizat, s-a observat că odată cu creșterea secvenței de volum de HCl 10 mg/L adăugat, crește concentrația de La(III) desorbită de pe material, conform Figurii 5.225.

Numărul de clicuri de sorbție –desorbție al celulozei – TBAH2P este 6.

5.4.4. Concluzii

Pentru a urmări eficiența cu care pot fi recuperate REEs, și anume La(III), Eu(III) și Nd(III) prin adsorbție din soluții apoase, s-au efectuat studii pe materialele obținute prin modificarea chimică a celulozei prin diferite metode de funcționalizare.

Scopul acestor studii a fost, în primul rând, de a urmări comportamentul unui biopolimer ca suport, pentru obținerea unor materiale adsorbante cu proprietăți superioare prin funcționalizare cu diferiți extractanți, în a căror structură sunt prezente grupările pendante de N, P și S. Astfel că, în timpul determinărilor experimentale au fost produse materiale adsorbante noi prin funcționalizarea celulozei cu patru extractanți și anume: Na-β-gli-P, tioureea, TEABr și TBAH2P. Funcționalizarea s-a realizat prin cele trei metode prezentate și anume: metoda uscată, metoda evaporării solventului sub vid și metoda ultrasonării.

Cel mai important parametru, a cărui influență a fost stabilită în primul rând, a fost pH-ul. Astfel, s-a constatat că studiile de adsorbție pot fi efectuate la valori ale **pH < 6**, datorită faptului că peste această valoare REEs studiate precipită sub formă de hidroxizi.

Întrucât raportul solid:lichid este un alt parametru important în procesele de adsorbție, și întrucât acesta poate să difere de la un material solid la altul, dar să depindă și de metodele prin care sunt funcționalizate, studiile au continuat prin stabilirea acestui raport pentru fiecare material obținut prin funcționalizarea celulozei prin cele trei metode. Din datele obținute s-a stabilit că odată cu creșterea cantității de material solid crește capacitatea de adsorbție a materialului, indiferent de metoda de funcționalizare prin care materialul adsorbant a fost obținut, indiferent de natura extractantului și indiferent de ionul metalic studiat, dar nu semnificativ. Astfel că, studiile nu s-au efectuat la cel mai mic raport studiat și anume 0,05:25 și nici la cel mai mare raport solid:lichid și anume 0,2:25, ci la **raportul solid:lichid=0,1:25**.

Studiile cinetice, termodinamice și de echilibru au fost efectuate apoi pentru a stabili mecanismul de adsorbție REEs pe cele 12 materiale obținute prin funcționalizare. Pentru aceasta s-a urmărit influența timpului de contact și a temperaturii stabilindu-se parametrii cinetici asociați procesului de adsorbție, cât și influența concentrației inițiale a ionului metalic asupra capacității de adsorbție, stabilindu-se izoterma care descrie cel mai bine procesele de adsorbție studiate.

S-a constatat că odată cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție a materialelor, stabilindu-se că după **30 minute**, se atinge echilibrul. Totodată s-a observat că odată cu creșterea temperaturii crește capacitatea de adsorbție, dar ne semnificativ.

S-a constatat faptul că procesele de adsorbție, pentru toate cazurile studiate respectă cu acuratețe **modelul cinetic de pseudo-ordin 2**, ca urmare a valorii apropiate de 1, a coeficientului de regresie, R^2 .

Pe baza energiei de activare stabilite se poate afirma că **procesele de adsorbție sunt procese fizice, $E_a < 8$ kJ/mol**.

Pe baza studierii celor trei izoterme de adsorbție, Langmuir, Freundlich și Sips, s-a constatat că majoritatea materialelor studiate **respectă cu acuratețe modelul izotermei Sips**, confirmare fiind coeficientul de regresie, $R^2 \sim 1$, cât și valoarea

capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul ($q_{e,calc}$) care este apropiată, ca valoare, de cea stabilită experimental ($q_{e,exp}$).

În Tabelul 5.78 se prezintă o sinteză a capacităților maxime de adsorbție a REEs pentru materialele obținute prin funcționalizarea celulozei cu diferiți extractanți prin metode diferite de funcționalizare.

Tabelul 5.78 Capacitățile maxime de adsorbție a REEs pe materialele obținute prin funcționalizarea celulozei cu diferiți extractanți prin metode diferite de funcționalizare

Material	Capacitatea maximă de adsorbție, mg Me(III)/g			Metoda de funcționalizare
	La(III)	Nd(III)	Eu(III)	
celuloza-Na- β -gli-P	30,4	66,2	43,4	Metoda uscată
celuloza-TEABr	30,2	76,1	29,4	
celuloza-tiouree	22,4	70,3	26,7	
celuloza-TBAH ₂ P	38,65	61,7	58,0	
celuloza-Na- β -gli-P	30,8	67,2	52,0	Metoda evaporării sub vid
celuloza-TEABr	28,1	72,1	31,0	
celuloza-tiouree	22,5	68,3	28,1	
celuloza-TBAH ₂ P	35,5	66,1	57,1	
celuloza-Na- β -gli-P	20,5	45,6	21,1	Metoda ultrasonării
celuloza-TEABr	18,9	53,6	20,6	
celuloza-tiouree	11,3	22,8	20,3	
celuloza-TBAH ₂ P	15,8	20,6	22,2	

Din Tabelul 5.78 se poate trage concluzia că în cazul adsorbției Nd(III) pe materialele produse se obțin capacitățile de adsorbție cele mai mari. De asemenea, se observă că Nd(III) prezintă afinitate mai mare pentru materialul celuloză-TEABr în cazul tuturor metodelor de funcționalizare utilizate. La(III) și Eu(III) prezintă afinitate mai mare pentru materialul celuloză - TBAH₂P, o excepție fiind în cazul metodei ultrasonării când La(III) prezintă capacitate de adsorbție mai mare pe materialul celuloză - Na- β -gli-P.

Se poate observa de asemenea că, în cazul metodei uscate de funcționalizare se obțin cele mai mari capacități de adsorbție a REEs dar din punct de vedere a eficienței procesului de obținere a materialelor, metoda evaporării sub vid a solventului este recomandată datorită timpului scurt necesar pentru obținerea acestora și datorită faptului că se obțin capacități de adsorbție a REEs apropiate de cele obținute prin metoda uscată.

5.5. Optimizarea procesului de adsorbție prin design factorial

Metoda statistică reprezintă o tehnică avansată de design a experimentelor, care ajută cercetătorii să înțeleagă mai bine și să optimizeze variabilele controlabile de proces, având un rol important pentru planificarea, analiza, interpretarea datelor rezultate în urma determinărilor experimentale, ceea ce permite conducerea optimă a proceselor industriale.

Design-ul factorial este una dintre cele mai des întâlnite metode prin intermediul căreia se reușește stabilirea unei funcții obiectiv. În cazul de față funcția obiectiv este stabilirea capacității de adsorbție ca funcție de doi sau mai mulți factori

controlabili, ca de exemplu: pH-ul soluției ionului metalic studiat, timpul de contact, temperatura soluției, cât și concentrația inițială a ionului metalic în soluție. O prezentare sugestivă a modelului de adsorbție studiat este reprezentată în Figura 5.226.

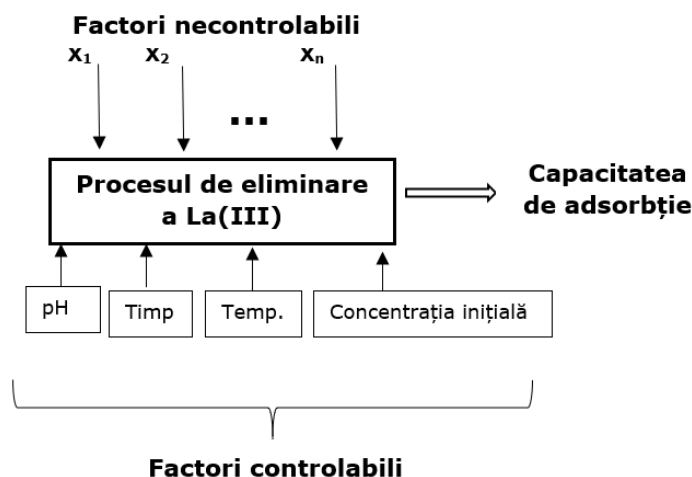


Figura 5.226 Modelul procesului de adsorbție

În cazul în care mai multe variabile influențează procesul de adsorbție, deci implicit și capacitatea de adsorbție a materialului studiat, se indică proiectarea unui experiment utilizând sistemele statistice, astfel încât la finalul acestuia să existe posibilitatea alegerii unor soluții fiabile și eficiente din punct de vedere economic [374, 375, 376].

Metodologia design-ului factorial și suprafața de răspuns permite studierea efectului factorilor variabili de răspuns, și totodată interacțiunile dintre aceștia. Această metodologie este un model de design avansat care ne ajută să înțelegem mai bine procesele și să optimizăm cât mai corect răspunsul.

S-a dorit ca în urma acestor studii de modelare prin design factorial să se realizeze optimizarea procesului de recuperare a La(III) din soluții apoase prin adsorbție pe materialul celuloză-Na- β -gli-P. Scopul a fost acela de a determina parametrii care au o influență semnificativă asupra capacității de adsorbție (q) și de a stabili valorile optime ale factorilor controlabili (pH, timp de contact, concentrație inițială și temperatură) în vederea conducerii procesului de adsorbție cu rezultate dorite. Pentru aceasta, experimentul a fost realizat în două etape și anume: (i) *Etapa 1*, în care, s-au urmărit următoarele obiective: determinarea variabilelor care au o semnificație importantă asupra procesului de adsorbție; determinarea factorilor controlabili pentru a obține un maxim al capacității de adsorbție și (ii) *Etapa 2* care a constat în proiectarea modelelor suprafață de răspuns și care a avut ca obiectiv optimizarea procesului de adsorbție, astfel încât, să se obțină o valoare maximă a capacității de adsorbție. În această etapă au fost stabiliți factorii controlabili importanți, care duc la valoarea maximă a capacității de adsorbție, fiind utilizate modele suprafață de răspuns [315]. Metodologia proiectării suprafața de răspuns este adesea utilizată pentru a îmbunătăți modelele, după care folosirea proiectării factoriale, a fost utilizată pentru a determina factorii importanți care o influențează.

În ambele etape s-a folosit software-ul MINITAB 17.1.0 pentru planificarea factorilor de proiectare și de suprafață.

- Etapa 1. Design-ul factorial

În prima etapă a fost realizat un model de design factorial complet având 4 factori controlabili și anume: pH-ul soluției, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a La(III). Pentru a realiza design-ul factorial s-au efectuat 16 rulări. Rezultatele experimentului au fost analizate utilizând soft-ul de statistică MINITAB, obținându-se astfel, diagrama Pareto, care reprezintă efectul parametrilor de control asupra variabilei de răspuns - capacitatea de adsorbție (Figura 5.227).

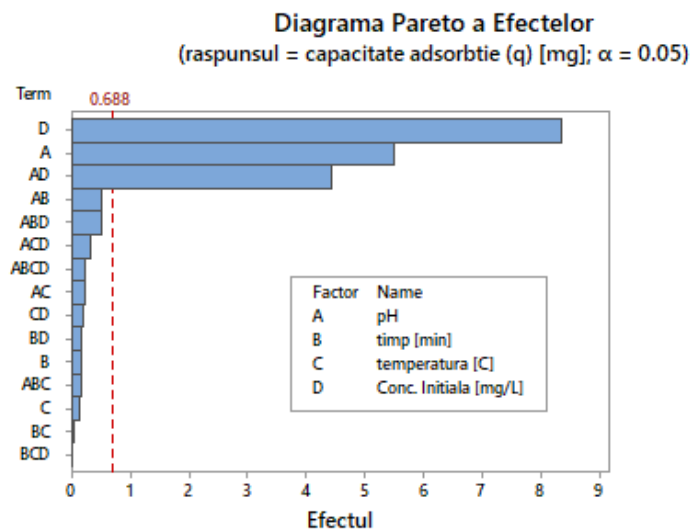


Figura 5.227 Diagrama Pareto-efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție

Din diagrama Pareto rezultă că, pH-ul (A), concentrația inițială (D) precum și interacțiunea AD dintre pH și concentrația inițială au o influență semnificativă asupra capacității de adsorbție (q). Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție sunt prezentate în Figura 5.228.

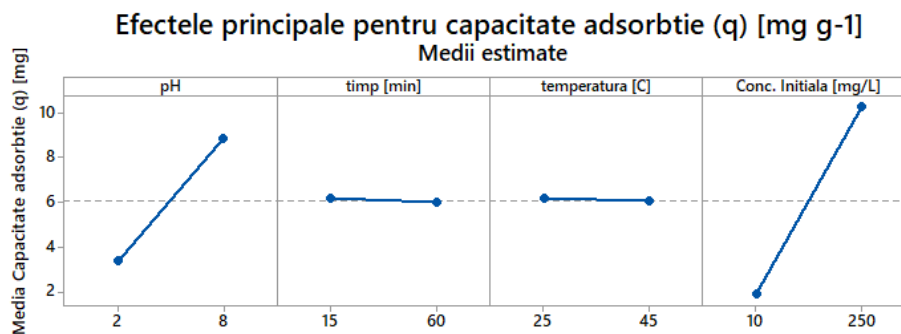


Figura 5.228 Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție

De menționat faptul că, pH-ul și concentrația inițială au o influență puternic pozitivă asupra capacității de adsorbție, pe măsură ce timpul de contact și temperatura nu influențează major capacitatea de adsorbție.

Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) sunt prezentate în Figura 5.229 [315].

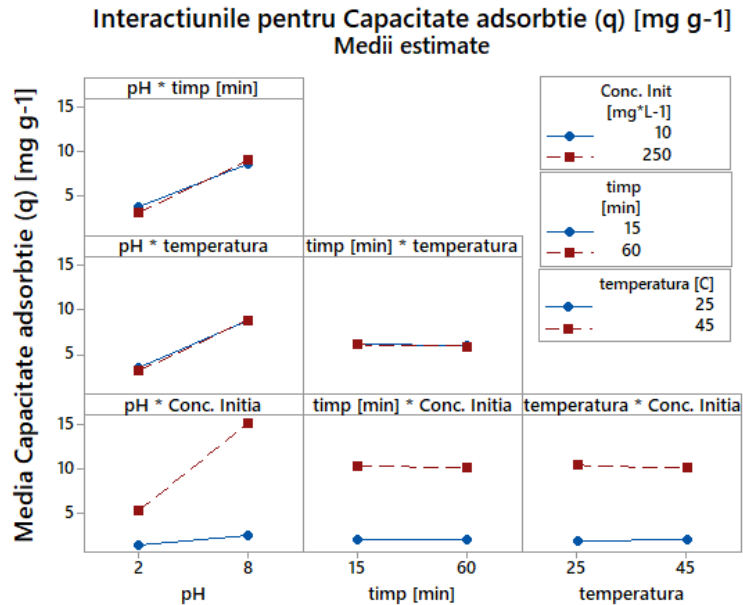


Figura 5.229 Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție)

Interacțiunile apar atunci când dreptele din Figura 5.229 nu sunt paralele. Astfel, o puternică deviație de la paralelism pune în evidență o puternică interacțiune între factorii de control (pH, timp de contact și temperatură) și răspunsul procesului de adsorbție. În Figura 5.229 se poate observa o interacțiune semnificativă între pH și concentrația inițială, interacțiune care este capabilă să schimbe efectul principal al factorilor controlabili.

Este important de știut faptul că aceste interacțiuni pot masca efectele principale ale factorilor de control, de aceea trebuie acordată o atenție deosebită acestora.

În Figura 5.230 sunt exemplificate curbele de contur pentru doi dintre factorii de control (pH și concentrația inițială), deoarece doar aceștia prezintă o influență puternică asupra procesului de adsorbție în cazul în care mărimea de ieșire sau răspunsul este capacitatea de adsorbție.

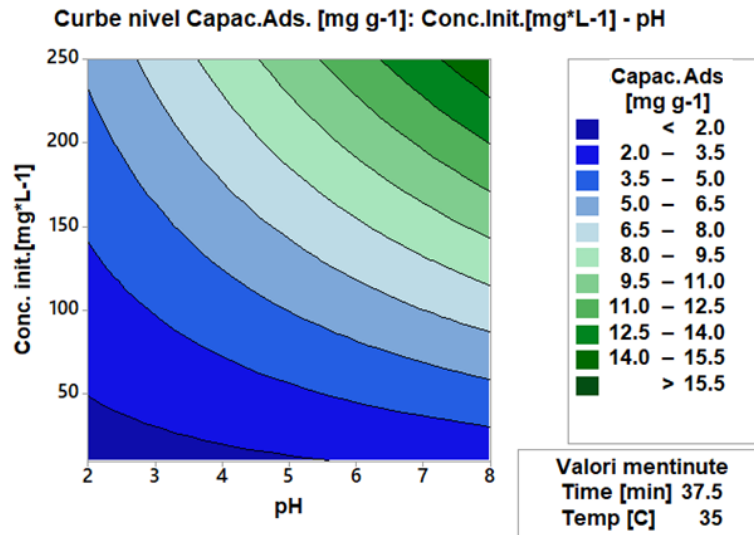


Figura 5.230 Curbele de contur pentru pH și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție

Din curbele de contur se observă că pH-ul și concentrația inițială au o influență nelineară asupra capacității de adsorbție. Pentru a obține valori cât mai ridicate ale capacității de adsorbție este necesar să se aleagă valori cât mai mari pentru pH, acest lucru fiind imposibil de realizat deoarece la valori mari ale pH-ului, are loc precipitarea lantanului ceea ce nu este de dorit. De asemenea, pentru obținerea unor valori mari ale capacității de adsorbție sunt necesare valori mari ale concentrației inițiale.

Soft-ul oferă posibilitatea optimizării globale a procesului chimic, în cazul nostru adsorbția La(III), permițând stabilirea valorilor optime ale factorilor de control (pH, timp de contact, temperatură și concentrație inițială) în scopul maximizării capacității de adsorbție (q) a materialului adsorbant studiat. Rezultatul optimizării globale este prezentat în Figura 5.231 și Tabelul 5.79 [315].

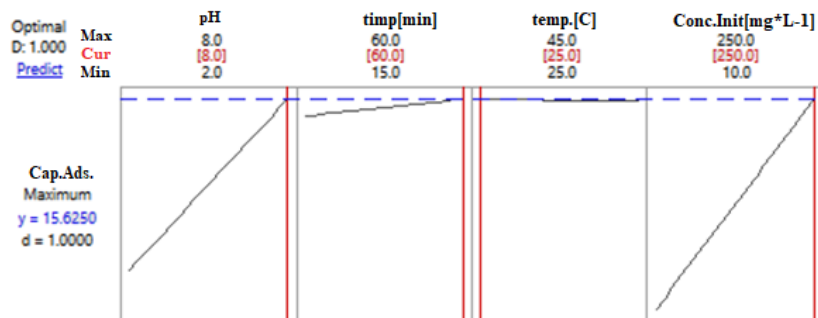


Figura 5.231 Optimizarea globală a procesului de adsorbție a lantanului

Tabelul 5.79 Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a La(III) pentru etapa 1

Parametri	Minim	Ținta
Capacitate de adsorbție (mg/g)	1,23	15,6
Soluția globală		
pH		8
Timp de contact (min)		60
Temperatură (°C)		25
Concentrația inițială (mg/L)		250
Răspunsul prezis		
Capacitate de adsorbție (mg/g)		15,63

Analizând datele prezentate în tabelul anterior se poate constata că maximum capacității de adsorbție s-a obținut pentru valori mari ale pH-ului, concentrației inițiale, ale timpului de contact și pentru valori mici ale temperaturii. Deoarece timpul de contact și temperatura influențează foarte puțin capacitatea de adsorbție, acești doi factori vor fi excluși din proiectarea factorială ulterioară. Pentru a se obține capacități mari de adsorbție este necesară creșterea valorii pH-ului, dar este cunoscut faptul că la valori ale $pH > 6$, La(III) precipită, fapt ce nu este dorit. Din acest motiv în etapa a doua de proiectare a suprafeței răspuns s-a ales valoarea maximă a pH-ului 6.

- Etapa 2. Proiectarea suprafeței răspuns. Optimizarea procesului de adsorbție

În a doua etapă a experimentelor a fost efectuată proiectarea suprafeței de răspuns pentru doi factori controlabili și anume: $pH = [4, 6]$ și concentrația inițială a La(III) = [250, 290] mg/L.

Proiectarea suprafeței răspuns a fost de tip "Central Composite with Face Centered (CCFC)". Pentru a efectua acest model a fost nevoie de 14 rulări.

Analiza variabilelor (ANOVA) rezultate pentru proiectarea CCFC este prezentată în Tabelul 5.80 [315].

Tabelul 5.80 Analiza variabilelor (ANOVA) rezultate pentru proiectarea CCFC

Sursa	Gradul de dezordine df	Suma pătratelor	Media pătratelor	Valoarea F	Valoarea p
Model	5	120,155	24,0310	8,14	0,005
Linear	2	44,377	22,1887	7,52	0,015
pH	1	42,150	42,1498	14,28	0,015
Concentrația inițială (mg/L)	1	2,28	2,2277	0,75	0,410
Pătrate	2	19,049	9,5245	3,23	0,094
pH·pH	1	0,118	0,1177	0,04	0,847
Conc init·Conc. init (mg/L)	1	14,534	14,5344	4,93	0,057
Al 2-lea mod de interacțiune	1	56,728	56,7282	19,22	0,002
pH·Conc init.	1	56,728	56,7282	19,22	0,02

Eroare	8	23,606	2,9508		
Lipsă de potrivire	3	21,662	7,2207	18,57	0,004
Eroare pură	5	1,944	0,3889		
Total	13	143,761			

Analiza variabilelor ANOVA a arătat că pH-ul ($p=0,015$, $p<5\%$) și concentrația inițială (Conc. Init. Conc. Init. are $p=0,057$, $p\approx 5\%$), dar și interacțiunea dintre pH – concentrația inițială ($p=0,02$, $p<5\%$) au o influență importantă asupra capacității de adsorbție.

Efectul principal al factorilor controlați este prezentat în Figura 5.232 [315].

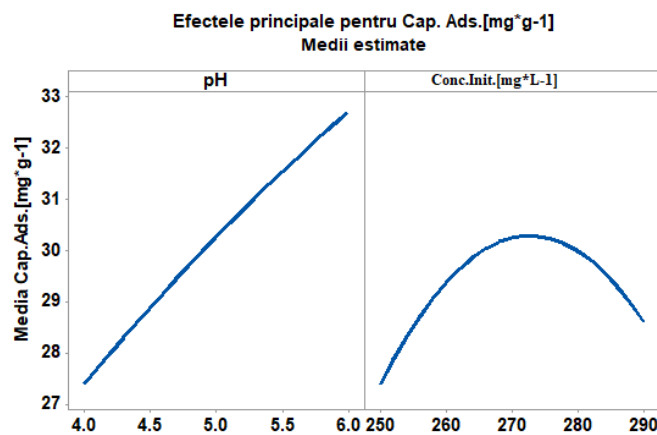


Figura 5.232 Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a lantanului

Se observă că, pH-ul are un efect linear pozitiv în timp ce concentrația inițială are un efect nelinier, oferind o capacitate maximă de adsorbție a La(III) pentru valori ale concentrației inițiale cuprinse între 270 și 275 mg/L. Interacțiunile pentru designul CCFC sunt prezentate în Figura 5.233.

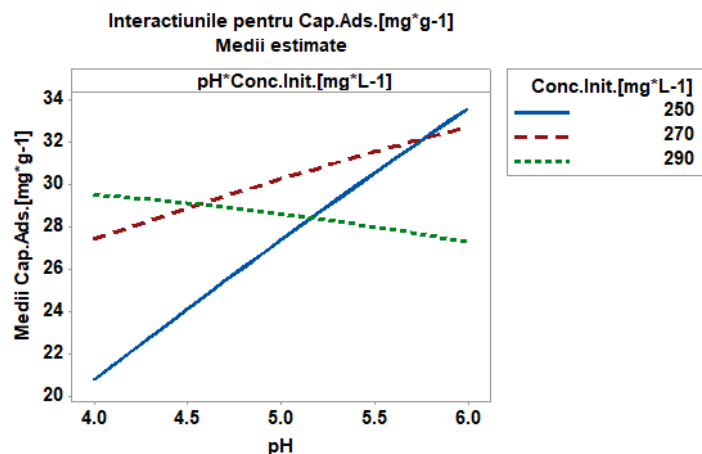


Figura 5.233 Interacțiunile pentru design-ul CCFC

Se poate observa că interacțiunea dintre pH - concentrația inițială are un efect variabil. Pentru valori mai mici ale concentrației inițiale, interacțiunea are un puternic efect pozitiv. Pentru valoarea concentrației inițiale în jurul valorii de 280 mg/L interacțiunea este aproape de zero, iar pentru concentrații inițiale mai mari decât 280 mg/L interacțiunile sunt negative asupra capacității de adsorbție.

În Figura 5.234 sunt exemplificate curbele de contur și de suprafață pentru doi dintre factorii de control (pH și concentrația inițială) în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție.

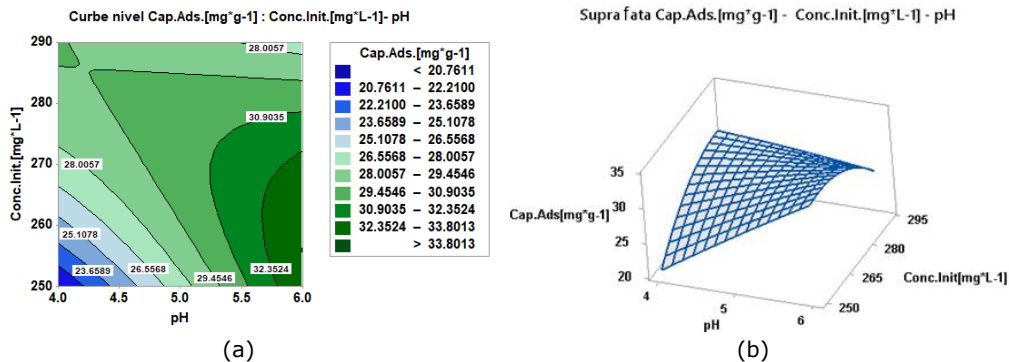


Figura 5.234 Curbele de contur (a) și de suprafață (b) pentru pH și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție

Capacitatea de adsorbție are un comportament neliniar, având un maxim la pH=6 și o concentrație inițială în jurul valorii de 270 mg La(III)/L. Folosind facilitatea de optimizare oferită de soft se pot determina condițiile optime pentru pH și concentrația inițială, în cazul obținerii unei valori maxime a capacității de adsorbție. Această optimizare a răspunsului procesului de adsorbție este prezentată în Tabelul 5.81 și Figura 5.235 [315].

Tabelul 5.81 Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a La(III) pentru etapa 2

Parametri	Minim	Ținta
Capacitate de adsorbție (mg/g)	22,85	34,15
Soluția globală		
pH		6
Concentrația inițială (mg/L)		256
Răspunsul prezis		
Capacitate de adsorbție (mg/g)		33,8

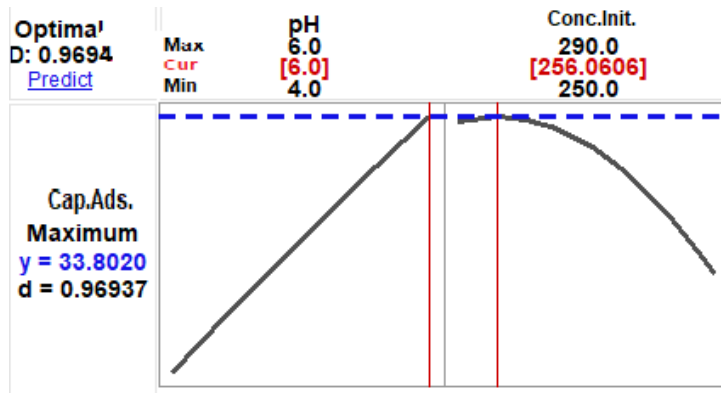


Figura 5.235 Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție pentru etapa 2

Prin optimizarea răspunsului procesului de adsorbție se observă că la valori ale pH-ului egale cu 6 și o concentrație inițială a La(III) de 256 mg/L, capacitatea de adsorbție are valori cuprinse între 30,87 mg/g și 36,73 mg/g, având un interval de siguranță de 95%.

Datorită interacțiunii dintre pH și concentrația inițială, capacitatea maximă de adsorbție a fost verificată efectuându-se 10 rulări cu următoarele valori ale factorilor controlați: temperatură 25°C, timp de contact 60 minute, pH 6 și concentrația inițială de La(III) 256 mg/L. Rezultatele acestor 10 încercări sunt prezentate în Figura 5.236.

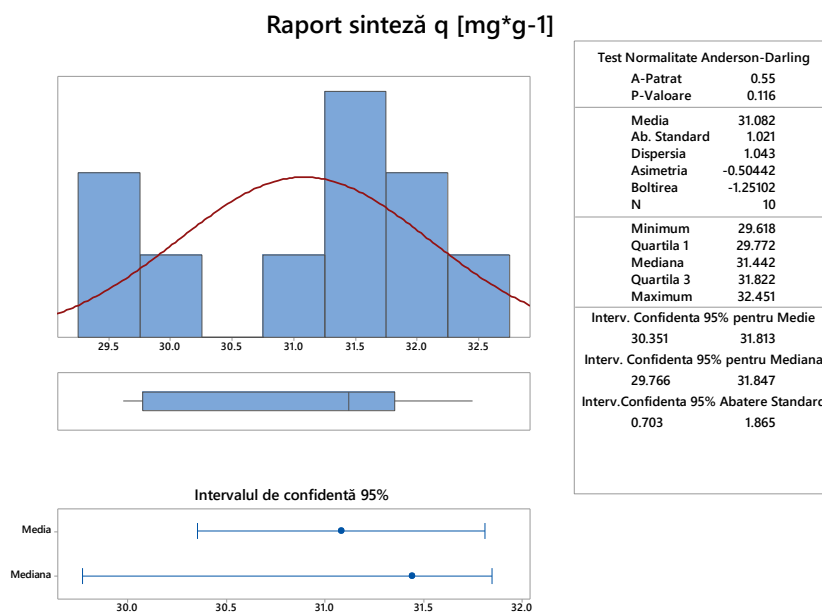


Figura 5.236 Raportul de sinteză al setărilor optime

Distribuția valorilor de adsorbție nu este normală, dar numărul încercărilor este mic. Capacitatea de adsorbție are o medie de 31 cu un interval de încredere de 95% pentru valorile [30,351 și 31,813], care pot fi considerate satisfăcătoare.

5.5.1. Concluzii

Scopul acestor studii de modelare prin design factorial a fost acela de a optimiza procesul de recuperare a La(III) din soluții apoase prin adsorbție pe materialul celuloză-Na-β-gli-P. În acest sens s-au determinat parametrii care au o influență semnificativă asupra capacității de adsorbție (q) și s-au stabilit valorile optime ale factorilor controlabili (pH, timp de contact, concentrație inițială și temperatură) în vederea stabilirii rezultatelor procesului de adsorbție la valorile dorite în timp scurt și cu resurse minime.

Design-ul factorial și proiectarea suprafeței de răspuns a datelor experimentale au demonstrat că procesul de adsorbție a La(III) din soluțiile apoase depinde în măsură foarte mare de pH și concentrația inițială și într-o foarte mică măsură de timpul de contact și temperatură.

Prin optimizarea procesului de adsorbție s-a constatat că la valori ale pH=6 și o concentrație inițială a La(III)= 256 mg/L se obțin valori ale capacității de adsorbție cuprinse între 30,87mg/g și 36,73 mg/g, având un interval de siguranță de 95%.

Datele obținute experimental sunt confirmate de datele obținute prin design-ul factorial. Astfel, valorile optime ale parametrilor care s-au determinat experimental sunt: pH=6, timp de contact 60 minute, temperatura 298K și concentrația inițială a lantanului de 250 mg/L. Capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental a fost de 31,58 mg/L. În același timp valorile optime ale parametrilor care influențează adsorbția La(III) pe celuloza funcționalizată obținute prin design factorial au fost pH=6, timp de contact 60 minute, temperatura 298 K și concentrația inițială a lantanului de 256 mg/L. Valorile capacității de adsorbție prezise cu ajutorul designului factorial au fost cuprinse între 30,87 mg/g și 36,73 mg/g.

6. Concluzii finale. Contribuții originale

Teza de doctorat este structurată în două părți, conținând un număr de 7 capitole și 312 pagini.

Partea I cuprinde un studiu de literatură efectuat pentru a stabili stadiul actual în domeniul sintezei, caracterizării și aplicațiilor unor materiale noi menite să recupereze REEs din soluții apoase.

Necesitatea realizării acestui deziderat se datorează proprietăților chimice, electrice, metalurgice, magnetice, optice și catalitice ale grupului de elemente REEs, grup care prezintă o multitudine de aplicații în sectoare economice importante, în tehnologii de înaltă performanță, cum ar fi baterii, lasere, super-magneți, lămpi fluorescente etc.

Studiul bibliografic prezentat în această parte a fost realizat utilizând un număr de 378 lucrări științifice.

În cea de a doua parte a tezei de doctorat sunt prezentate cercetările originale.

Scopul acestei teze de doctorat a fost acela de a dezvolta materiale noi cu proprietăți adsorbante care pot fi utilizate pentru recuperarea prin adsorbție a REEs din soluții apoase. Pentru a se atinge acest deziderat este necesar ca materialele adsorbante obținute să fie ieftine, sub formă granulară, să prezinte capacitate și selectivitate de adsorbție mare, rezistență fizică mare astfel încât să nu se dezintegreze în apă și să poată fi regenerare sau reutilizate.

Impulsul acestor studii a fost dat de faptul că există multe metode care se aplică pentru separarea, purificarea și preconcentrarea REEs-urilor, dintre care amintesc: adsorbția, extracția, cristalizarea, precipitarea chimică și schimbul ionic. Dintre acestea, adsorbția este recunoscută ca fiind una dintre metodele cele mai promițătoare datorită simplității sale, a eficienței ridicate și disponibilității pe scară largă. Există diverse materiale cu proprietăți adsorbante (sintetizate/modificate chimic prin funcționalizare) utilizate pentru recuperarea REEs din soluții apoase, cum ar fi: cărbune activ granular, nano-tuburi de carbon, argile roșii modificate, chitosan modificat chimic prin funcționalizare, materiale pe bază de nanoparticule magnetice, silicagel modificat cu grupări pendante, sedimente marine, polimeri comerciali sau naturali modificați chimic cât și biopolimeri.

Pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbante ale diferitelor suporturi organice sau anorganice, sintetice sau naturale este necesară funcționalizarea acestor materiale cu grupări active (carboxil, azot, sulf sau fosfor).

Studiile întreprinse au fost efectuate utilizând 3 suporturi, 4 extractanți, 4 medii de dizolvare și 3 metode de funcționalizare. Suporturile studiate au fost de natură anorganică - $MgSiO_3$ (florisil), din clasa polimerilor comerciali - rășina polimerică de tip Amberlite XAD7 și din clasa biopolimerilor - celuloza (Avicel). **S-au utilizat 4 extractanți de natură organică, prietenoși cu mediul și relativ ieftini, care conțin în structura lor grupări pendante cu heteroatomi de azot, fosfor și sulf (β -glicerofosfat de sodiu, bromură de tetraetilamoniu, tiouree și dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu).**

Trebuie menționat faptul că pe parcursul studiului bibliografic, cei patru compuși chimici utilizați pentru funcționalizare nu au mai fost utilizați ca și extractanți.

Extractanții utilizați au fost dizolvați în etanol absolut, acetonă, toluen și n-hexan.

Pentru a realiza funcționalizarea materialelor suport au fost utilizate trei metode diferite: metoda uscată cunoscută sub denumirea de metoda SIR (solvent impregnated resin), metoda evaporării solventului sub vid și metoda ultrasonării.

Datorită faptului că adsorbția este o metodă de purificare/recuperare avansată, s-au studiat proprietățile adsorbante ale materialelor obținute, încercându-se stabilirea unui mecanism de adsorbție a REEs.

Din grupa lantanidelor, au fost studiate cele mai importante elemente din punct de vedere aplicativ și anume **lantanol, europiul și neodimul**.

În urma funcționalizării materialelor-suport s-au constatat următoarele:

- natura extractantului și metoda de funcționalizare influențează capacitatea de adsorbție a materialului obținut;
- cel mai eficient mediu de dizolvare este alcoolul etilic;
- indiferent de natura suportului are loc o creștere a capacității de adsorbție concomitent cu creșterea raportului masic extractant:suport solid, dar această creștere este ne semnificativă. Astfel, s-a ales raportul extractant:suport de 0,1:1 pentru toate suporturile utilizate, cât și pentru cele trei metode de funcționalizare.

Pe baza datelor experimentale s-a constatat faptul că dintre cele trei metode de funcționalizare utilizate:

- *metoda evaporării solventului sub vid* prezintă cele mai multe avantaje și anume: este o metodă rapidă și nu necesită uscarea materialului după realizarea procesului de funcționalizare;

- *metoda ultrasonării* este o metodă relativ rapidă, dar care prezintă dezavantajul că după realizarea funcționalizării suportului necesită un timp de uscare mare, de circa 24 h;

- *metoda uscată* este o metodă care prezintă o eficiență maximă, dar care necesită un timp de funcționalizare îndelungat, aproximativ 24 h, concomitent cu un timp de uscare de 24 h.

Materialele cu proprietăți adsorbante obținute prin funcționalizarea suportului cu extractanții Na-β-gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectrometrie de dispersie de raze X (EDX), spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) cât și determinarea suprafeței specifice cu ajutorul metodei Brunauer – Emmett – Teller (BET) și a potențialului de sarcină nulă (pZc).

Prin urmărirea proprietățile morfologice și texturale ale matricilor polimerice anorganice sau organice funcționalizate putem concluziona că îmbunătățirea capacității de adsorbție a materialelor studiate poate fi atribuită prezenței grupărilor pendante ale extractanților pe suprafața suportului.

Prin **spectroscopie de difracție de raze X, EDX** s-a pus în evidență, calitativ, prezența pick-urilor caracteristice atomilor corespunzători grupărilor pendante ale extractanților.

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj, SEM, confirmă prezența acestor extractanți pe suprafața suportului, iar prin **spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)** s-au evidențiat vibrațiile specifice legăturilor prezente în grupările pendante ale extractanților.

De asemenea, a fost determinată și **suprafața specifică a materialelor**, constatându-se următoarele:

- în urma procesului de funcționalizare a MgSiO_3 se produce o micșorare a suprafeței specifice datorită pătrunderii extractantului în porii materialului suport

- rășina polimerică de tip Amberlite XAD7 nefuncționalizată are o suprafață specifică semnificativă, dar după funcționalizare, aceasta scade semnificativ, ceea ce poate fi pusă pe seama faptului că în timpul procesului de funcționalizare extractantul pătrunde în porii suportului.

- celuloza este un polimer natural, microcristalin fibros care are suprafață specifică redusă. După funcționalizare, materialul celulozic utilizat a prezentat o valoare mică a suprafeței specifice.

La determinarea **potențialul Zeta, pH_{pzc}** pentru materialele obținute s-a observat faptul că pentru orice valoare a pH-ului inițial localizată în intervalul 4 – 10 toate materialele prezintă capacități de tamponare. Valoarea pH-ului final este aproximativ aceeași și reprezintă valoarea pH-ului corespunzător **potențialului Zeta $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 8$** . Pentru această valoare a pH-ului, pe suprafața materialului funcționalizat se pot adsorbi atât specii cationice, cât și specii anionice. Pentru valori ale pH-ului situate sub valoarea pH_{pzc} -ului, suprafața materialului va fi încărcată pozitiv datorită prezenței protonilor H^+ adsorbiți, favorizând astfel adsorbția speciilor anionice. Pentru valori ale pH-ului situate peste valoarea pH_{pzc} -ului, suprafața materialului va fi încărcată negativ datorită ionilor hidroxil OH^- adsorbiți, favorizând astfel adsorbția speciilor cationice.

Studiile de adsorbție au fost efectuate atât în regim static, cât și în regim dinamic, stabilindu-se parametrii caracteristici procesului de adsorbție și anume: pH-ul, raportul solid:lichid, timpul de contact, temperatura, capacitatea de adsorbție, concentrația maximă de adsorbție, cât și comportarea materialelor la procese succesive de adsorbție–desorbție, stabilindu-se numărul de cicluri pentru materialele obținute.

Pentru a urmări eficiența cu care pot fi recuperate REEs, și anume La(III), Eu(III) și Nd(III) prin adsorbție din soluții apoase s-au efectuat studii utilizând materialele noi obținute. Prima serie de materiale a fost aceea obținută pe baza **silicatului de magneziu** modificat chimic prin funcționalizare cu Na- β -gli-P, tiouree, TEABr și TBAH2P prin diferite metode de funcționalizare (metoda uscată, metoda evaporării solventului sub vid și metoda ultrasonării).

Cel mai important parametru și a cărui influență a fost stabilită în prima etapă a fost **pH-ul**. S-a constatat că studiile de adsorbție pot fi efectuate la **pH < 6**, datorită faptului că peste această valoare REEs studiate precipită.

Raportul solid:lichid este un alt parametru important pentru procesele de adsorbție și poate să depindă de tipul materialului adsorbant folosit, cât și de metodele prin care sunt funcționalizate materialele. Acest raport s-a stabilit pentru fiecare material obținut prin funcționalizarea silicatului de magneziu prin cele 3 metode. Din datele obținute s-a stabilit că, odată cu creșterea cantității de material solid crește nesemnificativ și capacitatea de adsorbție a materialului. Această creștere nu depinde de metoda de funcționalizare, de natura extractantului și nici de ionul metalic studiat. Astfel că, studiile ulterioare au fost realizate la **raportul solid:lichid=0,1:25**.

Studiile cinetice, termodinamice și de echilibru au fost efectuate pentru a stabili mecanismul de adsorbție a REEs pe cele 12 materiale obținute prin modificarea prin funcționalizare a silicatului de magneziu. Pentru aceasta s-a urmărit influența timpului de contact și a temperaturii stabilindu-se parametrii cinetici asociați procesului de adsorbție, cât și influența concentrației inițiale a ionului metalic asupra capacității de adsorbție, stabilindu-se izoterma care descrie cel mai bine procesul de adsorbție studiat.

Astfel s-a constatat faptul că:

- odată cu creșterea timpului de contact, crește capacitatea de adsorbție a materialelor, atingându-se echilibrul după **60 minute**. Totodată s-a observat că odată cu creșterea temperaturii, creșterea capacității de adsorbție a materialelor studiate este nesemnificativă;
- procesele de adsorbție, pentru toate cazurile studiate respectă cu acuratețe **modelul cinetic de pseudo-ordin 2**, ca urmare a valorii apropiate de 1 a coeficientului de regresie, R^2 ;
- **procesele de adsorbție sunt procese fizice, întrucât valoarea energiei de activare (E_a) determinată pe baza datelor experimentale este mai mică de 8 kJ/mol**;
- în urma modelării datelor experimentale cu ajutorul izotermelor de adsorbție, Langmuir, Freundlich și Sips, majoritatea materialelor studiate **respectă cu acuratețe modelul izotermei Sips**, confirmarea fiind coeficientul de regresie, $R^2 \sim 1$, cât și valoarea capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul ($q_{e,calc}$) care este apropiată ca valoare, de cea stabilită experimental ($q_{e,exp}$).

Următorul suport luat în studiu a fost **rășina polimerică Amberlite XAD7** care a fost funcționalizată cu aceeași extractanți și prin aceleași metode prezentate anterior.

Studiile realizate au fost similare, rezultatele obținute fiind următoarele:

- procesul de adsorbție poate fi efectuat la **pH<6**, datorită faptului că peste această valoare REEs studiate precipită.

- **raportul solid:lichid=0,1:25**.

În urma studiilor cinetice, termodinamice și de echilibru efectuate concluziile sunt următoarele:

- odată cu creșterea timpului de contact, crește capacitatea de adsorbție a materialelor atingându-se echilibrul după **30 minute**. Totodată s-a observat că odată cu creșterea temperaturii se produce o creștere nesemnificativă a capacității de adsorbție a materialelor studiate;
- procesele de adsorbție pentru toate cazurile studiate respectă cu acuratețe **modelul cinetic de pseudo-ordin 2**, ca urmare a valorii $R^2 \sim 1$;
- **majoritatea proceselor de adsorbție sunt procese fizice ($E_a < 8$ kJ/mol)**;
- în urma modelării datelor experimentale cu ajutorul izotermelor de adsorbție, Langmuir, Freundlich și Sips, rezultă la concluzia că majoritatea materialelor studiate **respectă cu acuratețe modelul izotermei Sips**, confirmarea fiind coeficientul de regresie $R^2 \sim 1$, cât și valoarea capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul ($q_{e,calc}$), care este apropiată, ca valoare, de cea stabilită experimental ($q_{e,exp}$).

În cazul **celulozei** utilizată ca suport pentru obținerea noilor materiale prin funcționalizare cu patru extractanți în vederea recuperării REEs prin adsorbție din soluții apoase, studiile au decurs similar, rezultatele obținute fiind:

- procesul de adsorbție poate fi efectuat la valori ale **pH<6**, datorită faptului că peste această valoare REEs studiate precipită sub formă de hidroxizi;

- **raportul solid:lichid=0,1:25**.

Rezultatele studiilor cinetice, termodinamice și de echilibru efectuate sunt următoarele:

- odată cu creșterea timpului de contact, crește capacitatea de adsorbție a materialelor atingându-se echilibrul după **30 minute**. Totodată s-a observat că odată

cu creșterea temperaturii se produce o creștere nesemnificativă a capacității de adsorbție;

- procesele de adsorbție, pentru toate cazurile studiate respectă cu acuratețe **modelul cinetic de pseudo-ordin 2**, ca urmare $R^2 \sim 1$;
- **procesele de adsorbție sunt procese fizice ($E_a < 8$ kJ/mol)**;
- majoritatea materialelor studiate **respectă cu acuratețe modelul izotermei Sips**, confirmarea fiind coeficientul de regresie $R^2 \sim 1$, cât și valoarea capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul ($q_{e,calc}$) care este apropiată, ca valoare, de cea stabilită experimental ($q_{e,exp}$).

Pentru o vizibilitate mai bună asupra capacității maxime de adsorbție a materialelor obținute și prezentate de-a lungul acestei teze de doctorat, datele experimentale privind capacitatea de adsorbție în funcție de natura materialului și a metodei de funcționalizare sunt prezentate în Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1 Capacitățile maxime de adsorbție a REEs pe materialele obținute

Materialul	Capacitatea maximă de adsorbție (mg/g)			Metoda de funcționalizare
	Eu(III)	Nd(III)	La(III)	
Suport-MgSiO₃				Metoda uscată
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	10,46	10,45	11,55	
MgSiO ₃ -TEABr	10,23	10,38	12,45	
MgSiO ₃ -tiouree	10,27	10,52	10,56	
MgSiO ₃ -TBAH2P	10,76	10,01	9,05	
Suport- Amberlite XAD7				
XAD7-Na-β-gli-P	36,21	64,74	31,77	
XAD7-TEABr	32,90	72,21	25,17	
XAD7-tiouree	30,03	75,62	24,80	
XAD7-TBAH2P	74,23	74,87	24,20	
Suport-Celuloza				
Celuloza-Na-β-gli-P	30,4	66,2	43,4	
Celuloza-TEABr	30,2	76,1	29,4	
Celuloza-tiouree	22,4	70,3	26,7	
Celuloza-TBAH2P	38,65	61,7	58,0	
Suport-MgSiO₃				
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	13,58	11,50	10,71	
MgSiO ₃ -TEABr	15,64	13,19	10,73	
MgSiO ₃ -tiouree	16,20	14,52	11,55	
MgSiO ₃ -TBAH2P	10,10	11,31	8,86	
Suport- Amberlite XAD7				
XAD7-Na-β-gli-P	71,92	12,11	39,75	
XAD7-TEABr	33,64	74,38	24,15	
XAD7-tiouree	29,09	74,30	24,57	
XAD7-TBAH2P	72,00	76,12	24,24	
Suport-Celuloza				
Celuloza-Na-β-gli-P	30,8	67,2	52,0	
Celuloza-TEABr	28,1	72,1	31,0	
Celuloza-tiouree	22,5	68,3	28,1	
Celuloza-TBAH2P	35,5	66,1	57,1	

Suport-MgSiO₃				Metoda ultrasonării
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	8,61	8,81	9,37	
MgSiO ₃ -TEABr	8,10	8,09	9,40	
MgSiO ₃ -tiouree	8,34	8,57	8,79	
MgSiO ₃ -TBAH2P	8,63	8,85	8,91	
Suport- Amberlite XAD7				
XAD7-Na-β-gli-P	7,59	7,53	4,29	
XAD7-TEABr	7,55	15,05	12,72	
XAD7-tiouree	15,42	20,74	13,63	
XAD7-TBAH2P	29,96	32,43	12,44	
Suport-Celuloza				
Celuloza-Na-β-gli-P	20,5	45,6	21,1	
Celuloza-TEABr	18,9	53,6	20,6	
Celuloza-tiouree	11,3	22,8	20,3	
Celuloza-TBAH2P	15,8	20,6	22,2	

Pe baza datelor prezentate în Tabelul 6.1 se poate afirma că:

- materialele obținute prin funcționalizare prin **metoda uscată** a rășinii polimerice Amberlite XAD7 cu TBAH2P sau tiouree, prezintă rezultate semnificative pentru recuperarea Eu(III) și a Nd(III), capacitățile de adsorbție fiind cuprinse între 74-76 mg/g;

-materialul XAD7-Na-β-gli-P obținut tot prin funcționalizare prin **metoda uscată** este eficient în cazul recuperării La(III), prezentând o capacitate de adsorbție de ~ 32 mg/g;

- rezultatele obținute în cazul utilizării MgSiO₃ funcționalizat prin **metoda uscată** sunt mult mai modeste pentru toți cei trei ioni metalici, capacitățile de adsorbție fiind cuprinse între 10 și 12,45 mg/g pentru Eu(III) și La(III);

- materialele obținute prin funcționalizarea celulozei, **prin metoda uscată**, pot fi utilizate cu eficiențe bune pentru recuperarea celor trei ioni metalici, capacitățile de adsorbție, fiind 38,65 mg/g (în cazul recuperării Eu(III) prin adsorbție pe celuloza-TBAH2P), 58 mg/g (în cazul recuperării Nd(III) prin adsorbție pe celuloza-tiouree) și 76,1 mg/g (în cazul recuperării Nd(III) prin adsorbție pe celuloză-TEABr);

- materialele obținute prin funcționalizarea MgSiO₃ prin **metoda evaporării sub vid** au prezentat rezultate bune în special în cazul recuperării Eu(III) și anume capacități de adsorbție de 13,58 mg/g, 15,64 mg/g și respectiv 16,2 mg/g (MgSiO₃-Na-β-gli-P, MgSiO₃-TEABr și MgSiO₃-tiouree), iar pentru recuperarea Nd(III) materialul MgSiO₃-TBAH2P prezintă o capacitate de adsorbție relativ bună de 11,31 mg/g;

- materialele obținute prin funcționalizarea rășinii Amberlite XAD7 prezintă capacități de adsorbție semnificative pentru Eu(III) și Nd(III), dar și pentru La(III) și anume: 72 mg/g, 76,12 mg/g și 39,75 mg/g;

- materialele obținute prin funcționalizarea celulozei, prin metoda evaporării sub vid prezintă capacități semnificative de adsorbție pentru cele trei elemente și anume 35,5 mg Eu(III)/g, 72,1 mg Nd(III)/g și 57,1 mg La(III)/g;

-materialele obținute prin funcționalizare prin **metoda ultrasonării** prezintă eficiența cea mai scăzută pentru toate cele trei suporturi utilizate, dar nu de neglijat. Materialele a căror suport este Amberlite XAD7 prezintă capacitățile de adsorbție cele mai ridicate (13,63 mg La(III)/g-32,43 mg Nd(III)/g), iar materialele obținute prin funcționalizarea MgSiO₃ prezintă capacitățile de adsorbție cele mai scăzute (8,91 mg/g-9,40 mg/g).

Pe baza acestor date experimentale se poate alege metoda de funcționalizare optimă funcție de natura materialului suport, a extractantului, dar și a ionului metallic care se dorește a fi recuperate.

Astfel:

- pentru **recuperarea Eu(III), materialul cu rezultatele cele mai bune este XAD7-TBAH2P, obținut prin funcționalizare prin metoda uscată;**
- pentru **recuperarea Nd(III), materialul cu rezultatele cele mai bune este Celuloza-TEABr, obținut prin funcționalizare prin metoda uscată, dar și XAD7-TBAH2P, obținut prin funcționalizare prin metoda evaporării sub vid;**
- pentru **recuperarea La(III), materialul cu rezultatele cele mai bune este XAD7-TBAH2P, obținut prin funcționalizare prin metoda uscată sau metoda evaporării sub vid;**

Se poate afirma, că materialul XAD7-TBAH2P obținut prin funcționalizare prin metoda uscată, prezintă cele mai bune capacități de adsorbție, pentru recuperarea celor trei ioni metalici studiați.

În ceea ce privește studiile realizate în **regim dinamic**, în vederea predicției curbei de străpungere, pentru efluent care este un factor esențial în vederea design-ului unui proces de adsorbție în regim dinamic, a fost necesar să se investigheze efectul înălțimii stratului de material adsorbant, cât și debitul efluentului asupra curbei de străpungere. Studiile s-au realizat în cazul procesului de adsorbție a La(III) pe materialele MgSiO₃-TBAH2P, XAD7-TBAH2P și celuloză-TBAH2P funcționalizate prin metoda uscată.

S-a constatat faptul că, odată cu creșterea înălțimii stratului de material cu proprietăți adsorbante, crește și timpul și volumul de soluție necesare procesului de adsorbție a La(III) până în momentul străpungerii coloanei de material adsorbant.

Totodată, în vederea unei posibile reutilizări a materialelor epuizate în urma proceselor de adsorbție, este necesar ca acestea să poată fi ușor regenerate prin desorbția ionilor metalici de pe suprafața lor, concomitent cu necesitatea de a se realiza o desorbție semnificativă, sau chiar totală a ionilor metalici, astfel încât să fie rentabilă reutilizarea materialului adsorbant. În acest sens, s-a urmărit posibilitatea reutilizării celor trei materiale, MgSiO₃-TBAH2P, XAD7-TBAH2P și celuloză-TBAH2P, după desorbția La(III), stabilindu-se numărul de cicluri de sorbție-desorbție.

Rezultatele obținute pentru cele trei cazuri sunt prezentate centralizat în Tabelul 6.2.

Tabelul 6.2 Rezultatele obținute în urma procesului de recuperare a La(III) prin adsorbție în regim dinamic

Materialul	Înălțimea stratului, H (cm)	Volumul de soluție de La(III) trecut (mL)	Capacitatea de adsorbție, q (mg/g)	Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție
MgSiO ₃ -TBAH2P	3	3000	26,2	4
	2	2000	28,3	
	1	1000	35,0	
XAD7-TBAH2P	6	3000	28,5	11
	4	2000	36,7	
	1,5	1000	27,5	
Celuloza-TBAH2P	4,4	3000	25,0	6
	2,4	2000	25,0	
	1	700	27,5	

Și în acest caz materialul XAD7-TBAH2P prezintă cea mai bună eficiență pentru toate procesele de adsorbție studiate.

În finalul tezei de doctorat s-a prezentat o metodă statistică și anume o tehnică avansată de design și proiectare a experimentelor prin care se optimizează variabilele controlabile ale proceselor studiate, având un rol important în reglarea proceselor industriale.

Scopul acestor studii de modelare prin design factorial a fost acela de a optimiza procesul de recuperare a lantanului din soluții apoase prin adsorbție pe materialul Celuloză-Na- β -gli-P. În acest sens s-au determinat parametrii care au o influență semnificativă asupra capacității de adsorbție (q) și s-au stabilit valorile optime ale factorilor controlabili (pH, timp de contact, concentrație inițială și temperatură) în vederea stabilirii rezultatelor procesului de adsorbție în cel mai scurt timp și cu resurse minime.

Prin optimizarea procesului de adsorbție valorile optime obținute prin design factorial sunt: pH-ul de 6, timpul de contact 60 minute, temperatura de 298 K și concentrația inițială a La(III) 256 mg/L, obținându-se valori ale capacității de adsorbție cuprinse între 30,87 mg/g și 36,73 mg/g, având un interval de siguranță de 95%.

Datele obținute prin realizarea designului factorial au fost confirmate de datele obținute experimental. Astfel valorile optime ale parametrilor care s-au determinat experimental sunt: pH=6, timpul de contact 60 minute, temperatura 298 K și concentrația inițială a La(III) de 250 mg/L. Capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental a fost de 31,58 mg/L.

Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea și/sau comunicarea în total a 19 lucrări științifice în reviste indexate în Clarivate Analytics sau Baze de date internaționale, 1 lucrări științifice fiind în curs de publicare. Dintre aceste:

12 lucrări publicate în reviste indexate în Clarivate Analytics (H-index-3);

1 lucrări în curs de publicare în reviste indexate în Clarivate Analytics;

1 lucrare publicată în volumul unei manifestări științifice indexate Clarivate Analytics

5 lucrări comunicate la manifestări științifice internaționale;

3 lucrări de licență și 2 lucrări de disertație.

7. Bibliografie

- [1] S. Yesiller, A. Erođlu și T. Shahwan, „Removal of aqueous rare earth elements (REEs) using nano-iron based materials,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 898-907, 2013.
- [2] N. Sui, K. Huang, J. Lin, L. Xi, X. Wang, C. Xiao și H. Liu, „Removal of Al, Fe and Si from complex rare-earth leach solution: A three-liquid-phase partitioning approach,” *Separation and Purification Technology*, vol. 127, pp. 97-106, 2014.
- [3] A. Banciu, *Din istoria descoperirii elementelor chimice*, București: Editura Albatros, 1981.
- [4] [Interactiv]. Available: <http://www.mining.com/an-illustrated-look-at-rare-earth-elements-critical-to-running-electronic-devices-95861/>. [Accesat 19 martie 2018].
- [5] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry in Inorganic Chemistry*, A Wiley Series of Advanced Textbooks, John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [6] E. U. E. P. Agency, *Rare earth elements: a review of production, processing, recycling, and associated environmental issues*. EPA/600/R-12/572, 2012.
- [7] Bernard, L., L. Anthony, A. Daniel, R. Nadya, M. Natalie și B. Tilman, „Chronic renal failure is associated with increase tissue depletion of lanthanum after 28-day oral administration,” *Kidney International*, vol. 67, pp. 1062-1069, 2005.
- [8] A. Hutchison, M. Speake și F. Al-Baaj, „Reducing high phosphate levels in patients with chronic renal failure undergoing dialysis: a 4-week, dose-finding, open-label study with lanthanum carbonate.,” *Nephrol Dial Transplant*, vol. 19, p. 1902-1906, 2004.
- [9] W. Monafo, S. Tandon și V. Ayvazian, „Cerium nitrate, a new topical antiseptic for extensive burns,” *Surgery*, vol. 80, pp. 465-473, 1976.
- [10] X. Pang, D. Li și A. Peng, „Application of rare-earth elements in the agriculture of china and its environmental behavior in soil,” *Journal of Soils and Sediments*, vol. 1, nr. 2, p. 124-129, 2001.
- [11] [Interactiv]. Available: <https://geology.com/articles/rare-earth-elements/>. [Accesat martie 2018].
- [12] V. Gonzalez, D. Vignati, C. Leyval și L. Giamberini, „Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry,” *Environment International*, vol. 71, p. 148-157, 2014.
- [13] S. Kulaksız și M. Bau, „Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticles-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers,” *Earth Planet Science Letters*, vol. 362, pp. 43-50, 2013.

- [14] R. Eggert, „Minerals go critical,” *Nature Chemistry*, vol. 3, p. 688–691, 2011.
- [15] J. Delgado, R. Perez-Lopez, L. Galvan, J. Nieto și T. Boski, „Enrichment of rare earth element as environmental tracers of contamination by acidmine drainage in saltmarshes: a new perspective,” *Marine Pollution Bulletin*, vol. 64, p. 1799–1808, 2012.
- [16] K. Sultan și N. Shazili, „Rare earth element in tropical surfacewater, soil and sediment of the Terengganu River Basin, Malaysia,” *Journal of Rare Earths*, vol. 27, p. 1072–1078, 2009.
- [17] S. Kulaksız și M. Bau, „Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere,” *Environmental International*, vol. 37, p. 973–979, 2011.
- [18] H. Anawar, M. Freitas, N. Canha, J. Dionisio, H. Dung, C. Galinha și A. Pacheco, „Assessment of bioaccumulation of REEs by plant species in a mining area by INAA,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 294, p. 377–381, 2012.
- [19] R. Oral, P. Bustamante, M. Warnau, A. D'Ambra, M. Guida și G. Pagano, „Cytogenetic and developmental toxicity of cerium and lanthanum to sea urchin embryos,” *Chemosphere*, vol. 81, p. 194–198, 2010.
- [20] „Development of Environmental Quality Standards: Report from the Dutch National Institute of Public Health and the Environment;” [Interactiv]. Available: <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/60150101>. [Accesat 19 martie 2018].
- [21] W. Binggan, L. Yonghua, L. Hairong, Y. Jiangping, Y. Bixiong și L. Tao, „Rare earth elements in human hair from a mining area of China,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 96, p. 118–123, 2013.
- [22] J. Li, M. Hong, X. Yin și J. Liu, „Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community,” *Journal of Rare Earths*, vol. 28, nr. 6, p. 957–964, 2010.
- [23] J. Dodson, A. Hunt, H. Parker, Y. Yang și J. Clark, „Elemental sustainability: towards the total recovery of scarce metals,” *Chemical Engineering Progress*, vol. 51, p. 69–78, 2012.
- [24] H. T. T.J., „Handbook on the physics and chemistry of rare earths,” în *Handbook on the physics and chemistry of rare earths.*, S. J. K.A. și E. K.A., Ed., Amsterdam: North-Holland, 1979, pp. 553–585.
- [25] Z. S.W., Lanthanide bearing radioactive particles for cancer therapy and multimodality imaging [PhD thesis Utrecht University], The Netherlands: University Medical Center Utrecht, 2006.
- [26] D. T., S. A. și T. G., „Effects of lanthanum in cellular systems,” *Biological Trace Element Research*, vol. 18 (1), p. 201–228., 1988.
- [27] H. S. și K. S.T., „Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds,” *Environmental Health Perspectives*, vol. 104(I), p. 85–95, 1996.
- [28] S. T.W., B. S.E. și M. M.B., „Gene expression profiling in ecotoxicology,” *Ecotoxicology*, vol. 12, p. 475–83, 2003.

- [29] C. Kedari, S. Das și S. Ghosh, „Biosorption of long lived radionuclides using immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae*,” *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, vol. 17, p. 789–793, 2001.
- [30] K. Li, Q. Gao, G. Yadavalli, X. Shen, H. Lei, B. Han, K. Xia și C. Zhou, „Selective adsorption of Gd³⁺ on a magnetically retrievable imprinted chitosan/carbon nanotube composite with high capacity,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, p. 21047–21055, 2015.
- [31] M. Tian, N. Song, D. Wang, X. Quan, Q. Jia, W. Liao și L. Lin, „Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxycetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements,” *Hydrometallurgy*, vol. 111, p. 109–113, 2012.
- [32] D. Cordier și J. Hedrick, „Rare earths: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2008,” pp. 60.1-60.15, 2010.
- [33] G. T.G., „Rare Earth Elements—End Use and Recyclability, U.S. Geological Survey,” pp. 2-12, 2011.
- [34] C. Na și H. Park, „Defluoridation from aqueous solution by lanthanum hydroxide,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 183, p. 512, 2010.
- [35] T. S., W. S.A. și P. S.W., „Removal of arsenic(V) ion from aqueous solutions by lanthanum compounds,” *Water, Science and Technology*, vol. 35, p. 71, 1997.
- [36] J. de Boer, W. Werweij, T. van der Velde-Koerts și W. Mennes, „Levels of rare earth elements in Dutch drinking water and its sources. Determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and toxicological implications. A pilot study,” *Water Research*, vol. 30, p. 190–198, 1996.
- [37] B. R., B. M., C. R. și P. A., „Rare earth elements in groundwater from different Alpine aquifers,” *Chemie der Erde - Geochemistry*, vol. 69, pp. 327-339, 2009.
- [38] F. W.F., „Lanthanum carbonate versus standard therapy for the treatment of hyperphosphatemia: safety and efficacy in chronic maintenance hemodialysis patients,” *Clinical Nephrology*, vol. 65, pp. 191 - 202, 2006.
- [39] J. Sun, H. Zhao și Y. Wang, „Study on the contents of trace rare earth elements and their distribution in wheat and rice samples by RNAA,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 179, p. 377–383, 1994.
- [40] H. Zhou și J. Liu, „The Determination of Rare Earth Elements in Plant Foods by ICP-MS,” *Atomic Spectroscopy*, vol. 18, pp. 192-194, 1997.
- [41] Z. N., H. C. și H. B., „ICP-AES Determination of Trace Rare Earth Elements in Environmental and Food Samples by On-line Separation and Preconcentration with Acetylaceton-modified Silica Gel Using Microcolumn,” *Analytical Sciences*, vol. 23, pp. 997-1002, 2007.
- [42] D. Jiang, J. Yang, S. Zhang și D. Yang, „A Survey of 16 Rare Earth Elements in the Major Foods in China,” *Biomedical and Environmental Sciences*, vol. 25, pp. 267-271, 2012.
- [43] I. Celik, D. Kara, C. Karadas, A. Fisher și S. Hill, „A novel ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction method for matrix elimination and

- the preconcentration of rare earth elements from natural waters," *Talanta*, vol. 134, pp. 476-481, 2015.
- [44] M. He și W. Rambeck, „Rare earth elements-a new generation of growth promoters for pigs?," *Archives of Animal Nutrition*, vol. 53, pp. 323-334, 2000.
- [45] M. He, D. Ranz și W. Rambeck, „Study on the performance enhancing effect of rare earth elements in growing and fattening pigs," *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, vol. 85, pp. 263-270, 2001.
- [46] M. He, U. Wehr și W. Rambeck, „Effect of low doses of dietary rare earth elements on growth performance of broilers," *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, vol. 94, pp. 86-92, 2010.
- [47] H. Elderfield, R. Upstill-Goddard și E. Sholkovitz, „The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, pp. 971-991, 1990.
- [48] G. Han și C. Liu, „Dissolved rare earth elements in river waters draining karst terrains in Guizhou Province, China," *Aquatic Geochemistry*, vol. 13, p. 95-107, 2007.
- [49] J. Ryu, K. Lee, S. Lee, D. Lee și H. Chang, „Seasonal and spatial variations of rare earth elements in rainwaters, river waters and total suspended particles in air in South Korea," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 437, pp. 344-350, 2007.
- [50] H. Elderfield și M. Greaves, „The rare earth elements in seawater," *Nature*, vol. 296, p. 214-219, 1982.
- [51] D. Sotto și Y. Nozaki, „Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation," *Geochimica Cosmochimica Acta*, Vol. %1 din %2363-372, p. 63, 1999.
- [52] E. Diatloff, C. Asher și F. Smith, „Concentrations of rare earth elements in some Australian soils," *Australian Journal of Soil Research*, vol. 34, pp. 735 - 747, 1996.
- [53] Y. S., M. Y., T. K. și U. S., „Concentrations of lanthanide elements, Th, and U in 77 Japanese surface soils," *Environment International*, vol. 24, pp. 275-286, 1998.
- [54] A. Wyttenbach, V. Furrer, P. Schleggi și L. Tobler, „Rare earth elements in soil and in soil-grown plants," *Plant and Soil*, vol. 199, p. 267-273, 1998.
- [55] R. Y. și L. Z., „Contents and distribution of rare earth elements in main types of soils in China," *Journal of Rare Earth*, vol. 17, pp. 213-217, 1999.
- [56] K. Wedepohl, „The composition of the continental crust," *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 59, pp. 1217-1232, 1995.
- [57] D. Jones, „Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation," *European Journal of Soil Science*, vol. 48, pp. 697-702, 1997.
- [58] G. Tyler, „Rare earth elements in soil and plant systems - A review," *Plant and Soil*, vol. 267, p. 191-206, 2004.

- [59] C. Wang, W. Zhu, Z. Wang și R. Guicherit, „Rare Earth Elements and Other Metals in Atmospheric Particulate Matter in the Western Part of The Netherlands,” *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 121, p. 109–118, 2000.
- [60] C. Wang, W. Zhu, A. Peng și R. Guichreit, „Comparative studies on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing, China, and in Delft, the Netherlands,” *Environment International*, vol. 26, pp. 309-313, 2001.
- [61] P. N., P. J., Q. X., A. A., L. J.M. și V. M., „Partitioning of major and trace components in PM10–PM2.5–PM1 at an urban site in Southern Europe,” *Atmospheric Environment*, vol. 42, pp. 1677-1691, 2008.
- [62] M. T., Q. X., A. A., P. J., M. M.C., P. N., B. R.M., B. S., C. B. și G. W., „Lanthanoid Geochemistry of Urban Atmospheric Particulate Matter,” *Environmental Science and Technology*, vol. 42, p. 6502–6507, 2008.
- [63] K. P., C. S. și F. M.P., „Tracking Petroleum Refinery Emission Events Using Lanthanum and Lanthanides as Elemental Markers for PM2.5,” *Environmental Science and Technology*, vol. 41, p. 6748–6754, 2007.
- [64] D. Brune, G. Nordberg și P. Wester, „Distribution of 23 elements in the kidney, liver and lungs of workers from a smeltery and refinery in north Sweden exposed to a number of elements and of a control group,” *Science of The Total Environment*, vol. 16, pp. 13-35, 1980.
- [65] L. Gerhardson, P. Wester, G. Nordberg și D. Brune, „Chromium, cobalt and lanthanum in lung, liver and kidney tissues from deceased smelter workers,” *Science of the total Environment*, vol. 37, pp. 233-246, 1984.
- [66] A. Dufresne, G. Krier, J. Muller, B. Case și G. Perrault, „Lanthanide particles in the lung of a printer,” *Science of The Total Environment*, vol. 151, pp. 249-252, 1994.
- [67] P. S., P. D., Q. C., S. E., P. R. și F. S., „The potencial role of rare earths in the pathogenesis of interstitial lung disease: a case report of movie projectionist as investigated by neutron activation analysis,” *Journal of trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 14, pp. 232-236, 2000.
- [68] K. Hruska, S. Mathew, R. Lund, P. Qiu și R. Pratt, „Hyperphosphatemia of chronic kidney disease,” *Kidney International*, vol. 74, p. 148–157, 2008.
- [69] P. Curran și D. Robinson, „Lanthanum Carbonate,” *Drugs*, vol. 69, p. 2329–2349, 2009.
- [70] G. Block, P. Klassen, J. Lazarus, N. Ofsthun, E. Lowrie și G. Chertos, „Mineral Metabolism, Mortality, and Morbidity in Maintenance,” *Journal of the American Society of Nephrology*, vol. 15, p. 2208–2218, 2004.
- [71] B. Kestenbaum, J. Sampson, K. Rudser, D. Patterson, S. Seliger, B. Young, D. Sherrard și D. Andress, „Serum Phosphate Levels and Mortality Risk among People with Chronic Kidney Disease,” *Journal of the American Society of Nephrology*, vol. 16, pp. 520-528, 2005.
- [72] F. Tentori, M. Blayney, J. Albert, B. Gillespie, P. Kerr, J. Bommer, E. Young, T. Akizawa, T. Akiba, R. Pisoni, B. Robinson și F. Port, „Mortality Risk for Dialysis Patients With Different Levels of Serum Calcium, Phosphorus, and PTH: The Dialysis Outcomes and Practice Patterns Study

- (DOPPS)," *American Journal of Kidney Disease*, vol. 52, p. 519–530, 2008.
- [73] W. Goodman, „Vascular calcification in chronic renal failure," *The Lancet*, vol. 358, p. 1115–1116, 2001.
- [74] H. Herrmann, J. Nolde, S. Berge și S. Heise, „Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 124, p. 213–238, 2016.
- [75] C. Moermond, J. Tijink, A. van Wezel și A. Koelmans, „Distribution, speciation, and bioavailability of lanthanides in the Rhine-Meuse estuary, The Netherlands," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 20, p. 1916–1926, 2001.
- [76] K. Ohnishi, K. Usuda, S. Nakayama, Y. Sugiura, Y. Kitamura, A. Kurita, Y. Tsuda, M. Kimura și K. Kono, „Distribution, Elimination, and Renal Effects of Single Oral Doses of Europium in Rats," *Biological Trace Element Research*, vol. 143, pp. 1054–1063, 2011.
- [77] J. Yang, Q. Liu, L. Zhang, S. Wu, M. Qi, S. Lu, Q. Xi și Y. Cai, „Lanthanum chloride impairs memory, decreases pCaMK IV, pMAPK and pCREB expression of hippocampus in rats," *Toxicology Letters*, vol. 190, p. 208–214, 2009.
- [78] M. He, U. Wehr și W. Rambeck, „Effect of low doses of dietary rare earth elements on growth performance of broilers," *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, vol. 94, p. 86–92, 2010.
- [79] L. Yu, Y. Dai, Z. Yuan și J. Li, „Effects of rare earth elements on telomerase activity and apoptosis of human peripheral blood mononuclear cells," *Biological Trace Element Research*, vol. 116, p. 53–59, 2007.
- [80] X. He, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Zhao și Z. Chai, „Neurotoxicological evaluation of long-term lanthanum chloride exposure in rats," *Toxicological Sciences*, vol. 103, p. 354–361, 2008.
- [81] D. Hamric, „Rare-Earth Metal Long Term Air Exposure Test," 8 august 2009. [Interactiv]. Available: http://www.elementsales.com/re_exp/. [Accesat 12 martie 2018].
- [82] P. Maestro, Lanthanides, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, p. 1096–1120.
- [83] B. Han, H. Liang, H. Ni, Q. Su, G. Yang, J. Shi și G. Zhang, „Intense red light emission of Eu³⁺-doped LiGd(PO₃)₄ for mercury-free lamps and plasma display panels application," *Optics Express*, vol. 17, p. 7138–7144, 2009.
- [84] N. Shavaleev, F. Gumy, R. Scopelliti și J. Bünzli, „Highly luminescent homoleptic europium chelates," *Inorganic Chemistry*, vol. 48, p. 5611–5613, 2009.
- [85] V. Pol, J. Calderon-Moreno, M. Popa, S. Acharya, K. Ariga și P. Thiyagarajan, „Synthesis of new red-emitting single-phase europium oxycarbonate," *Inorganic Chemistry*, vol. 48, p. 5569–5573, 2009.
- [86] H. Hassan, M. Attallah și S. Yakout, „Sorption characteristics of an economical sorbent material used for removal radioisotopes of cesium and

- europium," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 286, p. 17-26, 2010.
- [87] W. Haynes și D. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition ed., Florida: CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton.
- [88] S. Rosenblum și E. Mosier, „Mineralogy and occurrence of europium-rich dark monazite, geological survey professional paper," United States Government Printing Office, Washington, 1983.
- [89] M. Geleel, „Preparation and characterization of modified cellulose acetate membrane to remove europium (III) and cesium from their wastes," *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, vol. 3 , pp. 467-482, 2010.
- [90] R. Drot, E. Simoni, M. Alnot și J. Ehrhardt, „Structural Environment of Uranium (VI) and Europium (III) Species Sorbed onto Phosphate Surfaces: XPS and Optical Spectroscopy Studies," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 205, pp. 410-416, 1998 .
- [91] R. Rudnick și S. Gao, „Composition of the Continental Crust," în *Treatise on Geochemistry*, K. H.D. and Turekian, Ed., Amsterdam, Holland, 2004, pp. 1-64.
- [92] M. Sadeghi, G. Morris, E. Carranza, A. Ladenberger și M. Andersson, „Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 133, pp. 160-175, 2013.
- [93] H.-J. Park și L. Tavlarides, „Adsorption of Neodymium(III) from Aqueous Solutions Using a Phosphorus Functionalized Adsorbent," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, p. 12567-12575, 2010.
- [94] M. C. Palmieri, O. J. Garcia și P. Melnikov, „Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system," *Process Biochemistry* , vol. 36, p. 441-444, 2000.
- [95] „Toshiba Develops Dysprosium-free Samarium-Cobalt Magnet to Replace Heat-resistant Neodymium Magnet in Essential Applications," [Interactiv]. Available: https://www.toshiba.co.jp/about/press/2016_11/pr1002.htm. [Accesat 15 martie 2018].
- [96] M. Kucuker, N. Wiczorek, K. Kuchta și N. Coptly, „Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets," *PLoS One*, vol. 12, 2017.
- [97] O. Takeda, T. Okabe și Y. Umetsu, „Phase equilibria of the system Fe-Mg-Nd at 1076 K," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 392, p. 206-213, 2005.
- [98] [Interactiv]. Available: <http://eochemistry.wikispaces.com/Neodymium>.
- [99] S. Parry și E. Douglas, „Mail Online," 26 ianuarie 2011. [Interactiv]. Available: <http://www.dailymail.co.uk/home/moslive/article-1350811/In-China-true-cost-Britains-cle>. [Accesat 2018 martie 14].

- [100] S. Gorman, „reuters,” [Interactiv]. Available: <https://www.reuters.com/article/us-mining-toyota/as-hybrid-cars-gobble-rare-metals-shortage-looms-idUSTRE57U02B20090831>.
- [101] „Lenntech,” [Interactiv]. Available: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/nd.htm#ixzz56VlbG9aq>. [Accesat 17 februarie 2018].
- [102] N. Hidayaha și S. Abidin, „The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review,” *Minerals Engineering*, vol. 112, pp. 103-113, 2017.
- [103] K. Rezaee Ebrahim Saraee, S. Elias, A. Wood și A. Reza, „Rare earth elements distribution in marine sediments of Malaysia coasts,” *Journal of Rare Earths*, vol. 27, p. 1066-1071, 2009.
- [104] Z. Li și X. Yang, „China’s rare earth ore deposits and beneficiation techniques,” *1st European Rare Earth Resources Conference*, p. 26-36, 2014.
- [105] N. Haque, A. Hughes, S. Lim și C. Vernon, „Rare earth elements: overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact,” *Resources*, vol. 3, p. 614-635, 2014.
- [106] A. Abbott și G. Frisch, „Ionometallurgy: Processing of Metals using Ionic Liquids,” în *Element Recovery and Sustainability*, A. Hunt, Ed., The Royal Society of Chemistry, 2013, p. 59-79.
- [107] A. Jordens, Y. Cheng și K. Waters, „A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals,” *Minerals Engineering*, vol. 41, p. 97-114, 2013.
- [108] N. Krishnamurthy și C. Gupta, *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, 2004.
- [109] A. Walters, P. Lusty și A. Hill, *Rare earth elements: Mineral profile series*, Nottingham: British Geological Survey, , 2011.
- [110] G. Lee, M. Uchikoshi, K. Mimura și M. Isshiki, „Distribution coefficients of La, Ce, Pr, Nd, and Sm on Cyanex 923-, D2EHPA-, and PC88A-impregnated resins,” *Separation and Purification Technology*, vol. 67, p. 79-85, 2009.
- [111] C. Gupta, *Chemical Metallurgy. Principles and Practice*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1981.
- [112] „Lynas,” 2016.. [Interactiv]. Available: <https://www.lynascorp.com/Pages/Kuantan-Lynas-Advanced-Materials-Plant.aspx>. [Accesat 4 februarie 2018].
- [113] F. Xie, T. Zhang, D. Dreisinger și F. Doyle, „A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions,” *Minerals Engineering*, vol. 56, p. 10-28, 2014.
- [114] C. Liao, S. Wu, F. Cheng, S. Wang, Y. Liu, B. Zhang și C. Yan, „Clean separation technologies of rare earth resources in China,” *Journal of Rare Earths*, vol. 31, p. 331-336, 2013.
- [115] A. Notholt, „Phosphate rock: factors in economic and technical evaluation,” *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 79, p. 53-65, 1994.

- [116] C. Koopman, G. Witkamp și G. Van Rosmalen, „Removal of heavy metals and lanthanides from industrial phosphoric acid process liquors,” *Separation Science and Technology*, vol. 34 , p. 2997–3008, 1999.
- [117] R. Kijkowska, „Preparation of lanthanide orthophosphates by crystallisation from phosphoric acid solution,” *Journal of Materials Science*, vol. 38, p. 229–233, 2003.
- [118] Z. Cetiner, S. Wood și C. Gammons, „The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150 °C,” *Chemical Geology*, vol. 217 , p. 147–169, 2005.
- [119] S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang și L. Zhang, „Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 335, pp. 774–800, 2018.
- [120] F. Habashi, „The recovery of the lanthanides from phosphate rock,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 35, p. 5–14, 1985.
- [121] K. Takeshita, „Extraction Separation of Trivalent Minor Actinides and Lanthanides by Hexadentate Nitrogen-donor Extractant, TPEN, and its Analogs,” *1st ACSEPT International Workshop*, p. 55, 2010.
- [122] K. Takeshita, Y. Nakano, M. Tatsuro și A. Mori, „Extraction Separation of Am(III) and Eu(III) with Thermosensitive Gel introducing TPEN Derivatives,” în *International ATALANTE Conference no. 3*, 2008.
- [123] C. Meloan, *Chemical Separations Principles Techniques And Experiments Techniques In Analytical Chemistry*, Wiley Interscience Publication, 1999.
- [124] K. Larsson și K. Binnemans, „Applying ionic liquids to rare earth separations,” în *Proceedings of the 1st European Rare Earth Resources Conference*, Milos, 2014.
- [125] X. Guo, W. Yao, Y. Chen, J. Fan, Y. Zhao și Y. Wang, „PEG-functionalized ionic liquids: A class of liquid materials for highly efficient extraction of rare earth metals from aqueous solutions,” *Journal of Molecular Liquids* , vol. 236, pp. 308–313, 2017.
- [126] M. Atanassova, V. Kurteva, L. Lubenov și I. Billard, „Solvent extraction and separation of light lanthanoids with mixtures of two chelating extractants: Benzene vs. ionic liquid,” *Separation Science and Technology*, vol. 51 , p. 290–299, 2015.
- [127] X. Sun, H. Luo și S. Dai, „Solvent extraction of rare-earth ions based on functionalized ionic liquids,” *Talanta*, vol. 90, p. 132–137, 2012.
- [128] J. W. A. Cortina, „Developments in Solid-Liquid Extraction by Solvent Impregnated Resins,” în *Ion exchange and solvent extraction*, J. Marinsky și Y. Marcus, Ed., New York, Marcel Dekker, 1997, pp. 195–293.
- [129] X. Chen, Q. Chen, F. Guo, Y. Liao și Z. Zhao, „Extraction behaviors of rare-earths in the mixed sulfur-phosphorus acid leaching solutions of scheelite,” *Hydrometallurgy* , vol. 175, p. 326–332, 2018.
- [130] H. Onoda și R. Nakamura, „Recovery of neodymium from an iron–neodymium solution using phosphoric acid,” *Journal of Environmental Chemical Engineering* , vol. 2, p. 1186–1190, 2014.

- [131] B. Reddy, B. Kumar și S. Radhika, „Solid-liquid extraction of terbium from phosphoric acid medium using bifunctional phosphinic acid resin, Tulsion CH-96,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 27, p. 695–711, 2009.
- [132] B. Reddy și J. Kumar, „Rare earths extraction, separation, and recovery from phosphoric acid media,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 34, p. 226–240, 2016.
- [133] S. Radhika, V. Nagaraju, B. Kumar, M. Kantam și B. Reddy, „Solidliquid extraction of Gd(III) and separation possibilities of rare earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-93 and Tulsion CH-90 resins,” *Journal of Rare Earths*, vol. 30, p. 1270–1275, 2012.
- [134] B. Kumar, S. Radhika și B. Reddy, „Solid–liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and TPAR resins,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, p. 138–144, 2010.
- [135] S. Al-Thyabat și P. Zhang, „REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 124, p. 143–150, 2015.
- [136] A. Ikeda, T. Suzuki, M. Aida, Y. Fujii, T. Mitsugashira, M. Hara și M. Ozawa, „A Novel Chromatographic Separation Technique using Tertiary Pyridine Resin for the Partitioning of Trivalent Actinides and Lanthanides,” in *The 1st COE-INES International Symposium*, Tokyo, 2004.
- [137] L. Zhu, L. Guo, Z. Zhang, J. Chen și S. Zhang, „The preparation of supported ionic liquids (SILs) and their application in rare metals separation,” *Science China Chemistry*, vol. 55, p. 1479–1487, 2012.
- [138] F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya și M. Goto, „Uphill transport of rare-earth metals through a highly stable supported liquid membrane based on an ionic liquid,” *Analytical Sciences*, vol. 26, p. 289–290, 2010.
- [139] J. J. K. Tang, „Rare earth elements adsorption onto Carrizo sand: Influence of strong solution complexation,” *Chemical Geology*, vol. 279, p. 120–133, 2010.
- [140] G. Moldoveanu și V. Papangelakis, „Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism,” *Hydrometallurgy*, vol. 117–118, p. 71–78, 2012.
- [141] Y. Takahashi, K. Kondo, A. Miyaji, Y. Watanabe, Q. Fan, T. Honma și K. Tanaka, „Recovery and Separation of Rare Earth Elements Using Salmon Milt,” *PLoS ONE*, vol. 9, 2014.
- [142] X. Yang și J. Zhang, „Recovery of rare earth from ion-adsorption rare earth ores with a compound lixiviant,” *Separation and Purification Technology*, vol. 142, p. 203–208, 2015.
- [143] D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, vol. 2, London: Imperial College Press, 1988.
- [144] P. Atkins și J. de Paula, *Atkins’ Physical Chemistry*, Eighth Edition ed., Oxford University Press, 2006.
- [145] I. Murgulescu, T. Oncescu și E. Segal, *Introducere in chimie fizica. Cinetica chimica si cataliza*, vol. II, Bucuresti: Editura Academiei Republicii Socialiste Romania, 1981.

- [146] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscon, R. Pierotti, R. J. și T. Siemieniewska, „Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57 , pp. 603-619, 1985.
- [147] F. Rodriguez-Reinoso și A. Linares-Solano, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, New York: P.A. Thrower and Marcel Dekker, 1989.
- [148] H. Biehm, „Some Aspects of the surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons,” *Carbon*, vol. 32, pp. 759-764, 1994.
- [149] J. Garcia-Araya, F. Beltra, P. Lvarez și F. Masa, „Activated Carbon Adsorption of Some Phenolic Compounds Present in Agroindustrial Wastewater,” *Adsorption*, vol. 9, pp. 107-115, 2003.
- [150] P. Negrea, A. Negrea, M. Motoc, M. Ciopec, A. Gabor și C. Muntean, „Influence of pH on enzymatic extract with allelopathic potential,” *Revista de chimie*, vol. 67, pp. 372-374, 2016.
- [151] J. Rard, „Chemistry and Thermodynamics of Europium and Some of its simpler inorganic compound and aqueous species,” *Chemical Reviews*, vol. 85, pp. 555-582, 1985.
- [152] P. Zhang, Y. Wang, D. Zhang, H. Bai și V. Tarasov, „Calixarene-functionalized graphene oxide composites for adsorption of neodymium ions from the aqueous phase,” *RSC Advances* , vol. 6, pp. 30384-30394 , 2016.
- [153] A. Esposito, F. Pagnanelli și F. Veglio, „pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems,” *Chemical Engineering Sciences*, vol. 57, pp. 307-313 , 2002.
- [154] Z. Aksu și I. Isoglu, „Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp,” *Process Biochemistry*, vol. 40, pp. 3031-3044 , 2005.
- [155] Y. Zhu, Y. Zheng și A. Wang, „Preparation of granular hydrogel composite by the redox couple for efficient and fast adsorption of La (III) and Ce (III),” *Journal of Environmental Chemical Engineering* , vol. 3 , p. 1416-1425, 2015.
- [156] J. Febrianto, A. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati și S. Ismadji, „Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, p. 616-645, 2009.
- [157] D. Park, Y. Yun și J. Park, „The past, present, and future trends of biosorption,” *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, vol. 15 , p. 86-102, 2010 .
- [158] G. Crini și P. Badot, „Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature,” *Progress in Polymer Science* , vol. 33 , p. 399-447, 2008 .
- [159] M. Ahmed, „Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: review,” *Journal of Environmental Chemical Engineering* , vol. 4 , p. 89-99, 2016.
- [160] B. Volesky și Z. Holan, „Biosorption of heavy metals,” *Biotechnology Progress*, vol. 11, p. 235-50, 1995.

- [161] J. Wang și C. Chen, „Biosorbents for heavy metals removal and their future,” *Biotechnology Advances*, vol. 27, pp. 195-226, 2009.
- [162] P. Bhalara, D. Punetha și K. Balasubramanian, „A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, p. 1621-1634, 2014.
- [163] S. Lagergren, „About the theory of so-called adsorption of soluble substabces,” *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, vol. 24, pp. 1-39, 1898.
- [164] Y. M. G. Ho, „Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [165] Y. Ho, „Review of second-order models for adsorption systems,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, p. 681-689, 2006.
- [166] C. Plaza, M. Viera, E. Donati și E. Guibal, „Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes,” *Journal of Environmental Management*, vol. 129, p. 423-434, 2013.
- [167] Y. Ho, J. Ng și G. McKay, „Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics,” *Separation Science and Technology*, vol. 36, p. 241-261, 2001.
- [168] S. Ramos, A. Xavier, F. Teodoro, M. Elias, F. Goncalves și L. Gil, „Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II) and nickel(II), metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study,” *Industrial Crops and Products*, vol. 74, pp. 357-371, 2015.
- [169] H. Taylor, „The activation energy of adsorption processes,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 53, pp. 578-597, 1931.
- [170] A. Tassist, H. Lounici, N. Abdi și N. Mameri, „Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (*Streptomyces rimosus*),” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 183, p. 35-43, 2010.
- [171] S. Sert, C. Kütahyalı, S. Inan, Z. Talip, B. Cetinkaya și M. Eral, „Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder,” *Hydrometallurgy*, vol. 90, p. 13-18, 2008.
- [172] R. Gautam, M. Chattopadhyaya și S. Sharma, „Biosorption of Heavy Metals: Recent Trends and Challenges,” în *Wastewater Reuse and Management*, S. Sharma și R. Sanghi, Ed., Dordrecht: Springer Science+Business Media, 2013, p. 305-322.
- [173] I. Langmuir, „The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, p. 1361-1403, 1918.
- [174] H. Freundlich, „Über die Adsorption in Lösungen,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 57, p. 385-470, 1906.
- [175] R. Ullah, S. Haider, N. Bukhari, Y. Al-Zaghauer, A. Haider și Z. Ullah, „Ion exchange materials and its pharmaceutical applications,” în *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*, Nova Science Publisher, 2012, p. 1-14.

- [176] M. Ezoddin, F. Shemirani, K. Abdi, M. Khosravi Saghezchi și M. Jamali, „Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the reconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 178, pp. 900-905, 2010.
- [177] X. Huang, X. Chang, Q. He, Y. Cui, Y. Zhai și N. Jiang, „Tris(2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 157, p. 154-160, 2008.
- [178] Z. Li, X. Chang, Z. Hu, X. Huang, X. Zou, Q. Wu și R. Nie, „Zinco-modified activated carbon for solid-phase extraction and preconcentration of trace lead and chromium from environmental samples,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, p. 133-137, 2009.
- [179] A. Pereira, G. Ferreira, L. Caetano, M. Martines, P. Padilha, A. Santos și C. G.R., „Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, pp. 399-403, 2010.
- [180] I. Lopez-Garcia, P. Vinas, R. Romero-Romero și M. Hernandez-Cordoba, „Preconcentration and determination of boron in milk, infant formula, and honey samples by solid phase extraction-electrothermal atomic absorption spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 64, pp. 179-183, 2009.
- [181] R. Gao, Z. Hu, X. Chang, Q. He, L. Zhang, Z. Tu și e. al., „Chemically modified activated carbon with 1-acylthiosemicarbazide for selective solid-phase extraction and preconcentration of trace Cu(II), Hg(II) and Pb(II) from water samples,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, pp. 324-329, 2009.
- [182] M. Henry, „SPE technology: principles and practical consequences,” în *Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques, and Applications*, N. Simpson, Ed., New York, Marcel Dekker, 2000, p. 125-182.
- [183] S. Tokahoglu, S. Kartal și L. Elci, „Determination of some trace elements in high-purity aluminium, zinc and commercial steel by AAS after preconcentration on Amberlite XAD-1180 resin,” *Microchimica Acta*, vol. 127, p. 281-286, 1997.
- [184] L. Elci, M. Soylak, A. Uzun, E. Buyukpatir și M. Dogan, „Determination of trace impurities in some nickel compounds by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction using Amberlite XAD-16 resin,” *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 368, pp. 358-361, 2000.
- [185] A. Tunceli și A. Turker, „Determination of palladium in alloy by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of its iodide complex on Amberlite XAD-16,” *Analytical Sciences*, vol. 16, p. 81-85, 2000.
- [186] A. Tunceli și A. Turker, „Flame atomic absorption spectrometric determination of silver after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin from thiocyanate solution,” *Talanta*, vol. 51, nr. 5, p. 889-894, 2000.
- [187] M. Abdullah, L. Chiang și M. Nadeem, „Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by

- Amberlite polymeric adsorbents," *Chemical Engineering Journal*, vol. 146, nr. 3, p. 370–376, 2009.
- [188] A. Sabarudin, M. Oshima, T. Takayanagi, L. Hakim, K. Oshita, Y. Gao și S. Motomizu, „Functionalization of chitosan with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the adsorption/collection of uranium in water samples and its determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 581, nr. 2, pp. 214-220, 2007.
- [189] S. Cekić, H. Filik și R. Apak, „Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal (II) ions,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 505, nr. 1, pp. 15-24, 2004.
- [190] R. Sharma și P. Pant, „Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, nr. 1, p. 295–301, 2009.
- [191] G. Venkatesh și A. Singh, „2-[[1-(3,4-Dihydroxyphenyl)methylidene]amino]benzoic acid immobilized Amberlite XAD-16 as metal extractant,” *Talanta*, vol. 67, nr. 1, p. 187–194, 2005.
- [192] G. Venkatesh și A. Singh, „4-[[2-(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl]-1,2-benzenediol (HIMB) anchored Amberlite XAD-16: preparation and applications as metal extractants,” *Talanta*, vol. 71, nr. 1, p. 282–287, 2007.
- [193] C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow și H. Gesser, „Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals,” *Talanta*, vol. 37, nr. 5, p. 491–517, 1990.
- [194] S. Ferreira, J. Ferreira, A. Dantas, V. Lemos, N. Araújo și A. Costa, „Copper determination in natural water samples by using FAAS after preconcentration onto Amberlite XAD-2 loaded with calmagite,” *Talanta*, vol. 50, nr. 6, p. 1253–1259, 2000.
- [195] S. Ferreira, V. Lemos, B. Moreira, A. Costa și R. Santelli, „An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 403, nr. 1–2, pp. 259-264, 2000.
- [196] A. Ahmad, J. Siddique, M. Laskar, R. Kumar, S. Mohd-Setapar, A. Khatoon și R. Shiekh, „New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions: A review,” *Journal of Environmental Science*, vol. 31, pp. 104-123, 2015.
- [197] K. Yang și B. Xing, „Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application,” *Chemical Reviews*, vol. 110, nr. 10, p. 5989–6008, 2010.
- [198] R. Kumar și R. Ahmad, „Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW),” *Desalination*, vol. 265, nr. 1-3, p. 112–118, 2011.
- [199] R. Kumar, K. M. și N. Haq, „Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation. Critical Review,” *Environmental Science & Technology*, vol. 44, nr. 9, p. 1000–1035, 2014.

- [200] X. Liu, M. Wang, S. Zhang și B. Pan, „Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review,” *J. Environ. Sci.*, vol. 25 , nr. 7, p. 1263–1280, 2013.
- [201] M. Pentea, I. Sărac, I. Samfira, A. Negrea, M. Ciopec, M. Motoc, A. Gabor și P. Negrea, „Studies concerning disposal radionuclides by adsorption rabbit bone meal,” *Revista de chimie*, vol. 67, nr. 5, pp. 967-970, 2016.
- [202] R. Qadeer, „Adsorption of neodymium ions on activated charcoal from aqueous solutions,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 265, nr. 3, pp. 377-381, 2005.
- [203] L. Cheng, X. Wei, X. Hao, D. Ruan și S. Yu, „The removal of strontium(II) and neodymium(III) from their aqueous solutions on chrysotile nanotubes,” *Advanced Materials Research* , Vol. %1 din %2881-883 , pp. 519-524, 2014.
- [204] S. Lajevardi, R. Khanlou și M. Manoochehri, „Removal of Neodymium from Aqueous Solutions Using a New Fe-modified Nanoporous Adsorbent of Fe-MCM-41,” *Journal of Applied Chemical Research*, vol. 9, nr. 1, pp. 31-40, 2015.
- [205] L. Zhang, D. Wu, B. Zhu, Y. Yang și L. Wang, „Adsorption and Selective Separation of Neodymium with Magnetic Alginate Microcapsules Containing the Extractant 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, pp. 2280-2289, 2011.
- [206] K. Dev, R. Pathak și G. Rao, „Sorption behaviour of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on Amberlite XAD-4 resin functionalized with bicine ligands,” *Talanta*, vol. 48, nr. 3 , p. 579– 584, 1999 .
- [207] J. Guo, J. Cai și Q. Su, „Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition,” *J. Rare Earths*, vol. 27 , nr. 1, p. 22–27, 2009, .
- [208] H. Hubicka și D. Drobek, „Studies on separation of iminodiacetate complexes of lanthanum (III) from neodymium (III) and praseodymium (III) on anion-exchangers,” *Hydrometallurgy* , vol. 50 , nr. 1, p. 51–60, 1998.
- [209] H. Kaur și Y. Agrawal, „Functionalization of XAD-4 resin for the separation of lanthanides using chelation ion exchange liquid chromatography,” *Reactive and Functional Polymers* , vol. 65 , nr. 3, p. 277–283, 2005.
- [210] A. Zaki, T. El-Zakla și M. Abed El Geleel, „Modeling kinetics and thermodynamics of Cs⁺ and Eu³⁺ removal from waste solutions using modified cellulose acetate membranes,” *Journal of Membrane Science* , vol. 401– 402 , pp. 1-12, 2012.
- [211] D. Klemm, B. Heublein, H. Fink și A. Bohn, „Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44 , p. 3358–3393, 2005 .
- [212] B. Kosan, C. Michels și F. Meister, „Contribution to forming and analytical investigation of solution of cellulose and cellulose derivatives: a

- research and development topic of the TITK eV," *Macromol. Symp.* , vol. 223 , p. 1–12, 2005.
- [213] M. Crowley, B. Schroeder, A. Fredersdorf, S. Obara, M. Talarico, S. Kucera și J. McGinity, „Physicochemical properties and mechanism of drug release from ethyl cellulose matrix tablets prepared by direct compression and hot-melt extrusion,” *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 269, pp. 509-522, 2004.
- [214] P. Zugenmaier, „Characteristics of cellulose acetates: characterization and physical properties of cellulose acetates,” *Macromolecular Symposia*, vol. 208, p. 81–166, 2004.
- [215] T. Heinze și T. Liebert, „Chemical characteristics of cellulose acetate,” *Macromolecular Symposia* , vol. 208, p. 167–237, 2004.
- [216] X. Li, I. Kresse, Z. Xu și J. Springer, „Effect of temperature and pressure on gas transport in ethyl cellulose membranes,” *Polymer* , vol. 42 , p. 6801–6810, 2001.
- [217] D. N. K. Barton și O. Meth-Cohn, Ed., *Comprehensive Natural Products Chemistry*, vol. 3, Oxford: Elsevier Science, 1999.
- [218] D. Klemn, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze și W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, vol. 1, Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [219] L. Dolatyari, M. Yaftian și S. Rostamnia, „Adsorption characteristics of Eu (III) and Th (IV) ions onto modified mesoporous silica SBA-15 materials,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 174–184, p. 60, 2016.
- [220] F. Ferrero, „Adsorption of Methylene Blue on magnesium silicate: Kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents,” *Journal of Environmental Sciences* , vol. 22, nr. 3, pp. 467-473, 2010 .
- [221] F. Ciesielczyk, A. Krysztafkiewicz și J. T., „Magnesium silicates – adsorbents of organic compounds,” *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 8435-8442, 2007.
- [222] C. Davidescu, A. Gabor, A. Negrea, M. Ciopec, P. Negrea și M. Motoc, „Novel absorbent used for cesium removal from aqueous solutions,” *Revista de chimie*, vol. 68, nr. 3, pp. 470-473, 2017.
- [223] A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec și L. Lupa, „Behaviour of silica and florisil as solid supports in the removal process of As(V) from aqueous solutions,” *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, pp. 1-9, 2015.
- [224] L. Lupa, A. Negrea, M. Ciopec și P. Negrea, „Cs+ removal from aqueous solutions through adsorption onto florisil impregnated with trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride,” *Molecules* , vol. 18, pp. 12845-12856, 2013.
- [225] A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec și P. Negrea, „Use of magnesium silicate functionalized with thiourea for Sr(II) and Tl(I) removal from polluted water,” în *WIT Transactions on Ecology and Environment, Water Pollution XIII*, 2016.
- [226] A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, M. Butnariu, C. Ianăși, C. Muntean și P. Negrea, „Lanthanum separation from aqueous solutions using magnesium silicate functionalised with tetrabutylammonium

- dihydrogen phosphate," *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 61, pp. 535-542, 2016.
- [227] A. Negrea, M. Ciopec, L. Lupa, P. Negrea și A. Gabor, „Influence of the solid support base impregnated with IL on the sorption of various radionuclides from aqueous solutions,” *AWERProcedia Advances in Applied Sciences*, vol. 1, pp. 241-250, 2013.
- [228] M. Gavrilescu, „Removal of heavy metals from the environment by biosorption,” *Engineering in Life Sciences*, vol. 4, nr. 3, p. 219–232, 2004.
- [229] H. K. R. Y. R. W. Y. Y. H. Moriwaki, „Adsorption of rare earth ions onto the cell walls of wild-type and lipoteichoic acid-defective strains of *Bacillus subtilis*,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 97, nr. 8, p. 3721–3728, 2013.
- [230] Y. Takahashi, X. Chatellier, K. Hattori, K. Kato și D. Fortin, „Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats,” *Chemical Geology*, vol. 219, p. 53–67, 2005.
- [231] E. Emmanuel, V. Vignesh, B. Anandkumar și S. Maruthamuthu, „Bioaccumulation of cerium and neodymium by *Bacillus cereus* isolated from rare earth environments of Chavara and Manavalakurichi, India,” *Indian Journal of Microbiology*, vol. 51, nr. 4, p. 488–495, 2011.
- [232] D. Park, D. Reed, M. Yung, A. Eslamimanesh, M. Lencka, A. Anderko, Y. Fujita, R. Riman, A. Navrotsky și Y. Jiao, „Bioadsorption of rare earth elements through cell surface display of lanthanide binding tags,” *Environmental Science & Technology*, vol. 50, nr. 5, pp. 2735-2742, 2016.
- [233] J. Dodson, H. Parker, A. Garcia, A. Hicken, H. Asemave, T. Farmer, J. Clarka și A. Hunt, „Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use,” *Green Chemistry*, vol. 17, p. 1951–1965, 2015.
- [234] P. Dutta, D. Joydeep și V. Tripathi, „Chitin and chitosan: Properties and applications,” *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. %1 din %263,, p. 20–31, 2004.
- [235] Y. Chen, B. Zhu, D. Wu, Q. Wang, Y. Yang, W. Ye și J. Guo, „Eu(III) adsorption using di(2-thylhexly) phosphoric acid-immobilized magnetic GMZ bentonite,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 181–182, p. 387–396, 2012.
- [236] J. Roosen, J. Pype, K. Binnemans și S. Mullens, „Shaping of alginate-silica hybrid materials into microspheres through vibrating-nozzle technology and their use for the recovery of neodymium from aqueous solutions,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, nr. 51, p. 12836–12846, 2015.
- [237] D. Masram, „Polymer Based Ion Exchange Resin,” în *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*, N. M. și Z. Al-Othman, Ed., USA, Nova Science Publisher, 2013, p. 15–44.
- [238] A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, C. Muntean, P. Negrea, C. Ianasi și M. Butnariu, „Magnesium silicate doped with environmentally friendly extractants used for rare earth elements adsorption,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 63, pp. 124-134, 2017.

- [239] Z. Cai, J. Li., K. Liew și J. Hu, „Effect of La₂O₃-dopping on the Al₂O₃ supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 330 , pp. 10-17, 2010.
- [240] R. Niranjana, C. Koushik, S. Saravanan, A. Moorthi, M. Vairamani și N. Selvamurugan, „A novel injectable temperature-sensitive zinc doped chitosan/β-glycerophosphate hydrogel for bone tissue engineering,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 54 , pp. 24-29, 2013.
- [241] R. Luckay, F. Mebrahtu, C. Esterhuysen și K. Koch, „Extraction and transport of gold(III) using some acyl(aryl)thiourea ligands and a crystal structure of one of the complexes,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 13, pp. 468-470, 2010.
- [242] M. Delgado-Povedano și M. Luque de Castro, „A review on enzyme and ultrasound: A controversial but fruitful relationship.,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 889, pp. 1-21, 2015.
- [243] A. Warshawsky, „Extraction with solvent-impregnated resins,” în *Ion Exchange and Solvent Extraction*, vol. 8, J. Marinsky și Y. Marcus, Ed., New York, Marcel-Dekker, 1981, pp. 229-310.
- [244] R. Juang, „Preparation, properties and sorption behavior of impregnated resins containing acidic organophosphorus extractants,” *Proceedings of the National Science Council, Republic of China, Part A*, vol. 23, nr. 3, pp. 353-364, 1999.
- [245] B. Burghoff, J. Marques, B. van Lankvelt și A. de Haan, „Solvent impregnated resins for MTBE removal from aqueous environments,” *Reactive & Functional Polymers* , vol. 70 , p. 41-47, 2010.
- [246] L. Ju, Y. Wan, X. Wang, Q. Liang, Z. Li și S. Xu, „Efficient visible light photocatalytic activity of tetranitro substituted cobalt phthalocyanine-attapulgite hybrid materials fabricated by ultrasonic impregnation method,” *Optik* , vol. 127, pp. 4127-4130, 2016.
- [247] M. Barathi, A. Santhana Krishna Kumar și N. Rajesh, „A novel ultrasonication method in the preparation of zirconium impregnated cellulose for effective fluoride adsorption,” *Ultrasonics Sonochemistry* , vol. 21 , p. 1090-1099, 2014.
- [248] S. Sawant, A. Anil, V. Krishnamurthy, C. Gaonkar, J. Kolwalkar, L. Khandeparker, D. Desai, A. Mahulkar, V. Ranade și A. Pandit, „Effect of hydrodynamic cavitation on zooplankton: a tool for disinfection,” *Biochemical Engineering Journal*, vol. 42, pp. 320-328, 2008.
- [249] A. Iskalieva, B. Yimmou, P. Gogate, M. Horvath, P. Horvath și L. Csoka, „Cavitation assisted delignification of wheat straw: a review,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 19, pp. 984-993, 2012.
- [250] Y. Sun, G. Ma, X. Ye, Y. Kakuda și R. Meng, „Stability of all-trans-β-carotene under ultrasound treatment in a model system: effects of different factors, kinetics and newly formed compounds,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17 , p. 654-661, 2010.
- [251] B. Bittmann, *Ultraschall-Dispergierung von Anorganischen Nanopartikeln in Epoxidharz und Charakterisierung der Resultierenden Werkstoffe* [Ph.D. thesis], Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe, 2009.

- [252] S. Burnside și E. Giannelis, „Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites,” *Chemistry of Materials*, vol. 7, nr. 9, pp. 1597-1600, 1995.
- [253] S. Park, N. Bernet, S. de la Roche și H. Hahn, „Processing of iron oxide-epoxy vinyl ester nanocomposites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 37, nr. 5, pp. 465-476, 2003.
- [254] R. West și V. Malhotra, „Rupture of nanoparticle agglomerates and formulation of Al₂O₃-epoxy nanocomposites using ultrasonic cavitation approach: effects on the structural and mechanical properties,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 46, nr. 4, pp. 426-430, 2006.
- [255] H. Mahfuz, M. Uddin, V. Rangari, M. Saha, S. Zainuddin și S. Jeelani, „High strain rate response of sandwich composites with nanophased cores,” *Applied Composite Materials*, vol. 12, nr. 3-4, pp. 193-211, 2005.
- [256] H. Xia și Q. Wang, „Preparation of conductive polyaniline/ nanosilica particle composites through ultrasonic irradiation,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, nr. 11, pp. 1811-1817, 2003.
- [257] A. Yasmin, J. Luo și I. Daniel, „Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites,” *Composites Science and Technology*, vol. 66, nr. 9, pp. 1182-1189, 2006.
- [258] B. Bittmann, F. Hauptert și A. Schlarb, „Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 16, nr. 5, pp. 622-628, 2009.
- [259] E. Occhino, I. Hernando, E. Llorca, L. Neri și P. Pittia, „Effect of vacuum impregnation treatments to improve quality and texture of zucchini (Cucurbita pepo, L),” *Procedia Food Science*, vol. 1, pp. 829-835, 2011.
- [260] G. Badillo, L. Segura și J. Laurindo, „Theoretical and experimental aspects of vacuum impregnation of porous media using transparent etched networks,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 37, pp. 1219-1226, 2011.
- [261] J. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar și A. Sastre, „Solvent impregnated resins containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. I. Preparation and study of the retention and distribution of the extractant on the resin,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 12, pp. 349-369, 1994.
- [262] S. Akita și H. Takeuchi, „Sorption and separation of divalent metals by a macromolecular resin containing organophosphorus acids,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 37, pp. 303-306, 1992.
- [263] S. Akita și H. Takeuchi, „Column sorption and separation of divalent metals by a macromolecular resin containing organophosphorus acids,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 26, pp. 442-444, 1993.
- [264] S. Akita, K. Hirano, Y. Ohashi și H. Takeuchi, „Equilibrium distribution of palladium between hydrochloric acid solution and a macromolecular resin containing tri-n-octylamine,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 11, pp. 797-810, 1993.
- [265] S. Akita, T. Maeda și H. Takeuchi, „Metal sorption characteristics of macromolecular resin containing D2EHPA,” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 27, pp. 126-129, 1994.

- [266] J. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar și A. Sastre, „Extraction studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) with impregnated and Levextrel resins containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid,” *Hydrometallurgy*, vol. 36, pp. 131-142, 1994.
- [267] R. Juang și M. Chen, „Comparative equilibrium studies on the sorption of metal ions with macroporous resins containing a liquid ion-exchanger,” *Separation Science and Technology*, vol. 32, pp. 1017-1035, 1997.
- [268] R. Juang și M. Chen, „Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, pp. 813-820, 1997.
- [269] J. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar și A. Sastre, „Solvent impregnated resins containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. II. Study of the distribution equilibria of Zn, Cu and Cd,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 12, pp. 371-391, 1994.
- [270] R. Juang și M. Chen, „Competitive sorption of metal ions from binary sulfate solutions with solvent-mpregnated resins,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 34, pp. 93-102, 1997.
- [271] K. Jerabek, L. Hankova, A. Strikovskiy și A. Warshawsky, „Solvent impregnated resins: Relation between impregnation process and polymer support morphology. I. Di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid,” *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 1 din 228, , pp. 201-207, 1996.
- [272] M. Rovira, L. Hurtado, J. Cortina, J. Arnaldos și A. Sastre, „Impregnated resins containing di(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid for extraction of palladium(II). I. Preparation and study of the retention and distribution of the extractant on the resin,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 16, pp. 545-564, 1998.
- [273] A. Strikovskiy, K. Jerabek, J. Cortina, A. Sastre și A. Warshawsky, „Solvent impregnated resins containing dialkyldithiophosphoric acid on Amberlite XAD-2: Extraction of copper and comparison to the liquid-liquid extraction,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 28, pp. 149-158, 1996.
- [274] Y. Wakui, H. Matsunaga și T. Suzuki, „Distribution of rare earth elements between (2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexylphosphonate)-impregnated resin and acid aqueous solution,” *Analytical Sciences*, vol. 4, pp. 325-327, 1988.
- [275] Y. Wakui, H. Matsunaga și T. Suzuki, „Selective recovery of trace scandium from acid aqueous solution with (2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexylphosphonate)-impregnated resin,” *Analytical Sciences*, vol. 5, pp. 189-193, 1989.
- [276] S. Kuang, Z. Zhang, Y. Li, G. Wu, H. Wei și W. Lia, „Selective extraction and separation of Ce(IV) from thorium and trivalent rare earths in sulfate medium by an α -aminophosphonate extractant,” *Hydrometallurgy*, vol. 167, p. 107-114, 2017.
- [277] J. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo și M. Pesavento, „Solvent impregnated resin containing Cyanex 272. Preparation and application to the extraction and separation of divalent metals,” *Reactive Polymers*, vol. 18, pp. 67-75, 1992.
- [278] J. M. N. Cortina, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo și M. Pesavento, „Solvent impregnated resins containing di(2,4,4-

- trimethylpentyl)phosphinic acid. I. Comparative study of di(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid adsorbed on Amberlite XAD-2 and dissolved in toluene," *Reactive Polymers*, vol. 21, pp. 89-101, 1993.
- [279] J. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo și M. Pesavento, „Solvent impregnated resins containing di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. II. Study of the distribution equilibria of Zn, Cu and Cd," *Reactive Polymers*, vol. 21 , pp. 103-116.
- [280] J. M. N. Cortina, A. Sastre și M. Aguilar, „Solid-liquid extraction studies of divalent metals with impregnated resins containing mixtures of organophosphorous extractants," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 32 , pp. 221-229, 1997.
- [281] K. Yoshizuka, Y. Sakamoto, Y. Baba și K. Inoue, „Distribution equilibria in the adsorption of cobalt(II) and nickel(II) on Levextrel resin containing Cyanex 272," *Hydrometallurgy*, vol. 23, pp. 309-318, 1990.
- [282] J. Wang, M. Xie, J. Ma, H. Wang și S. Xu, „Extractant (2,3-dimethylbutyl)(2,4,40-trimethylpentyl)phosphinic acid (INET-3) impregnated onto XAD-16 and its extraction and separation performance for heavy rare earths from chloride media," *Journal of Rare Earth*, vol. 35, pp. 1239-1247, 2017.
- [283] I. Villaescusa, V. Salvado, J. de Pablo, M. Valiente și M. Aguilar, „Liquid-solid extraction of gold(III) from aqueous chloride solutions by macroporous impregnated with triisobutyl phosphine sulfide (Cyanex 471)," *Reactive Polymers*, vol. 17 , pp. 69-73, 1992.
- [284] J. Cortina, N. Miralles, A. Sastre și M. Aguilar, „Solid-liquid extraction studies of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from chloride media with impregnated resins containing mixtures of organophosphorous compounds immobilized onto Amberlite XAD-2," *Hydrometallurgy*, vol. 37, pp. 301-322, 1995.
- [285] S. Gonzalez-Luque și M. Streat, „Uranium sorption from phosphoric acid solutions using selective ion exchange resins. II. Kinetic studies," *Hydrometallurgy*, vol. 11 , pp. 227-245, 1983.
- [286] S. Ansari și P. Mohapatra, „A review on solid phase extraction of actinides and lanthanides with amide based extractants," *Journal of Chromatography A*, vol. 1499 , p. 1-20, 2017.
- [287] J. M. N. Cortina, M. Aguilar și A. Warshawsky, „Solid-liquid distribution studies of divalent metals from nitrate media using impregnated resins containing a bifunctional organophosphorous extractant (o-methyldihexylphosphine oxide o'-hexyl-2-ethylphosphoric acid)," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 27, pp. 61-73, 1995.
- [288] E. Horwitz, M. Dietz, D. Nelson, J. LaRosa și W. Fairman, „Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorus extractant," *Analytica Chimica Acta* , vol. 238, pp. 263-271, 1990.
- [289] Y. Zhu și R. Jiao, „Chinese experience in the removal of actinides from highactive waste by tri alkyl phosphine oxide extraction," *Nuclear Technology*, vol. 108, p. 361-369, 1994.
- [290] J. Glatz, C. Song, L. Koch și H. Bokelund, „Hot tests of the TRPO process for the removal of TRU elements from HLLW, Global '95," în

International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Versailles, 1995.

- [291] Y. Morita și M. Kubota, „Extraction of neptunium with di-isodecyl phosphoric acid from nitric acid solution containing hydrogen peroxide,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 6 , p. 233–246, 1988.
- [292] Y. Morita, I. Yamaguchi, Y. Kondo, K. Shirahashi, I. Yamagishi și M. Kubota, „Research and development on the partitioning process at JAERI,” în *Proceedings of a Technical Committee Meeting Held*, Vienna, 1993.
- [293] G. Modolo, H. Vijgen, D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel și P. Baron, „DIAMEX counter-current extraction process for recovery of trivalent actinides from simulated high active concentrate,” *Separation Science and Technology*, vol. 42, p. 439–452 , 2007.
- [294] S. Purroy, P. Baron, B. Christiansen, J. Glatz, C. Madic, R. Malmbeck și G. Modolo, „First demonstration of a centrifugal solvent extraction process for minor actinides from a concentrated spent fuel solution,” *Separation and Purification Technology*, vol. 45 , p. 157–162, 2005.
- [295] R. Malmbeck, O. Courson, G. Pagliosa, K. Romer, B. Satmark, J. Glatz și P. Baron, „Partitioning of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process. Part 2 – hot continuous counter-current experiment,” *Radiochimica Acta*, vol. 88 , p. 865–871, 2000.
- [296] L. Kumbhare, D. Prabhu, G. Mahajan, S. Sriram și V. Manchanda, „Development of the DIAMEX process for treating PHWR high-level liquid waste,” *Nuclear Technology*, vol. 139 , p. 253–262, 2002.
- [297] C. Liao, Y. Liang, Y. Jiao și J. Xue, „Separating thulium ytterbium lutetium with Cyanex272 impregnated resin using extraction chromatography,” *Chinese Journal of Rare Metals* , vol. 31, nr. 6, p. 824, 2007.
- [298] Q. Jia, Z. Wang, D. Li și C. Niu, „Adsorption of heavy rare earth (III) with extraction resin containing bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic acid,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 374, nr. 1, pp. 434–437, 2004.
- [299] H. Matsunaga și T. Suzuki, „Selective separation and concentration macroreticular hydrophobic resin loaded with tri-n-octylamine,” *Nippon Kagaku Kaishi*, Vol. %1 din %2859-865, 1986.
- [300] I. Villaescusa, V. Salvado și J. de Pablo, „Liquid-liquid chloride dissolved in toluene and impregnated on Amberlite XAD-2 resin,” *Hydrometallurgy*, vol. 41, pp. 303–311, 1996.
- [301] I. Villaescusa, V. Salvado și J. de Pablo, „Liquid-liquid and solid-liquid extraction of gold by trioctylmethylammonium chloride dissolved in toluene and impregnated on Amberlite XAD-2 resin,” *Hydrometallurgy*, vol. 41, nr. 2-3, pp. 303–311, 1996.
- [302] E. Horwitz, M. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. Maxwell și M. Nelson, „Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: Application to the characterization of high level nuclear waste solution,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 310, pp. 63–78, 1995.

- [303] A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, P. Negrea și M. Butnariu, „Separation of La(III) using functionalized material on fixed bed column,” *Revista de chimie*, vol. 67, nr. 11, pp. 2225-2227, 2016.
- [304] M. Ciopec, A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, P. Negrea și N. Duteanu, „Eu(III) removal by tetrabutylammonium di-hydrogen phosphate (TBAH2P) functionalized polymers,” *Arabian Journal of Chemistry*, 2018.
- [305] B. Gupta, I. Singh și H. Mahandra, „Extraction and separation studies on Pt(IV), Ir(III) and Rh(III) using sulphur containing extractant,” *Separation and Purification Technology*, vol. 132, pp. 102-109, 2014.
- [306] A. Negrea, Gabor, A., Davidescu, C.M., Ciopec, M., Muntean, C., Negrea, P., N. Duteanu și A. Barbulescu, „Rare Earth Elements Removal From Water Using Natural Polymers,” *Scientific Reports*, vol. 8, pp. 1-11, 2018.
- [307] A. Negrea, A. Gabor, C. Davidescu, M. Ciopec, P. Negrea și N. Duteanu, „Kinetics and thermodynamics modelling of Nd(III) removal from aqueous solution using modified Amberlite XAD7,” *Journal of Rare Earths*.
- [308] A. Naser, G. El-deen, A. Bhran, S. Metwally și A. El-Kamash, „Elaboration of impregnated composite for sorption of europium and neodymium ions from aqueous solutions,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 32, p. 264-272, 2015.
- [309] M. Hughes și C. Purdey, „Use of solvent-impregnated polymer to extract copper from certain acid solutions,” *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C*, vol. 85, pp. 124-132, 1976.
- [310] A. Warshawsky și A. Patchornik, „Recent developments in metal extraction by solvent impregnated resins,” în *The Theory and Practice of Ion Exchange*, London, 1976.
- [311] E. Horwitz, R. Chiarizia și M. Dietz, „A novel strontium-selective extraction chromatographic resin,” *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 10, pp. 313-336, 1992.
- [312] A. Gabor, C. Davidescu, A. Popa, A. Negrea, M. Ciopec, M. Motoc, L. Lupa și P. Negrea, „Equilibrium studies for crown ether impregnated solid support used in the removal process of Nd(III), La(III), Sr(II), Tl(I), Eu(III),” *Revista de Chimie*, vol. 67, nr. 3, pp. 580-583, 2016.
- [313] S. Hoshi, H. Fujisawa, K. Nakamura, S. Nakata, M. Uto și K. Akatsuka, „Preparation of Amberlite XAD resins coated with dithiosemicarbazone compounds and preconcentration of some metal ions,” *Talanta*, vol. 41, pp. 503-507, 1994.
- [314] A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, C. Muntean, N. Duteanu și P. Negrea, „Sorption properties of Amberlite XAD7 functionalized with sodium β -glycerophosphate,” *Pure and Applied*, vol. 88, nr. 12, pp. 1143-1154, 2016.
- [315] A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, I. Grozav, P. Negrea și N. Duțeanu, „Optimizing the Lanthanum adsorption process onto chemically modified biomaterials using factorial and response surface

- design," *Journal of Environmental Management*, vol. 204, pp. 839-844, 2017.
- [316] R. Bai, Y. Zhang, Z. Zhao, Q. Liao, P. Chen, P. Zhao, W. Guo, F. Yang și L. Li, „Rapid and highly selective removal of lead in simulated wastewater of rare-earth industry using diglycolamic-acid functionalized magnetic chitosan adsorbents," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 59, pp. 416-424, 2018.
- [317] Q. Sen, L. Shun, D. Yamin, S. Xiang, W. Yanlianga, S. Yinglin și S. Xiaoqi, „A high-performance impregnated resin for recovering thorium from radioactive rare earth waste residue," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 237, p. 380-386, 2017.
- [318] H. Hou, Y. Wang, J. Xu și J. Chen, „Solvent extraction of La(III) with 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA) by membrane dispersion micro-extractor," *Journal of Rare Earths*, vol. 31, nr. 11, p. 1114-1118, 2013.
- [319] N. Das și D. Das, „Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview," *Journal of Rare Earths*, vol. 31, nr. 10, p. 933-943, 2013.
- [320] H. Moriwaki și H. Yamamoto, „Interactions of microorganisms with rare earth ions and their utilization for separation and environmental technology," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 97, nr. 1, p. 1-8, 2013.
- [321] I. Anastopoulos, A. Bhatnagar și E. Lima, „Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 221, p. 954-962, 2016.
- [322] J. Varshini și N. Das, „Relevant approach to assess the performance of Biowastematerials for the recovery of lanthanum(III) from aqueous medium," *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 5, p. 88-94, 2014.
- [323] D. Das, C. Varshini și N. Das, „Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: batch and column studies," *Minerals Engineering*, vol. 69, p. 40-56, 2014.
- [324] S. Xiaoqi, L. Huimin, S. Mahurin, L. Rui, H. Xisen și D. Sheng, „Adsorption of rare earth ions using carbonized polydopamine nano carbon shells," *Journal of Rare Earths*, vol. 34, pp. 77-82, 2016.
- [325] K. Yadav, K. Dasgupta, D. Singh, M. Anitha, L. Varshney și H. Singh, „Solvent impregnated carbon nanotube embedded polymeric composite beads: An environment benign approach for the separation of rare earths," *Separation and Purification Technology*, vol. 143, pp. 115-124, 2015.
- [326] A. Gładysz-Płaska, M. Majdan și E. Grabias, „Adsorption of La, Eu and Lu on raw and modified red clay," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 301, pp. 33-40, 2014.
- [327] A. Galhoum, M. Mafhouz, S. Abdel-Rehem, N. Gomaa, A. Atia, T. Vincent și E. Guibal, „Cysteine-functionalized chitosan magnetic nano-based particles for the recovery of light and heavy rare earth metals: uptake kinetics and sorption isotherms," *Nanomaterials*, vol. 5, pp. 154-179, 2015.

- [328] T. Ogata, H. Narita și M. Tanaka, „Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid,” *Hydrometallurgy*, vol. 152, pp. 178-182, 2015 .
- [329] I. Liatsou, M. Efstathiou și I. Pashalidis, „Adsorption of trivalent lanthanides by marine sediments,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* , vol. 304 , pp. 41-45, 2015.
- [330] E. Delrish, A. Khanchi, M. Outokesh, A. Tayyebi și K. Tahvildari, „Study on the Adsorption of Samarium and Gadolinium Ions by a Biopolymer Microcapsules Containing DEHPA/TOPO Extract,” *Journal of Applied Chemical Research*, vol. 8 , pp. 61-69, 2014.
- [331] C. Gok, „Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 301 , p. 641-651, 2014.
- [332] F. Granados-Correa, J. Vilchis-Granados, M. Jiménez-Reyes și L. Quiroz-Granados, „Adsorption behaviour of La (III) and Eu (III) ions from aqueous solutions by hydroxyapatite: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies,” *Journal of Chemical Education*, vol. 2013 , p. 1-9, 2013.
- [333] S. Koochaki-Mohammadpour, M. Torab-Mostaedi, A. Talebizadeh-Rafsanjani și F. Naderi-Behdani, „Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of lanthanum and dysprosium on oxidized multiwalled carbon nanotubes,” *J. Dispers. Sci. Techno*, vol. 35, pp. 244-254, 2014.
- [334] T. Yao, Y. Xiao, X. Wu, C. Guo, Y. Zhao și X. Chen, „Adsorption of Eu (III) on sulfonated graphene oxide: combined macroscopic and modeling techniques,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 215 , p. 443-448, 2016.
- [335] Z. Guo, Y. Li, S. Pan și J. Xu, „Fabrication of Fe₃O₄ @cyclodextrin magnetic composite for the high-efficient removal of Eu (III),” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 206 , p. 272-277, 2015.
- [336] R. Ashour, R. El-Sayed, A. Abdel-Magied, A. Abdel-khalek, M. Ali, K. Forsberg, A. Uheida, M. Muhammedf și J. Dutta, „Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, pp. 286-296, 2017.
- [337] X. Zheng, C. Wang, J. Dai, W. Shi și Y. Yan, „Design of mesoporous silica hybrid materials as sorbents for the selective recovery of rare earth metals,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 10327-10335, 2015.
- [338] M. Butnariu, P. Negrea, L. Lupa, M. Ciopec, A. Negrea, M. Pentea, I. Sarac și I. Samfira, „Remediation of Rare Earth Element Pollutants by Sorption Process Using Organic Natural Sorbents,” *International journal of environmental research and public health*, vol. 12, pp. 11278-11287, 2015.
- [339] E. Cadogan, C. Lee, S. Popuri și H. Lin, „Efficiencies of chitosan nanoparticles and crab shell particles in europium uptake from aqueous solutions through biosorption: Synthesis and characterization,” *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 95, pp. 232-240, 2014.

- [340] F. Zhao, E. Repo, Y. Meng, X. Wang, D. Yin și M. Sillanpää, „An EDTA- β -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 465, pp. 215-224, 2016.
- [341] R. Safarwali, M. Yaftian și A. Zamani, „Solvent extraction-separation of La(III), Eu(III) and Er(III) ions from aqueous chloride medium using carbamoyl-carboxylic acid extractants,” *Journal of Rare Earths*, vol. 34, nr. 1, pp. 91-98, 2016.
- [342] A. Naser, G. El-deen, A. Bhran, S. Metwally și A. El-Kamash, „Elaboration of Impregnated Composite for Sorption of Europium and Neodymium Ions from Aqueous Solutions,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 32, pp. 264-272, 2015.
- [343] F. Wang, J. Zhao, X. Wei, F. Huo, W. Li, Q. Hu și H. Liu, „Adsorption of rare earths (III) by calcium alginate-poly glutamic acid hybrid gels,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 89, pp. 969-977, 2014.
- [344] L. Zeng, „A method for preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal,” *Water Research*, vol. 37, pp. 4351-4358, 2003.
- [345] J. Cortina și A. Warshawsky, *Solvent Extraction & Ion Exchange*, vol. 13, J. Marinsky și Y. Marcus, Ed., New York: Marcel Dekker, 1997.
- [346] B. An, T. Steinwinder și D. Zhao, „Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger,” *Water Research*, vol. 39, pp. 4993-5004, 2005.
- [347] N. Belkhouche și M. Didi, „Extraction of Bi(III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD-1180,” *Hydrometallurgy*, vol. 103, pp. 60-67, 2010.
- [348] M. Chabani, A. Amrane și A. Bensmaili, „Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA-400 resin,” *Desalination*, vol. 206, pp. 560-567, 2007.
- [349] M. Chanda, K. O`Driscoll și G. Rempel, „Ligand exchange sorption of arsenate and arsenite anions by chelatin resins in ferric ion form: II. Iminodiacetic chelatin resin Chelex 100,” *Reactive Polymers*, vol. 8, pp. 85-95, 1988.
- [350] A. Hosseini-Bandegharai, M. Hosseini, M. Sarw-Ghadi, S. Zowghi, E. Hosseini și H. Hosseini-Bandegharai, „Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(IV),” *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, pp. 190-198, 2010.
- [351] S. Mustafa, K. Shah, A. Naeem, M. Waseem și M. Tahir, „Chromium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na),” *Journal of Hazardous Material*, vol. 160, pp. 1-5, 2008.
- [352] B. Saha, R. Gill, D. Bailey, N. Kabay și A. M., „Sorption of Cr(VI) from aqueous solution By Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 60, pp. 223-244, 2004.

- [353] X. Zhu și A. Jyo, „Removal of arsenic(V) by zirconium(IV)-loaded phosphoric acid chelating resin,” *Separation Science and Technology*, vol. 36, pp. 3175-3189, 2001.
- [354] E. Nor Hidawati și A. Mimi Sakinah, „Treatment of Glycerin Pitch from biodiesel production,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 2, p. 309-313, 2011.
- [355] J. Kubicki, K. Paul, L. Kabalan, Q. Zhu, M. Mroziak, M. Aryanpour, A. Pierre-Louis și D. Strongin, „ATR-FTIR and density functional theory study of the structures, energetics, and vibrational spectra of phosphate adsorbed onto goethite,” *Langmuir*, vol. 28, pp. 14573-14587, 2012.
- [356] J. Liskova, L. Bacakova, A. Skwarczynska, O. Musial, V. Bliznuk, K. De Schampelaere, Z. Modrzejewska și T. Douglas, „Development of thermosensitive hydrogels of chitosan, sodium and magnesium glycerophosphate for bone regeneration applications,” *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 6, pp. 192-203, 2015.
- [357] V. Vassileva și P. Petrova, „Formation and characterization of bithiourea zinc formate,” *Croatica Chemica Acta*, vol. 78, p. 295-299, 2005.
- [358] D. Borah, S. Satokawa, S. Kato și T. Kojima, „Surface-modified carbon black for As (V) removal,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 319, nr. 1, pp. 53-62, 2008.
- [359] D. Borah, S. Satokawa, S. Kato și T. Kojima, „Sorption of As(V) from aqueous solution using acid modified carbon black,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, pp. 1269-1277, 2009.
- [360] M. Ciopec, C. Davidescu, A. Negrea, L. Lupa, P. Negrea, A. Popa și C. Muntean, „Use of D2EHPA-impregnated XAD7 resin for the removal of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solution,” *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 10, nr. 10, pp. 1597-1608, 2011.
- [361] C. Davidescu, M. Ciopec, A. Negrea, A. Popa, L. Lupa, P. Negrea, C. Muntean și M. Motoc, „Use of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) impregnated XAD7 copolymer resin for the removal of chromium (III) from water,” *Revista de Chimie*, vol. 62, nr. 7, pp. 712-717, 2011.
- [362] J. Coates, „Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,” în *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. Meyers, Ed., Chichester, John Wiley&Sons Ltd, 2000, pp. 10815-10837.
- [363] A. Puziy, O. Poddubnaya, A. Martnez-Alonso, F. Suarez-Garcia și J. Tascon, „Synthetic carbons activated with phosphoric acid. I. Surface chemistry and ion binding properties,” *Carbon*, vol. 40, p. 1493-1505, 2002.
- [364] A. El-Sheikh, A. Newman, H. Al-Daffae, S. Phull și N. Cresswell, „Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, p. 151-164, 2004.
- [365] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemical Compounds*, McGraw-Hill, 2003.

- [366] J. Rard, „Chemistry and thermodynamics of Europium and some of its simpler inorganic compound and aqueous species,” *Chemical Reviews*, vol. 85, pp. 555-582, 1985.
- [367] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, New York: McGraw-Hill, 2000, pp. 135-159, 731-742.
- [368] R. Tobias și A. Garrett, „The Thermodynamic Properties of Neodymium Hydroxide $\text{Nd}(\text{OH})_3$ in Acid, Neutral and Alkaline Solutions at 25° ; the Hydrolysis of the Neodymium and Praseodymium ions, Nd^{3+} , Pr^{3+} ,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, nr. 14, p. 3532-3537, 1958.
- [369] M. Palmieri, B. Volesky și O. Garcia, „Biosorption of lanthanum using *Sargassum fluitans* in batch,” *Hydrometallurgy*, vol. 67, p. 31-36, 2002.
- [370] K. Vijayaraghavan, M. Sathishkumar și R. Balasubramanian, „Interaction of rare earth elements with a brown marine alga in multi-component solutions,” *Desalination*, vol. 265, p. 54-59, 2011.
- [371] M. Yurdakoc, Y. Seki, S. Karahan și K. Yurdakoc, „Boron Removal from Brine by XSC-700,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 286, pp. 440-446, 2005.
- [372] S. Kundu și A. Gupta, „Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): Evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models,” *Separation and Purification Technology*, vol. 51, pp. 165-172, 2006.
- [373] H. Guo, D. Stuben, Z. Berner și U. Kramar, „Adsorption of arsenic species from water using activated siderite-hematite column filters,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, pp. 628-635, 2008.
- [374] M. Can și E. Yildiz, „Phosphate removal from water by fly ash: Factorial experimental design,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. B135, pp. 165-170, 2006.
- [375] Y. Zhao, J. Wang, Z. Luan, X. Peng, Z. Liang și L. Shi, „Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, pp. 1193-1199, 2009.
- [376] D. Montgomery, *Design and Analyses of Experiments*, New York: John Wiley & Sons Inc, 2001.
- [377] S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang și L. Zhang, „Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 335, pp. 774-800, 2018.
- [378] P. Terzioğlu și S. Yucel, „Synthesis of magnesium silicate from wheat husk ash: effects of parameters on structural and surface properties,” *BioResources*, vol. 7, p. 5435-5447, 2012.