

MATERIALE AVANSATE UTILIZATE CA ADSORBANȚI PENTRU ELIMINAREA UNOR POLUANȚI DIN APE REZIDUALE

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

Ing. Georgeta Mihoc

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Cornelia Păcurariu
Referenți științifici: prof.univ.dr. ing. Adelina Ianculescu
CS I dr. Otilia Costișor
prof.univ.dr.ing. Ioan Lazău

Ziua susținerii tezei: 14.02.2014

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

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

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat prof.dr.ing. Cornelia Păcurariu pentru îndrumarea științifică, suportul permanent și înțelegerea de care a dat dovadă. De asemenea doresc să mulțumesc tuturor profesorilor, colegilor și prietenilor care mi-au fost alături.

Teza urmărește sinteza unor materiale adsorbante avansate, cu proprietăți dirijate, care să prezinte o capacitate de adsorbție ridicată, să fie prietenoase și sigure pentru mediul înconjurător, să poată fi reutilizate și care să implice costuri scăzute.

Activitățile care au dus la realizarea obiectivelor propuse au fost:

- Sinteza unor adsorbanți polimeri prin introducerea în structura chimică a acestora a unor grupări funcționale potrivite în scopul îmbunătățirii capacității lor de adsorbție față de anumiți poluanți organici din ape reziduale. Fenolul și p-clorfenolul au fost selectați ca modele de poluanți pentru a evalua capacitatea de adsorbție a polimerilor sintetizați, în condiții de laborator.
- Sinteza unor nanopudre magnetice, prin metoda combustiei, o nouă metodă ce nu este menționată în literatură și care permite obținerea directă a unor particule magnetice acoperite cu unele resturi organice care îmbunătățesc capacitatea de adsorbție. Natura combustibilului utilizat și raportul între azotatul de fier și combustibil influențează esențial capacitatea de adsorbție a pudrelor magnetice testate de asemenea pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase.
- Sinteza prin metoda combustiei a unor compozite carbon-nanopudră magnetică care prezintă atât capacitatea de adsorbție ridicată a carbonului cât și separarea ușoară a fazelor cu ajutorul unui magnet. Testele de adsorbție au fost realizate utilizând drept modele de poluanți, fenolul și p-clorfenolul.
- Stabilirea condițiilor optime pentru maximizarea capacității de adsorbție (pH, timp de contact, concentrație inițială, masă de adsorbant) în cazul utilizării magnetitei acoperită cu acid acrilic pentru eliminarea ionilor Cu(II) din soluții apoase.

Toate materialele adsorbante sintetizate au fost caracterizate prin cele mai noi și adecvate tehnici.

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/107/1.5/S/77265, cofinanțat din Fondul Social European "Investește în oameni", în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013.

Timișoara, Februarie 2014

Ing. Georgeta Mihoc

Dedic această teză de doctorat părinților mei.

Mihoc, Georgeta

Materiale avansate utilizate ca adsorbanți pentru eliminarea unor poluanți din ape reziduale

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 77, Editura Politehnica, 2014, 128 pagini, 58 figuri, 19 tabele.

ISSN:1842-8223

ISBN:978-606-554-783-4

Cuvinte cheie: adsorbție, fenol, para-clorfenol, cupru, polimer, coprecipitare, combustie, oxid de fier, nanocompozite, nanopudră de magnetită

Rezumat,

Studiile realizate în cadrul tezei de doctorat au urmărit sinteza unor materiale adsorbante avansate, cu proprietăți dirijate, care să prezinte o capacitate de adsorbție ridicată, să fie prietenoase și sigure pentru mediul înconjurător, să poată fi reutilizate și care să implice costuri scăzute.

Pentru atingerea scopului tezei s-au avut în vedere următoarele obiective: îmbunătățirea capacității de adsorbție a unor polimeri față de anumiți poluanți din ape reziduale; scăderea costurilor aferente separării fazelor prin înlocuirea filtrării cu separarea magnetică în cazul folosirii ca adsorbanti a unor nanopudre magnetice; scăderea costurilor legate de sinteza nanopudrelor magnetice utilizate ca adsorbanti; îmbunătățirea capacității de adsorbție a unor nanopudre magnetice; Studiul factorilor ce influențează procesele de adsorbție studiate, mecanismul, cinetica și izotermele de adsorbție.

CUPRINS

Introducere	7
Partea teoretică	
Capitolul 1. Poluarea apei	9
1.1 Clasificarea poluanților	9
1.2 Efectele poluării asupra mediului și sănătății	11
1.3 Metode de îndepărtare	13
1.4 Materiale adsorbante utilizate în eliminarea poluanților din ape reziduale	14
Capitolul 2. Adsorbția	17
2.1 Considerații generale	17
2.2 Izoterme de adsorbție	18
2.2.1 Izoterma Langmuire	18
2.2.2 Izoterma Freundlich	19
2.2.3 Izoterma Redlich-Peterson	20
2.2.4 Izoterma Sips	20
2.2.5 Izoterma Langmuir-Freundlich	20
2.3 Considerații cinetice	21
2.4 Considerații termodinamice	22
Partea experimentală	
Capitolul 3. Sinteza, caracterizarea și testarea unor polimeri ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase	24
3.1 Sinteza polimerilor	24
3.1.1 Sinteza polimerului stiren divinilbenzen funcționalizat cu grupări amino-fosfinice	24
3.1.2 Sinteza polimerului stiren divinilbenzen funcționalizat cu grupări carboxilice	25
3.2 Caracterizarea polimerilor	25
3.3 Experimentele de adsorbție	26
3.4. Rezultate și discuții	26
3.4.1 Caracterizarea polimerilor	26
3.4.2 Studiul adsorbției	32
3.4.2.1 Efectul concentrației inițiale și a timpului de contact	32
3.4.2.2. Studiul cinetic	34
3.4.2.3 Determinarea izotermei de adsorbție	38
3.5 Concluzii	45
Capitolul 4. sinteza prin metoda combustiei, caracterizarea și testarea unor oxizi de fier ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase	47
4.1. Sinteza pudrelor prin metoda combustiei	49
4.2. Caracterizarea pudrelor	49
4.3. Experimentele de adsorbție	50
4.4. Rezultate și discuții	51
4.4.1 Influența atmosferei de lucru și a naturii combustibilului	51
4.4.2. Influența raportului molar combustibil/azotat de fier	57
4.4.3 Adsorbția fenolului și a p-clorfenolului pe pudrele s1-s4	59
4.4.3.1 Influența timpului de contact și a concentrației inițiale	60
4.4.4 Adsorbția fenolului și a pcp pe nanopudra mnm	62

6 Cuprins

4.4.4.1 Influența concentrației inițiale	62
4.4.4.2 Influența timpului de contact.....	63
4.4.4.3 Studii cinetice	65
4.4.4.4 Izotermele de adsorbție.....	66
4.5 Concluzii	69
Capitolul 5. Sinteza prin metoda combustiei, caracterizarea și testarea unor nanocompozite magnetită/ cărbune ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase	70
5.1 Studiu experimental	70
5.1.1 Sinteza nanocompozitelor magnetită/cărbune	70
5.1.2 Caracterizarea nanocompozitelor magnetită/cărbune	71
5.1.3 Experimente de adsorbție.....	72
5.2 Rezultate și discuții.....	72
5.2.1 Caracterizarea nanocompozitelor magnetită/cărbune	72
5.2.2 Adsorbția fenolului și a p-clorfenolului pe nanocompozitele magnetită/cărbune	78
5.2.2.1 Influența raportului magnetită/cărbune asupra eficienței adsorbției.....	78
5.2.2.2 Influența timpului de contact.....	81
5.2.2.3 Izotermele de adsorbție.....	83
5.3 Concluzii	87
Capitolul 6. Adsorbția ionilor de Cu^{2+} pe o nanopudră de magnetită stabilizată cu acid acrilic, obținută prin metoda coprecipitării	88
6.1 studiu experimental	88
6.1.1 Sinteza prin coprecipitare a magnetitei (Fe_3O_4) stabilizată cu acid acrilic	88
6.1.2 Caracterizarea nano-pudreii magnetice de magnetită stabilizată cu acid acrilic	89
6.1.3 Experimente de adsorbție.....	89
6.2 Rezultate și discuții.....	91
6.2.1 Caracterizarea nanopudreii de magnetită stabilizată cu acid acrilic	91
6.2.2 Adsorbția ionilor Cu^{2+} pe nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic	94
6.2.2.1 Influența pH-ului.....	94
6.2.2.2 Influența concentrației inițiale a soluției conținând ioni de Cu^{2+} și a timpului de contact	95
6.2.2.3 Studiul cinetic	97
6.2.2.4 Izoterme de adsorbție	100
6.2.2.5 Mecanismul de adsorbție	101
6.3 Concluzii	102
Capitolul 7. Concluzii generale.....	103
7.1 Contribuții originale	106
Bibliografie	108
Lista cu lucrările științifice publicate	122
Lista cu abrevieri și simboluri	123
Lista cu tabele.....	124
Lista cu figuri	124

INTRODUCERE

Apa este indispensabilă pentru existența și continuitatea vieții pe planeta noastră. Existența noastră și activitățile economice sunt în totalitate dependente de această prețioasă resursă care acoperă aproximativ 72 % din suprafața planetei. Statisticile ONU evaluează că 97,5 % din toată cantitatea o reprezintă apa sărată a mărilor și oceanelor și doar restul de 2,5 % o reprezintă apa dulce.

În prezent, datorită creșterii continue a cerințelor de apă potabilă ca urmare a creșterii populației, a creșterii poluării apelor rezultate de la diferite sectoare industriale și activități în agricultură, a secetelor precum și a creșterii cererii de către diferiți utilizatori, se pune tot mai acut problema utilizării raționale a surselor de apă și necesitatea preocupării pentru păstrarea calității apelor, pentru depistarea la timp a poluanților și pentru găsirea celor mai adecvate mijloace de eliminare a acestora.

Industria petrolieră, minieră, metalurgică, nucleară, textilă, farmaceutică, a coloranților și vopselelor, a pielăriei și hârtiei sunt câteva exemple de industrii responsabile de poluarea apelor cu metale grele sau poluanți organici.

Eliminarea acestor poluanți prezenți în apă, peste anumite limite, creează un impact negativ asupra vieții acvatice și asupra sănătății umane, putând cauza otrăviri, îmbolnăvirea rinichilor, ficatului, creierului, sângelui, pielii, sistemului digestiv, etc.

Problemele legate de poluare au determinat Uniunea Europeană să desemneze protecția apei ca una din prioritățile sale majore. Astfel, Directiva Consiliului European 2000/60/EC are drept scop atingerea calificativului „stare bună” pentru toate apele europene până în anul 2015.

Deteriorarea rapidă a calității apei ca urmare a poluării și legislația din ce în ce mai strictă privind asigurarea purității apei a determinat un interes crescând pentru a controla efectul dăunător al contaminanților și găsirea de soluții viabile pentru a îmbunătăți mediul de viață.

În prezent s-au făcut progrese semnificative pentru tratarea apelor uzate utilizându-se diferite metode incluzând adsorbția, oxidarea fotocatalitică, nanofiltrarea, osmoza inversă, bioremedierea, etc. Aceste tehnici diferă din punct de vedere al eficienței, al costurilor și al impactului asupra mediului.

Adsorbția este considerat cel mai competitiv proces de eliminare a poluanților din ape reziduale datorită simplității sale, eficienței ridicate și disponibilității la scară largă. Prin urmare, cercetările privind găsirea de noi adsorbanti, cât mai eficienți, prietenoși cu mediul, cu preț de cost scăzut, disponibili în cantități mari și posibilitate de utilizare la scară largă, pentru purificarea unor volume mari de apă, prezintă interes maxim.

Scopul tezei constă în sinteza unor materiale adsorbante avansate, cu proprietăți dirijate, care să prezinte o capacitate de adsorbție ridicată, să fie prietenoase și sigure pentru mediul înconjurător, să poată fi reutilizate și care să implice costuri scăzute.

Pentru atingerea scopului tezei s-au avut în vedere următoarele obiective:

8 Introducere

- Îmbunătățirea capacității de adsorbție a unor polimeri față de anumiți poluanți din ape reziduale;
- Scăderea costurilor aferente separării fazelor prin înlocuirea filtrării cu separarea magnetică în cazul folosirii ca adsorbantți a unor nanopudre magnetice;
- Scăderea costurilor legate de sinteza nanopudrelor magnetice utilizate ca adsorbantți;
- Îmbunătățirea capacității de adsorbție a unor nanopudre magnetice;
- Studiul factorilor ce influențează procesele de adsorbție studiate, mecanismul, cinetica și izotermele de adsorbție.

Activitățile care au dus la realizarea obiectivelor propuse au fost:

Sinteza unor adsorbantți polimeri prin introducerea în structura chimică a acestora a unor grupări funcționale potrivite în scopul îmbunătățirii capacității lor de adsorbție față de anumiți poluanți organici din ape reziduale. Fenolul și p-clorfenolul au fost selectați ca modele de poluanți pentru a evalua capacitatea de adsorbție a polimerilor sintetizați, în condiții de laborator.

Sinteza unor nanopudre magnetice, prin metoda combustiei, o nouă metodă ce nu este menționată în literatură și care permite obținerea directă a unor particule magnetice acoperite cu unele resturi organice care îmbunătățesc capacitatea de adsorbție. Natura combustibilului utilizat și raportul între azotatul de fier și combustibil influențează esențial capacitatea de adsorbție a pudrelor magnetice, testate de asemenea pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase.

Sinteza prin metoda combustiei a unor compozite carbon-nanopudră magnetică care prezintă atât capacitatea de adsorbție ridicată a carbonului cât și separarea ușoară a fazelor cu ajutorul unui magnet. Testele de adsorbție au fost realizate utilizând drept modele de poluanți, fenolul și p-clorfenolul.

Stabilirea condițiilor optime pentru maximizarea capacității de adsorbție (pH, timp de contact, concentrație inițială, masă de adsorbant) în cazul utilizării magnetitei acoperită cu acid acrilic pentru eliminarea ionilor Cu(II) din soluții apoase.

Toate materialele adsorbante sintetizate au fost caracterizate prin cele mai noi și adecvate tehnici cum sunt: difracția de raze X (XRD) (RigakuUltima IV), analiza termică diferențială (ATD) și termogravimetrică (TG) (Netzsch STA 449 C) spectroscopia în infraroșu cu tranformată Fourier (FTIR) (Shimadzu Prestige-21), microscopia electronică de baleaj (SEM) și analiza elementară prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX) (FEI Inspect S), aria suprafeței specifice, diametrul și volumul porilor, izotermele de adsorbție-desorbție (Micromeritics ASAP 2020), magnetometrie cu probă vibrantă (VSM 880 ADE/DMS), spectroscopia Mössbauer (Vissel).

Concentrația fenolului și a p-clorfenolului în timpul procesului de adsorbție a fost monitorizată spectrofotometric (Schimadzu UV-VIS Spectrophotometer) iar concentrația ionilor de cupru și a ionilor de fier eventual eliberați în soluție de către adsorbantții magnetici testați, a fost urmărită prin spectrometrie de adsorbție atomică (Varian SpectrAA 110).

1. POLUAREA APEI

Ritmul de dezvoltare tehnologică din ultimii ani, precum și explozia demografică a pus omenirea în fața unor probleme de reală importanță: criza ecologică, criza alimentației, criza energetică.

Din punct de vedere al crizei ecologice, efectul cumulativ al unei manifestări locale a dus la apariția unor manifestări globale: reducerea stratului de ozon, deșertificarea, schimbările climatice.

Implicațiile acestor manifestări pot fi deosebit de grave, dacă nu se iau măsuri energice. Aceste măsuri trebuie să vizeze protecția tuturor componentelor mediului: apă, aer, sol și ele trebuie aplicate în toate categoriile de procese și activități și în toate secțiunile de deversare, descărcare sau emisii de noxe.

Creșterea populației și industrializarea continuă necesară modernizării societății au condus la creșterea necesarului de apă și implicit a volumului de ape uzate deversate în râuri și mări. Dacă apele uzate ar fi acumulate fără a fi tratate, descompunerea materialului organic conținut ar conduce la producerea gazelor cu miros neplăcut, iar microorganismele patogene existente în apele uzate ar cauza îmbolnăviri grave oamenilor. Nutrienții existenți în apele uzate sunt, de asemenea, un pericol, deoarece stimulează creșterea plantelor acvatice ducând la fenomene de eutrofizare a cursurilor de apă [1].

De asemenea, trebuie ținut cont și de interdependența dintre apele de suprafață și cele din celelalte compartimente ale hidrosferei: precipitațiile introduc poluanți din atmosferă, apele subterane aduc și ele diverși componenți, respectiv poluarea apelor de suprafață determină adesea poluarea celor freatice, râurile poluează lacurile și mările în care se varsă etc. [2].

1.1 Clasificarea poluanților

Utilizarea industrială a apei generează un input de materiale organice biodegradabile, solide anorganice, reziduuri chimice extrem de diverse, ioni de metale. Utilizarea în agricultură aduce în apele de suprafață cantități suplimentare de săruri și ioni, resturi de îngrășămintă chimice, insecticide și ierbicide, particule de sol, detritus organic.

Materialele poluante pot fi clasificate în două categorii:

- poluanții biodegradabili, poluanți care devin o problemă când se acumulează mai rapid decât pot să se descompună.

- poluanții nondegradabili, materiale care odată ce apar este dificil sau chiar imposibil să se îndepărteze din mediu.

Cele mai importante surse antropice de poluare a apei de suprafață sunt:

- aglomerările zonelor urbane: accesul redus la canalizare sau la stațiile de epurare orășenești, respectiv o utilizare inadecvată a nămolului rezultat din acest stații de epurare;

- industria, deoarece multe unități industriale nu posedă tehnologii adecvate sau în conformitate cu standardele europene pentru prevenirea și controlul poluării apei;

- agricultura, deoarece majoritatea unităților agricole nu dispun de tehnologii prietenoase;

- construcțiile și industria hidrotehnică.

Principalele clase de compuși care prezintă un grad ridicat de poluare sunt [3-5]:

- compușii organici
- pesticidele
- coloranții sintetici
- hidrocarburile aromatice policiclice
- polimerii sintetici
- combustibili
- deșeurile de muniție și explozibili
- metale grele.

Dacă debitul și încărcarea apelor uzate fecaloid-menajere variază de la o oră la alta, după gradul de urbanizare al comunităților omenești, după regimul de viață al locuitorilor, cu atât mai mult variază, cantitativ sau calitativ, compoziția fizico-chimică a apelor uzate industriale. Compoziția fizico-chimică a apelor uzate se deosebește într-o măsură mai mare sau mai mică după tehnologia de fabricație, felul și calitatea materiei prime, desfășurarea în timp a proceselor de fabricație, ritmul de producție și o serie de factori locali. În toate întreprinderile, dar mai ales în marile combinate industriale, procesele tehnologice se succed într-o anumită ordine și într-un anumit ritm pe diferite secții, ceea ce duce la o anumită succesiune a curgerii apelor uzate și la o variație neconținută a compoziției lor. Există un flux tehnologic specific fiecărei industrii. Așa se face că la una și aceeași întreprindere se pot înregistra la anumite ore ape uzate acide, la alte ore ape alcaline, ape încărcate cu substanțe toxice sau inofensive, ape foarte încărcate cu substanțe organice sau ape puțin încărcate [6]. Astfel, principalele surse de apă uzată din sectorul industriei chimice sunt [7]:

- sintezele chimice
- sistemele de tratare a gazelor reziduale
- scurgerile din sistemele de alimentare cu apă a cazanelor
- scurgerile de șlam din ciclurile de răcire
- spălarea în contracurent a filtrelor și a schimbătorilor de ioni.

Fenolii se numără printre cei mai cunoscuți poluanți organici, deoarece sunt toxici chiar și la concentrații mici iar, în apele naturale pot forma în urma proceselor de oxidare și dezinfectie, compuși substituiți [8-11]. Fenolii sunt folosiți în fabricarea diferitelor produse: medicamente, coloranți, fenoplaste, fibre sintetice, erbicide, tananți sintetici, agenți de tăbăcire, a drogurilor, dar și ca solvent extractiv la rafinarea petrolului [12 - 15]. Fenolul și derivații fenolici apar în apa uzată a

diferitelor industrii cum ar fi: rafinării ($6-500 \text{ mg L}^{-1}$), operațiuni de cocsificare ($28-3900 \text{ mg L}^{-1}$), procesarea cărbunelui ($9-6800 \text{ mg L}^{-1}$) și fabricarea de produse petrochimice ($2,8-1220 \text{ mg L}^{-1}$). Celelalte surse de contaminare a apelor sunt: industria celulozei și hârtiei ($0,1-1600 \text{ mg L}^{-1}$), industria farmaceutică, produsele lemnoase, vopselele, pesticidele. În soluții apoase diluate este folosit ca antiseptic, având proprietăți bactericide [8, 16-19].

În conformitate cu recomandarea Organizației Mondiale a Sănătății (OMS), concentrația admisibilă de fenoli în apele potabile este de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ și conform recomandării EPA, se face apel pentru reducerea conținutului de fenol în apele uzate la mai puțin de 1 mg L^{-1} . Prin urmare, îndepărtarea fenolilor din apele uzate este o problemă importantă pentru protecția mediului și pentru a proteja sănătatea publică [20-22].

Clorfenolii sunt intermediari în sinteza vopselelor, pigmentilor și a rășinilor fenolice. Unii clorfenoli sunt utilizați în mod direct pentru îndepărtarea mușgaiului având proprietăți antiseptice și dezinfectante. De asemenea, mai pot fi utilizați ca intermediari și conservanți în industria vopselelor, textilă, cosmetică și industria pielăriei [23-28].

Contaminarea mediului acvatic cu metale ca de pildă cadmiul, cuprul, mercurul, plumbul, zincul, titanul este o problemă gravă de mediu, cauza fiind în special, deșeurile industriale dar și apele municipale. Apele reziduale constituie sursa principală de poluare cu diferiți ioni metalici în apele naturale. Metalele nu sunt biodegradabile și au un impact mare asupra mediului, economiei dar și asupra sănătății publice chiar și în concentrații mici [28-35]. Principalele surse de poluare cu metale sunt surse geologice (naturale), industria minieră și industria de prelucrare a metalelor, tăbăcăriile fabricarea pesticidelor, băile de cromare sau de cadmiere, infiltrațiile de la haldele de deșeuri, etc. [36, 37].

Coloranții fac parte din poluanții organici și sunt utilizați în numeroase industrii precum industria textilă, tipografică, fotografică, a ambalajelor, industria pielăriei și aditiv în industria petrolieră fiind vizibili în apă în concentrații mai mici și de 1 mg L^{-1} [38, 39]. Industria textilă este una dintre cele mai mari consumatoare de coloranți, estimându-se un consum de peste 10.000 tone/an și prin urmare una dintre cele mai mari generatoare de efluenți poluați, datorită cantității mari de apă utilizate în procesul de vopsire. În urma procesului de vopsire, 10-15% din cantitatea de colorant utilizată este eliberată în apele reziduale aceștia putând cauza probleme considerabile de poluare a mediului înconjurător și sunt un factor serios de risc pentru sănătate. Punerea în libertate a efluenților colorați fără un tratament preliminar, poate cauza probleme serioase ale ecosistemului acvatic [38, 40-44].

1.2 Efectele poluării asupra mediului și sănătății

Sunt considerați poluanți ai apei acele substanțe care în concentrație suficientă pot produce un efect măsurabil asupra omului, animalelor, plantelor și materialelor

[45, 46]. Orice activitate umană este o potențială sursă de poluare a apelor, eventual indirectă (prin intermediul poluării atmosferei sau solurilor).

Problema poluării ecosistemele acvatice a determinat Uniunea Europeană să desemneze protecția apelor ca una dintre prioritățile sale majore. Pentru aceasta, a fost elaborată o directivă, care prevede, pentru prima dată, un cadru de acțiune comun pentru toate categoriile de ape, inclusiv apele de suprafață naționale, apele tranzitorii, la sol și apele de coastă. Directiva 2000/60/CE a Parlamentului și Consiliul European vizează atingerea unui "stări bune", pentru toate apele europene până în 2015, stare care implică, de asemenea, condiții similare de viață pentru mediul acvatic. Directiva privind apa a fost transpusă în legislația românească prin Legea apelor nr.107 din 25 septembrie 1996, modificată și completată de Legea 310/2004, 112/2006, și Ordonanța de urgență nr.3 din 5 februarie 2010.

Datorită toxicității mari, bioacumulării, a mirosului puternic, a persistenței în mediu cât și a efectelor cancerigene și mutagene asupra viețuitoarelor, compușii organici din efluenții multor industrii, pun probleme grave de poluare asupra mediului [47].

Fenolii sunt substanțe solide, cu miros pătrunzător și neplăcut. Proprietatea de sterilizant a fenolului a fost descoperită de chirurgul englez Joseph Lister în 1865. Activitatea germicidă a fenolului pare asociată cu abilitatea sa de denaturare a proteinelor. Pe de altă parte, fenolul afectează sănătatea oamenilor [48]. Producerea, transportul dar și multitudinea de utilizări ale fenolului poate conduce la expunerea oamenilor prin inhalare, ingerare, contactul cu pielea sau ochii. Fenolul este absorbit cu rapiditate prin piele și prin tractul gastroenteric [8, 27].

La oameni, otrăvirea cu fenol conduce la vasodilatare, depresie cardiacă, hipotermie, comă și stop respirator, tulburări digestive și apar arsuri ale cavității bucale, dureri de cap, poate apărea insuficiența renală acută iar ingerarea a 1 g de fenol este letală pentru oameni [9, 13, 49, 50].

La animale, semnele intoxicației acute sunt similare cu cele ale oamenilor, indiferent de locul sau modul în care a fost administrat fenolul. Efectele predominante sunt exercitate asupra centrilor motori ai măduvei spinării apărând tremurul și convulsii severe [9].

Efluenții din industria textilă conțin coloranți cu un grad mare de colorare și de aceea ușor de recunoscut chiar și vizual [38, 47]. Cantitățile mari de coloranți sintetici utilizați pot cauza probleme considerabile de poluare a mediului înconjurător și sunt un factor serios de risc pentru sănătate. Prezența acestora în apă, chiar și în concentrații mici, afectează activitatea fotosintetică prin reducerea gradului de penetrare a luminii și poate prezenta de asemenea un grad ridicat de toxicitate pentru vietățile acvatice datorită prezenței compușilor aromatici, complecșilor metalici, clorurilor, aminelor aromatice, etc. din compoziția lor, afectând sursa de hrană și reducând cantitatea de oxigen dizolvat în apă [38, 40-44]. Pe lângă efectul inestetic, coloranții sintetici sunt considerați a fi de asemenea toxici datorită ingerării și inhalării, iritarea pielii și a ochilor și nu în ultimul rând datorită caracterului cancerigen - conțin în molecula lor compuși aromatici cancerigeni, precum benzidină sau alți compuși aromatici [38, 41-44].

În cazul ionilor metalici, depășirea limitelor admise poate provoca pagube serioase mediului, animalelor respectiv apariția unor probleme grave de sănătate în cazul oamenilor [28, 29, 51, 52]. Metale grele pot provoca probleme grave de sănătate inclusiv reducerea creșterii și dezvoltării, cancer, leziuni ale organelor, deteriorarea sistemului nervos, și, în cazuri extreme, moarte. Expunerea la unele metale, cum ar fi mercurul, cuprul și plumbul, poate provoca dezvoltarea unor boli autoimune, artrită reumatoidă, și boli ale rinichilor, afectează sistemul circulator,

sistemul nervos și creierului fătului. Nichelul este asociat cu dermatita, greață, tuse, bronșită cronică, dureri gastrointestinale, reducerea funcției pulmonare și cancer pulmonar. La doze mai mari, metalele grele pot provoca leziuni cerebrale ireversibile [52-56].

1.3 Metode de îndepărtare

Epurarea apelor reprezintă un proces complex de reținere și neutralizare a substanțelor nocive dizolvate, în stare coloidală sau de suspensii, prezente în apele uzate industriale și orășenești și care permite refacerea proprietăților fizico-chimice ale apei înainte de utilizare [57].

Metodele convenționale pentru epurarea apelor pot fi împărțite în trei categorii principale [27, 58]:

- fizice (mecanice)
- chimice
- biologice.

Tehnicile de tratare descrise pentru apa reziduală [7, 38, 59, 60] sunt:

• Tehnici de separare sau limpezire, utilizate în principal în combinație cu alte operații (pentru a îndepărta substanțele solide sau uleiul):

- separarea nisipului fin
- sedimentare
- flotația aerului
- filtrarea
- microfiltrarea / ultrafiltrarea
- separarea uleiului de apă.

• Tehnicile de tratare fizico-chimice pentru apa uzată nebiodegradabilă, utilizate în principal pentru poluanții anorganici sau organici greu biodegradabili (sau inhibitori):

- precipitarea/sedimentarea/filtrarea
- cristalizarea
- oxidarea chimică
- reducerea chimică
- hidroliza
- fotocataliza
- nanofiltrarea / osmoza inversă
- adsorbția
- schimbul de ioni
- extracția
- distilarea / rectificarea
- evaporarea
- striparea
- incinerarea.

• Tehnici de tratare biologice pentru apa uzată biodegradabilă; acestea implică utilizarea de microorganisme vii sau moarte sau plante:

- procedee de descompunere anaerobe
- procedee de descompunere aerobe
- nitrificarea / denitrificarea
- tratarea biologică centrală a apei uzate.

Raportările din literatură [4, 12, 56, 61-72] arată că principiul de bază al acestor metode de îndepărtare a poluanților din apă, depinde de proprietățile lor fizice, chimice, electrice, termice și biologice, iar printre cele mai bune rezultate din punct de vedere al eficienței și al costurilor s-au obținut în procedeul de epurare prin adsorbție.

1.4 Materiale adsorbante utilizate în eliminarea poluanților din ape reziduale

Toate materialele solide sau lichide adsorb molecule de gaze sau lichide pe suprafața lor, în ultimii 20 de ani realizându-se mai multe studii [27, 56, 62, 73-77] pentru căutarea de suporturi ieftine și eficiente în îndepărtarea micropoluanților organici și anorganici nebiodegradabili din ape reziduale [40]. Cu toate acestea, în practică nu pot servi drept adsorbant decât acele materiale care au o suprafață specifică (raportul suprafață/greutate) suficient de mare pentru a asigura o capacitate de adsorbție satisfăcătoare.

Pentru alegerea adsorbantului, determinarea cantităților necesare și stabilirea condițiilor optime de realizare a contactului dintre adsorbant și apă sunt necesare, pentru fiecare caz în parte, determinări experimentale în condiții de laborator sau instalații-pilot.

Sorbantii pot fi clasificați după natura lor în:

- a) Adsorbantii anorganici:
 - cărbunele activ [11, 23, 78]
 - cenușile fine de la generatoarele de gaz [40, 43, 79]
 - cenușile de la termocentrale [40, 43, 79]
 - zgurile metalurgice [80-82]
 - cărbuni fosili - ca atare sau supuși unor diverse tratamente [40, 43, 79]
 - silicagel [80-82]
 - argilele [4, 83 - 85]
 - pământurile [86]
 - zeoliți [40, 43, 79, 87, 88];
- b) Adsorbantii organici:
 - materiale polimerice de tipul:
 - polistiren [15]
 - polianhidridă maleică [8]
 - poliamine și derivați ai acestora [43, 89]
 - polimeri naturali [90];
 - biosorbantii:
 - plante oleaginoase [91, 92]
 - fructe [93, 80, 94]
 - lemnoase [59, 95]
 - celulozice [96-99]
 - alge [100 - 109]
 - microorganismele: - fungi [40, 83, 110 - 113]
- bacterii [114, 115]
- drojdii [116, 117].

Deși aceste tipuri de adsorbantii au rezultate promițătoare în tratarea apelor uzate, există încă unele limitări, cum ar fi procedurile complicate și capacitatea

scăzută de adsorbție. Prin urmare, dezvoltarea unor adsorbanți simpli și eficienți este încă o provocare [118].

Adsorbantul cel mai răspândit din cadrul industriei chimice este cu siguranță cărbunele activ. Acesta are cele mai multe utilizări în practica industrială de tratare și, respectiv, epurare, datorită caracteristicilor sale adsorbante deosebite. Adsorbția pe cărbune activ a fost menționată în literatură în 1785, de către Lowitz, deși primele mențiuni referitoare la aplicațiile în tratarea apei sunt mult mai vechi. Astfel, inscripțiile sanscrite arătau că "este bine să păstrezi apa în vase de cupru, să o expui la soare și să o filtrezi prin mangal" [119].

Cărbunele activ este adsorbantul cu cea mai largă utilizare în reținerea compușilor poluați nebiodegradabili, datorită suprafeței specifice mari, natura microporoasă, disponibilitate și a capacității mari de adsorbție [120-122]. Cărbunele activ poate fi preparat dintr-o varietate de materiale, cum ar fi: coji de fructe [123], lemn [124], plută [125], lămâie [126], ulei de palmier [127] și deșeuri de cireșe [128], nucă de cocos [129], caise, migdale și nuci. [62, 130].

Caracteristicile carbonului care influențează procesul de adsorbție sunt textura porilor, chimia suprafeței și conținutul de substanță minerală [131].

Cărbunele activ poate fi folosit sub formă de granule (cu diametrul de 1-6 mm) sau ca pulbere (cu diametrul 0,1-0,5 mm), cărbunele granular fiind cel mai utilizat datorită particulelor care facilitează operarea în coloane de contact și de regenerare. Mărimea particulelor mici determină dificultăți în separarea cărbunelui activ în procedeele în fază lichid-solid, în timp ce temperaturile ridicate de producere și regenerarea înseamnă costuri relativ ridicate ale energiei [130, 132].

Cărbunele activ este adsorbantul cel mai utilizat pe scară largă dar, costul relativ ridicat, rezistență mecanică slabă și pierderile de adsorbant din timpul procesului de regenerare, limitează utilizarea lui [133].

În ultimii ani, polimerii sintetici au fost dezvoltați și studiați ca o alternativă la cărbunele activ în tratarea apelor uzate industriale. Aceștia posedă multe caracteristici pozitive care fac posibilă folosirea lor ca adsorbanți. Stabilitate chimică și o gamă largă de caracteristici fizico-chimice sunt particularitățile cele mai dorite [47]. Printre avantajele utilizării acestora putem enumera următoarele: eficiență ridicată, costuri reduse, toxicitate limitată, posibilitatea de regenerare, fiind astfel posibilă utilizarea lor repetată precum și recuperarea potențială a unor compuși organici valoroși [62, 134-137]. De exemplu, pentru îndepărtarea compușilor fenolici au fost utilizate mai multe tipuri de adsorbanti polimerici, cum ar fi: copolimer-stiren macroporos [14,138], polistiren [139, 232, 233], polimerii hypercrosslinked [140], rășini polimerice [137, 141], ester poliacrilic [142] și bile de polimer magnetice [143].

O altă calitate importantă este faptul că structura și hidrofilia pot fi ajustate în extensie. Pentru a ajunge la capacitatea de adsorbție mare pentru un compus organic specific, modificarea chimică a adsorbantilor polimerici este adesea folosită, prin introducerea unor grupări funcționale speciale în matricea adsorbantului. Aceste grupări funcționale introduse modifică compoziția chimică a suprafeței adsorbantului și, prin urmare, îmbunătățesc adsorbția [4, 144]. Printre diferitele grupe funcționale, cel mai des utilizate în acest scop sunt: grupele sulfonice, acetil, hidroximetil, benzoil, hidroxil sau carboxil [47, 145-147].

Oxizii de fier sunt compuși uzuali care pot fi ușor sintetizați în laborator, cele mai populare metode de sinteză raportate în literatura de specialitate fiind coprecipitarea [148, 149], piroliza laser a precursorilor organometalici [150], sol-gel [151, 152, 206], sinteza hidrotermală [154], descompunerea termică a diferiților precursori [155, 156] și mai nou, metoda combustiei [157-163].

Trei forme de oxizi de fier, magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) și hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) au primit o atenție sporită datorită proprietăților lor importante. Ele sunt recomandate ca materiale valoroase în diverse domenii, inclusiv adsorbânți în depoluarea apei, catalizatori, pigmenți, ferrofluide, imagistică prin rezonanță magnetică, livrarea magnetică de medicamente, semiconductori, medii de stocare a datelor magnetice [164, 165].

Ca adsorbânți, posedă multe proprietăți valoroase, inclusiv costuri reduse, stabilitate chimică, cicluri de viață lungi și separarea ușoară prin aplicarea unui câmp magnetic exterior [74]. De asemenea, capacitatea de adsorbție a acestor adsorbânți poate fi mult îmbunătățită prin modificarea suprafeței cu grupări funcționale adecvate [166, 167].

Tehnica de separare magnetică oferă noi perspective în dezvoltarea tehnologiilor de adsorbție, generând abordări mai eficiente și mai rentabile de remediere în comparație cu tehnologiile convenționale [168, 169]. Pentru a beneficia pe deplin de tehnologia separării magnetice este imperativ a se dezvolta adsorbânți magnetici cu o capacitate mare de adsorbție, prin procese de preparare simple și ieftine.

Nanoparticulele oxizilor de fier magnetici sunt considerați a fi buni candidați în dezvoltarea următoarei generații de adsorbânți având potențial în tratarea eficientă și rapidă (cu ajutorul unui câmp magnetic extern) a unui volum mare de ape uzate [74]. Nanomaterialele magnetice, au avantajul de a fi stabile din punct de vedere chimic, au toxicitate redusă, au posibilitatea de a fi regenerate, sunt rentabile și, prin modificarea suprafeței cu grupări funcționale adecvate fiecărui tip de contaminant, se poate spori capacitatea de adsorbție [74, 170].

Combinând capacitatea mare de adsorbție a materialelor din carbon, cu natura feromagnetică-superparamagnetică a oxizilor de fier, rezultă carbon/nanocompozitele magnetice, considerate a fi adsorbânții magnetici foarte potriviți în tratarea apelor reziduale [171-173].

2. ADSORBȚIA

2.1 Considerații generale

Adsorbția este procesul spontan de aglomerare a unui component la suprafața de separație interfazică. Procesul de adsorbție este posibil la orice interfață: lichid-gaz, solid-gaz, lichid-lichid (nemiscibile) sau solid-lichid.

Substanța pe care are loc adsorbția se numește adsorbant iar substanța ce se adsorbe se numește adsorbit . Procesul de adsorbție conduce întotdeauna la stabilirea echilibrului când adsorbția este în echilibru cu desorbția.

Adsorbția din soluție este utilizată în tratarea apelor, mai ales în cazul în care poluanții prezenți nu pot fi eliminați printr-o metodă mai puțin costisitoare sau se dorește utilizarea unei metode prietenoase cu mediul.

Fenomenul și mecanismul adsorbției din soluție este determinat atât de natura substanței dizolvate (dacă este moleculară sau ionică) precum și de natura adsorbantului solid [174].

În funcție de natura interacțiunilor ce se manifestă între suprafața adsorbantului și adsorbit se distinge:

- adsorbția fizică și
- adsorbția chimică.

În cazul adsorbției fizice, forțele de interacțiune dintre moleculele substanței adsorbite și suprafața adsorbantului sunt forțe slabe de natură van der Waals. Ca urmare a legăturilor slabe ce se stabilesc între suprafață și moleculele adsorbite fizic, entalpia procesului are valori mici, de aproximativ – 20kJ/mol, iar legăturile dintre atomii moleculei rămân practic nemodificate comparativ cu molecula neadsorbită.

În cazul adsorbției chimice, forțele de interacțiune dintre moleculele substanței adsorbite și suprafața adsorbantului sunt puternice, de natură chimică și în mod uzual covalente. În acest caz, entalpia de adsorbție are o valoare considerabilă fiind cuprinsă între – 40 până la – 400 kJ/mol, fiind de același ordin de mărime cu tăria legăturii atomilor din cadrul moleculei. Spre deosebire de adsorbția fizică, chemosorbția duce la modificarea legăturilor dintre atomi ceea ce determină uneori disocierea moleculei în atomi, deși în general se consideră că are loc doar o labilizare a anumitor legături ale moleculei adsorbite [77].

Câțiva dintre cei mai importanți factori care influențează adsorbția din soluție sunt [3, 174-176]:

- *Aria suprafeței adsorbantului.* Cu cât aria suprafeței adsorbantului este mai mare cu atât capacitatea de adsorbție este mai mare.
- *Dimensiunea particulelor adsorbantului.* Particulele cu dimensiuni mai mici reduc difuzia internă și transferul de masă, limitând penetrarea substanței adsorbite în interiorul adsorbantului astfel încât echilibrul este mai ușor de atins.
- *Timpul de contact sau timpul de rezidență.* În funcție de natura substanței adsorbite și a adsorbantului, timpul de contact se stabilește experimental astfel încât să se asigure stabilirea echilibrului.
- *pH-ul.* Gradul de ionizare al speciilor din soluție este afectat de pH ceea ce afectează la rândul său adsorbția.

- *Dimensiunea moleculelor adsorbite comparativ cu dimensiunea porilor de pe suprafața adsorbantului.* Dacă moleculele sunt mari ele nu pot intra în porii mici de pe suprafața adsorbantului ceea ce reduce capacitatea de adsorbție independent de alte cauze.
- *Natura polară sau nepolară a adsorbantului și a componentelor soluției.* Adsorbții polari tind să adsorbă puternic compușii polari și să adsorbă slab compușii nepolari și invers.
- *Structura porilor și distribuția mărimii porilor;*
- *Temperatura* influențează atât viteza de adsorbție, cât și concentrația la echilibru.

2.2 Izoterme de adsorbție

Coeficientul de adsorbție (cantitatea reținută) (q_t) reprezintă masa de substanță adsorbită raportată la masa de adsorbant și se exprimă în mg g^{-1} , iar formula de calcul utilizată este :

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

unde : C_0 – este concentrația inițială a substanței adsorbite, mg L^{-1} ;
 C_t – este concentrația substanței adsorbite la timpul t , mg L^{-1} ;
 m – este masa de adsorbant utilizată, g;
 V – volumul soluției, L;

La stabilirea echilibrului, relația (2.1) devine:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.2)$$

unde : q_e – este coeficientul de adsorbție la echilibru, mg g^{-1} ;
 C_e – este concentrația inițială a substanței adsorbite la echilibru, mg L^{-1} .

Izotermele de adsorbție oferă informații importante privind mecanismul de adsorbție, proprietățile suprafeței adsorbantului, afinitatea dintre adsorbant și adsorbit precum și o evaluare cantitativă a performanței procesului de adsorbție. Pentru stabilirea izotermei de adsorbție, datele experimentale obținute la stabilirea echilibrului de adsorbție sunt potrivite (fite) cu diferite ecuații prezentate în literatură [174].

Câteva dintre cele mai cunoscute și folosite izoterme sunt:

2.2.1. Izoterma Langmuire

Modelul izotermei Langmuire pleacă de la ipoteza unui echilibru între adsorbția în strat monomolecular și desorbție astfel existând un proces continuu de bombardare a suprafeței cu molecule și un proces corespunzător de desorbție a moleculelor de pe suprafață, iar la echilibru vitezele celor două procese sunt egale.

Izoterma Langmuir este o izotermă semi-empirică ce are la bază următoarele presupuneri [23, 137, 177]:

- golurile (centrele active) de pe suprafața adsorbantului solid sunt în număr constant, identice și uniform distribuite pe suprafață;

- fiecare centru activ poate adsorbi doar o singură moleculă astfel încât stratul de adsorbție este monomolecular, iar adsorbția tinde spre o limită ce corespunde ocupării tuturor centrelor active de pe suprafață;
- energiile de legătură ale speciilor adsorbite sunt identice în toate centrele de pe suprafață și independente de prezența altor specii adsorbite pe centre învecinate.

Aceste presupuneri sunt rareori adevărate, există întotdeauna imperfecțiuni ale suprafeței, moleculele adsorbite nu sunt neapărat inerte iar mecanismul de adsorbție este diferit de la prima la ultima moleculă.

Modelul Langmuire are la bază relația [178-180]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

unde: q_m - reprezintă coeficientul maxim de adsorbție la formarea stratului molecular, mg g^{-1} ;

K_L - constanta Langmuire, L mg^{-1} ;

Constantele q_m și K_L se obțin prin liniarizarea ecuației (2.3) [26, 128]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2.4)$$

Reprezentând grafic dependența $C_e/q_e = f(C_e)$, se obține o dreaptă din a cărei pantă și ordonată la origine se obțin valorile constantelor q_m și K_L .

2.2.2. Izoterma Freundlich

Izoterma Freundlich pornește de la ipoteza unei adsorbții pe suprafețe eterogene iar ecuația empirică stabilită este valabilă pe un domeniu relativ strâns de concentrații, concentrații medii.

Izoterma Freundlich descrie o adsorbție difuză, în straturi multiple, cu interacțiuni între moleculele adsorbite, având diferite energii de suprafață și stabilită cu ajutorul determinărilor experimentale [19, 23, 174].

Modelul Freundlich are la bază relația [77,181]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

unde: K_F - este constanta lui Freundlich, un indicator al capacității de adsorbție, $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$;

n - este o constantă, un indicator al intensității de adsorbție (adimensional).

Parametrul n este de obicei mai mare decât unitatea, pentru ca procesul de adsorbție să fie unul favorabil, n trebuie să fie mai mare decât unitatea și mai mic decât 10. Cu cât valoarea lui n este mai mare, izoterma de adsorbție devine mai neliniară. Parametrii K_F și n , depind de temperatură [9, 181-183].

Caracteristic acestei ecuații este faptul că poate fi liniarizată prin logaritmare, ceea ce permite determinarea constantelor K_F și n [184-186]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.6)$$

Reprezentând grafic dependența $\ln q_e = f(\ln C_e)$, se obține o dreaptă din a cărei pantă se calculează n , iar din ordonata la origine rezultă constanta K_F .

2.2.3 Izoterma Redlich-Peterson

Izoterma Redlich-Peterson este o izotermă empirică ce conține trei parametri. Ea combină atât caracteristicile izotermei Langmuire cât și ale izotermei Freundlich, mecanismul de adsorbție fiind unul hibrid ce nu urmează adsorbția ideală în monostrat [73]. Izoterma Redlich-Peterson poate fi descrisă de următoarea ecuație [179]:

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + \alpha_{RP}C_e^\beta}$$

(2.7)

unde: K_{RP} – este constanta lui Redlich-Peterson, $L g^{-1}$;

α_{RP} – este tot o constantă, $(L mg^{-1})^\beta$

β – este un exponent ce variază între 0 și 1.

Ecuație (2.7) se reduce la Legea lui Henry, atunci când parametrul $\beta = 0$ și devine izoterma Langmuir, când valoarea de $\beta = 1$ [23, 187].

2.2.4 Izoterma Sips

Pornind de la ideea dezvoltată de ecuația lui Freundlich și anume, creșterea continuă a cantității adsorbite odată cu creșterea concentrației, Sips a propus o ecuație similară în formă cu ecuația Freundlich, dar care are o limită finită de saturație la concentrații mari. Izoterma Sips este o ecuație empirică cu trei parametri validă pentru adsorbția pe substraturi solide eterogene ce poate fi exprimată ca [11, 188-190]:

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^n}{1 + K_S C_e^n} \quad (2.8)$$

unde: q_m – este coeficientul maxim de adsorbție Sips, $mg g^{-1}$;

K_S – este constanta de afinitate Sips, $L mg^{-1}$;

n – exponent (adimensional).

La concentrații mici apropiate de 0, ecuația (2.8) se reduce la forma ecuației Freundlich (2.6), iar la concentrații mari, $n = 1$, se atinge capacitatea de adsorbție monomoleculară, caracteristică izotermei Langmuir (5) [191-193].

2.2.5. Izoterma Langmuir-Freundlich

Izoterma Langmuir-Freundlich se prezintă în forma:

$$q_e = \frac{q_{mLF}(K_{LF}C_e)^{mLF}}{1+(K_{LF}C_e)^{mLF}} \quad (2.9)$$

unde q_{mLF} este coeficientul maxim de adsorbție,

K_{LF} este constanta de echilibru considerând suprafața heterogenă a adsorbantului solid iar

m_{LF} este un parametru de heterogenitate ce ia valori cuprinse între 0 și 1.

2.3 Considerații cinetice

Studiile cinetice oferă informații importante privind viteza de desfășurare a procesului de adsorbție, a timpului de stabilire a echilibrului, a mecanismului și a eficienței procesului de adsorbție.

Pentru studiul cinetic al procesului de adsorbție, în literatură sunt propuse diferite modele cinetice:

Pseudo-ordinul unu

Considerând procesul de adsorbție ca fiind de pseudo-ordin unu, Lagergren a propus următoarea expresie a vitezei [194, 195]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.10)$$

unde k_1 este constanta de pseudo-ordin unu (min^{-1}).

Prin integrarea ecuației (2.10) între limitele $t = 0$ la $t = t$ și respectiv de la $q_t=0$ la $q_t = q_t$ rezultă:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.11)$$

Reprezentînd grafic dependența $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ rezultă o dreaptă din a cărei pantă se calculează constanta de viteză k_1 .

Pseudo-ordinul doi

Considerând procesul de adsorbție ca fiind de pseudo-ordin doi, Ho și McKay au propus următoarea expresie a vitezei [194, 196]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.12)$$

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

Prin integrarea ecuației (2.12) între limitele $t = 0$ la $t = t$ și respectiv de la $q_t=0$ la $q_t = q_t$ rezultă [197,198]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.13)$$

Reprezentînd grafic dependența $t/q_t = f(t)$ rezultă o dreaptă din a cărei pantă se calculează constanta de viteză k_2 .

Difuzia între particule

Weber și Morris consideră că în cazul în care difuzia între particule constituie etapa determinantă de viteză, este valabilă dependența liniară descrisă de ecuația:

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (2.14)$$

unde k_d este constanta de difuzie între particule iar C este o constantă ce este corelată cu grosimea stratului interfazic.

Reprezentînd grafic dependența $q_t = f(t^{1/2})$ se obține o dreaptă din a cărei pantă rezultă constanta k_d .

Ecuția Bangham

Bangham consideră că dacă difuzia adsorbitului în porii adsorbantului reprezintă etapa determinantă de viteză, este valabilă dependența liniară descrisă de ecuația:

$$\ln \ln \frac{C_0}{C_0 - q_t m} = \ln \frac{k_B m}{V} + \alpha \ln t \quad (2.15)$$

unde C_0 este concentrația inițială a soluției, V este volumul soluției, m , masa de adsorbant iar k_B și α ($\alpha < 1$) sunt constante.

Reprezentând grafic dependența $\ln \ln(C_0 / (C_0 - q_t m)) = f(t)$ se obține o dreaptă din a cărei pantă și ordonată la origine rezultă valorile constantelor k_B și α .

Ecuția propusă de Bangham permite prin urmare a stabili dacă difuzia adsorbitului în porii adsorbantului reprezintă etapa determinantă de viteză a procesului de adsorbție.

2.4 Considerații termodinamice

Energia liberă Gibbs de adsorbție, $\Delta_{ads} G^o$, dă informații privind spontaneitatea procesului de adsorbție și se calculează cu ecuația [199]:

$$\Delta_{ads} G^o = -RT \ln K \quad (2.16)$$

unde R este constanta generală a gazelor, T este temperatura absolută iar K este constanta de echilibru a procesului de adsorbție-desorbție și se calculează cu relația [174]:

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.17)$$

unde q_e reprezintă coeficientul de adsorbție la echilibru iar C_e este concentrația soluției la echilibru.

Valori negative ale energiei libere Gibbs indică un proces de adsorbție spontan, favorizat din punct de vedere termodinamic.

Entalpia de adsorbție, $\Delta_{ads} H^o$, oferă informații privind efectul termic endoterm sau exoterm al procesului de adsorbție și se calculează cu ajutorul ecuației van't Hoff, considerând entalpia constantă pe intervalul de temperatură considerat [200]:

$$\ln K = -\frac{\Delta_{ads} H^o}{RT} + C \quad (2.18)$$

Reprezentând grafic dependența $\ln K = f(1/T)$, se obține o dreaptă din a cărei pantă rezultă valoarea entalpiei de adsorbție.

Valoarea pozitivă a ΔH^o indică faptul că procesul de adsorbție este endoterm, iar valoarea negativă indică un proces exoterm.

Informații privind gradul de ordine-dezordine a sistemului se obțin pe baza entropiei de adsorbție, $\Delta_{ads} S^o$, ce se calculează cu relației [201]:

$$\Delta_{ads} G^o = \Delta_{ads} H^o - T \Delta_{ads} S^o \quad (2.19)$$

respectiv:

$$\Delta_{ads} S^o = \frac{\Delta_{ads} H^o - \Delta_{ads} G^o}{T} \quad (2.20)$$

Valori negative ale entropiei de adsorbție indică scăderea numărului gradelor de libertate ale adsorbitului ca urmare a procesului de adsorbție în timp, în timp ce valori pozitive ale entropiei de adsorbție indică creșterea numărului gradelor de libertate ale adsorbitului.

3. Sinteza, caracterizarea și testarea unor polimeri ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute la testarea unor noi adsorbanti polimeri pentru îndepărtarea fenolului și a p-clorfenolului (PCP) din soluții apoase.

Cei doi noi adsorbanti s-au obținut prin funcționalizarea copolimerului stiren-divinilbenzen cu grupări amino-fosfinice și respectiv cu grupări carboxilice.

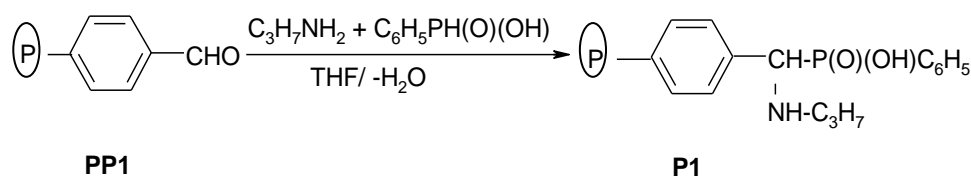
Capacitatea de adsorbție a celor doi polimeri a fost comparată cu cea a adsorbantului XAD-4 (copolimer stiren divinilbenzen nefuncționalizat) unul dintre cei mai utilizați adsorbanti, pe scară largă, pentru îndepărtarea poluanților fenolici din apele uzate.

3.1 Sinteza polimerilor

3.1.1 Sinteza polymerului stiren divinilbenzen funcționalizat cu grupări amino-fosfinice

Polimerului stiren divinilbenzen funcționalizat cu grupări amino-fosfinice (adsorbantul P1) a fost preparat pornind de la copolimerul stiren-divinilbenzen grețat cu grupări aldehydice (precursorul PP1). Sinteza precursorului PP1 (polimer funcționalizat cu aldehydă) a pornit de la copolimerul stiren-divinilbenzen clorometilat ce a fost prezentată în lucrări anterioare [202-203].

Funcționalizarea precursorului PP1 cu grupări amino-fosfinice s-a realizat conform Schemei 1.

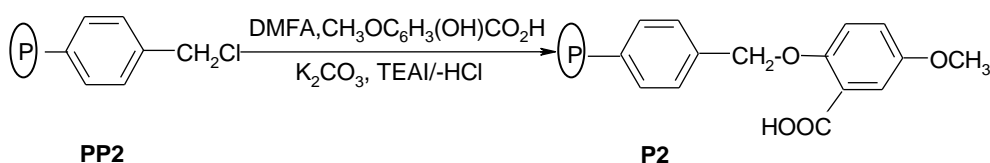


Schema 1. Procedul de preparare a adsorbantului P1.

Un amestec de 5 g de precursor PP1 împreună cu acid fenilfosfinic, izopropilamină și 50 ml tetrahidrofuran (THF) a fost menținut sub agitare timp de 24 ore la 55 °C. Raportul molar de grupe aldehydice: acid fenilfosfinic: izopropilamină a fost 1:1.5:1. După răcire, granulele de polimer au fost separate prin filtrare, spălate cu metanol (3x20 ml), acetonă (3x20 ml) și eter dietilic (3x20 ml) apoi uscat la 50 °C timp de 24 ore.

3.1.2 Sinteza polimerului stiren divinilbenzen funcționalizat cu grupări carboxilice

Polimerului stiren divinilbenzen funcționalizat cu grupări carboxilice (adsorbantul P2) a fost preparat pornind de la copolimerul stiren-divinilbenzen clormetilat (precursor PP2) în conformitate cu Schema 2.



Schema 2. Procedeeul de preparare a adsorbantului P2.

8 g probă de copolimer clormetilat, carbonat de potasiu aq. (30%), 100 ml iodură de tetraetilamoniu (TEAI) 0,2 mmoli, 7,5 g acid 2-hidroxi-5-methoxybenzoic (în raport molar - grupări clormetil (CH_2Cl): acid 2-hidroxi-5-methoxybenzoic = 1:1.5) și 40 ml dimetilformamidă (DMFA) au fost adăugate într-un balon cu fund rotund de 250 ml prevăzut cu un condensator de reflux, agitator mecanic și termometru. Amestecul s-a menținut sub agitare timp de 24 ore la 95 °C.

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

3.2 Caracterizarea polimerilor

Polimerii au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei IR. Spectrele FTIR au fost realizate utilizând un spectrometru Shimadzu Prestige - 21 pe domeniul 400-4000 cm^{-1} , folosind pastile de KBr și o rezoluție de 4 cm^{-1} .

Izotermele de adsorbție - desorbție ale N_2 pentru polimerii XAD-4, P1 și P2 au fost efectuate cu ajutorul instrumentului Micromeritics ASAP 2020, la 77K după ce probele au fost degazate sub vid puternic la 50 °C, timp de 24 ore.

Suprafața specifică a fost calculată folosind metoda Brunauer-Emmet-Teller (BET) iar distribuția porilor a fost calculată folosind metoda Barrett - Joyner - Halenda (BJH), din curbele de desorbție.

Analiza termogravimetrică (TG), a fost realizată utilizând aparatul NETZSCH - STA 449C. Curbele TG au fost înregistrate în intervalul de temperatură 25-1200 °C cu o viteză de încălzire de 10 K min^{-1} , folosind creuzete de platină. Experimentele au fost efectuate în aer artificial cu un debit de 20 ml min^{-1} .

Analiza elementală a fost realizată prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX) folosind aparatul FEI Inspect S.

Conținutul de acid carboxilic al adsorbantului polimeric P2 a fost determinat prin titrare. În 15 ml soluție 1 M NaOH, s-au adăugat 0,21 g de polimer P2 ce s-a lăsat peste noapte sub agitare. Amestecul s-a filtrat și s-a titrat cu HCl 1 M. Cei 14 ml de titrant utilizați au indicat un conținut de 4,8 mmol g^{-1} carboxil.

3.3 Experimentele de adsorbție

Adsorbția fenolului și a p-clorfenolului (PCP) din soluție apoasă pe cei doi polimeri a fost realizată la 25 °C, pH = 6,5, folosind 2 g L⁻¹ masă adsorbant și diferite concentrații inițiale de 75-170 mg L⁻¹ pentru fenol și 102-230 mg L⁻¹ pentru p-clorfenol. Toate experimentele au fost efectuate la o viteză de agitare de 200 rpm timp de 24 h pentru a asigura echilibrul procesului de adsorbție.

Concentrația de fenol și PCP a fost monitorizată spectrofotometric, utilizând un spectrofotometru UV-VIS Shimadzu. Valorile absorbției au fost măsurate la lungimea de undă de 270 nm pentru fenol și la 280 nm pentru PCP.

Capacitatea de adsorbție a polimerilor a fost calculată cu ajutorul ecuației (2.1).

3.4. Rezultate și discuții

3.4.1 Caracterizarea polimerilor

În Figura 3.1 sunt prezentate spectrele FTIR pentru adsorbții XAD-4, P1 și P2.

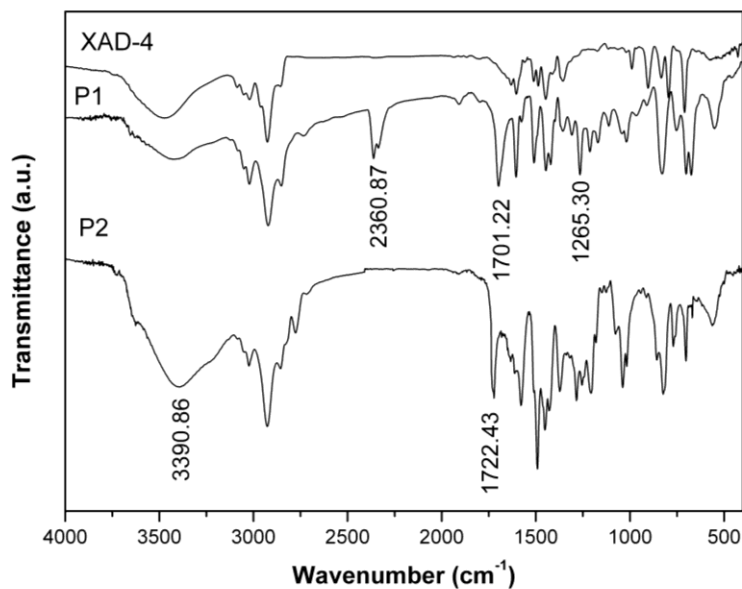


Fig. 3.1. Spectrul FTIR al adsorbțiilor XAD-4, P1 și P2.

Spre comparație, în Figura 3.2 este prezentat spectrul FTIR al polistirenului.

Spectrul IR al adsorbantului XAD-4 confirmă structura de tip polistiren a acestuia. Spectrul IR al adsorbantului P1 prezintă benzi suplimentare în comparație cu spectru IR al XAD-4 (Fig. 3.1) și spectrul IR al polistirenului (Fig. 3.2).

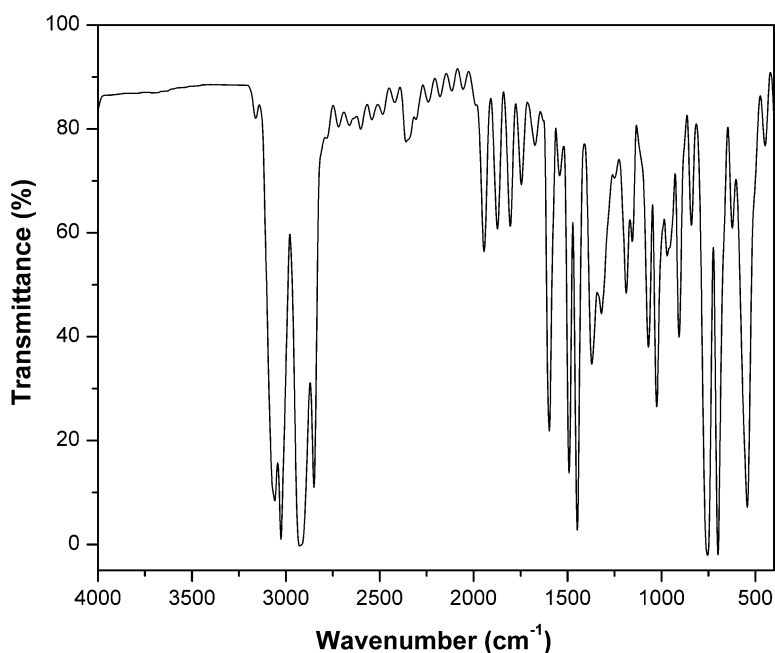


Fig. 3. 2. Spectrul FTIR al polistirenului.

Benzile situate la $1265,30\text{ cm}^{-1}$, $1701,22\text{ cm}^{-1}$ și $2360,87\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrației de întindere P=O, C=O respectiv OH (în grupa P-OH) [204]. Banda situată la $1701,22\text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrației de întindere C=O a grupării aril-CHO de la precursorul PP1, care nu a participat în reacția cu acidul fenilfosfinic și izopropilamină.

Prezența grupării COOH grefate pe polimerul P2 este confirmată de banda intensă și largă situată la $3390,86\text{ cm}^{-1}$ atribuite vibrației de întindere OH și banda de la $1722,43\text{ cm}^{-1}$ atribuită vibrației de întindere C=O a grupării aril-COOH [204].

Izotermele de adsorbție-desorbție ale N_2 în cazul polimerilor XAD-4, P1 și P2 sunt prezentate în Figura 3.3.

După cum poate fi observat și conform clasificării IUPAC, izoterma XAD-4 (Fig. 3.3a) este de tipul IV având o buclă de histereză H2, în timp ce izotermele polimerilor P1 și P2 (Fig. 3.3b și 3.3c) sunt similare și apropiate de tipul II având o buclă de histereză H3. Aceste rezultate sunt în conformitate cu distribuția dimensiunii porilor prezentată în Figura 3.4.

După cum rezultă din Figura 3.4, XAD-4 este în esență un material mezoporos ce prezintă, de asemenea, câțiva micropori. Mai mult decât atât, XAD-4 are o distribuție a dimensiunii porilor relativ îngustă, cu o medie a diametrului porilor de $5,42\text{ nm}$ (Tabelul 3.1). Pe de altă parte, polimerii P1 și P2 prezintă o distribuție similară a mărimii porilor, care este în mod evident mult mai largă în comparație cu XAD-4. În polimerii P1 și P2 nu sunt prezenți micropori. Cu toate acestea, distribuția dimensiunii porilor în polimerii P1 și P2 variază în domeniul mezoporilor și macroporilor.

Diferențe între XAD-4 și cei doi polimeri pot fi de asemenea observate în ceea ce privește suprafața specifică și structura porilor, așa cum rezultă din Tabelul 3.1.

Proprietățile polimerilor P1 și P2 sunt foarte asemănătoare între ele și diferite de cele ale XAD-4. Se poate observa că suprafața specifică și volumul porilor XAD-4 sunt mult mai mari în comparație cu P1 și P2 în timp ce diametrul mediu al porilor este mult mai mic (Tabelul 3.1).

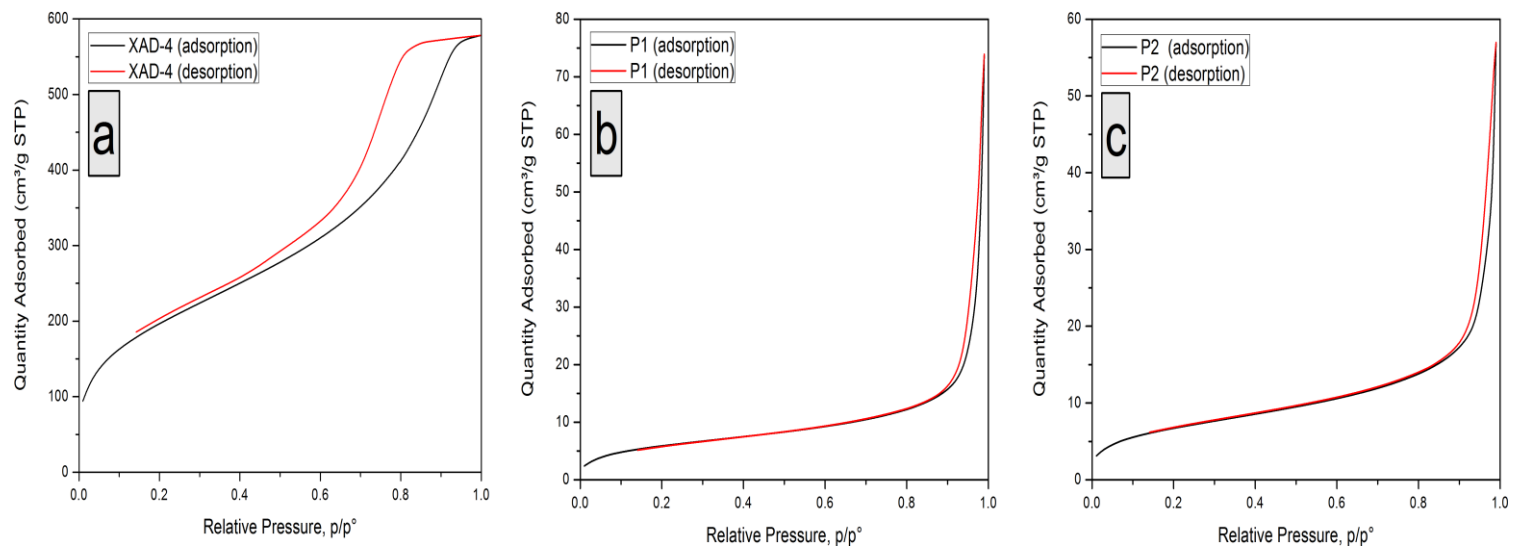


Fig. 3.3. Izotermele de adsorbție-desorbție ale N₂ în cazul polimerilor XAD-4 (a), P1 (b) și P2 (c)

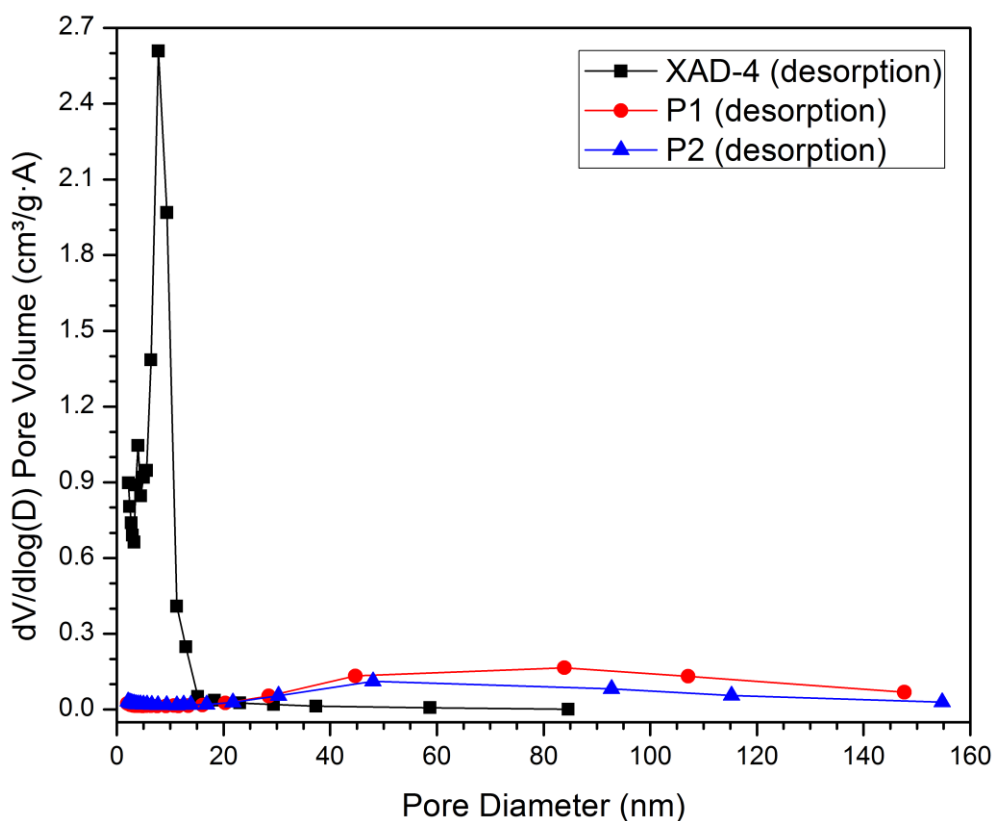


Fig. 3.4. Distribuția dimensiunii porilor în polimerii XAD-4, P1 și P2.

Tabelul 3.1. Proprietățile caracteristice ale adsorbanților XAD-4, P1 și P2.

Proprietăți	XAD-4	P1	P2
Suprafața specifică BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	727.74	22.15	25.08
Volumul porilor ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.89	0.11	0.09
Diametrul mediu al porilor (nm)	5.42	21.99	15.14

Informații cu privire la stabilitatea termică a polimerilor au fost furnizate de analiza termogravimetrică (Fig. 3.5).

În intervalul 25-150 °C, se poate observa o pierdere de masă de aproximativ 5% în cazul polimerului P2, respectiv 25% pentru XAD-4, pierdere ce poate fi atribuită evaporării apei adsorbite.

Degradarea începe la 200 °C pentru polimerul P2, la 210 °C pentru P1 și la 330°C pentru XAD-4; degradare completă (pierdere de masă de 100 %) a adsorbanților P1, XAD-4 și P2 având loc la 846, 1040 și respectiv 1140 °C.

Funcționalizarea polimerului P1 cu grupări amino-fosfinice a fost dovedită și de analiza elementară. Figura 3.6 prezintă spectrul EDX al polimerului P1.

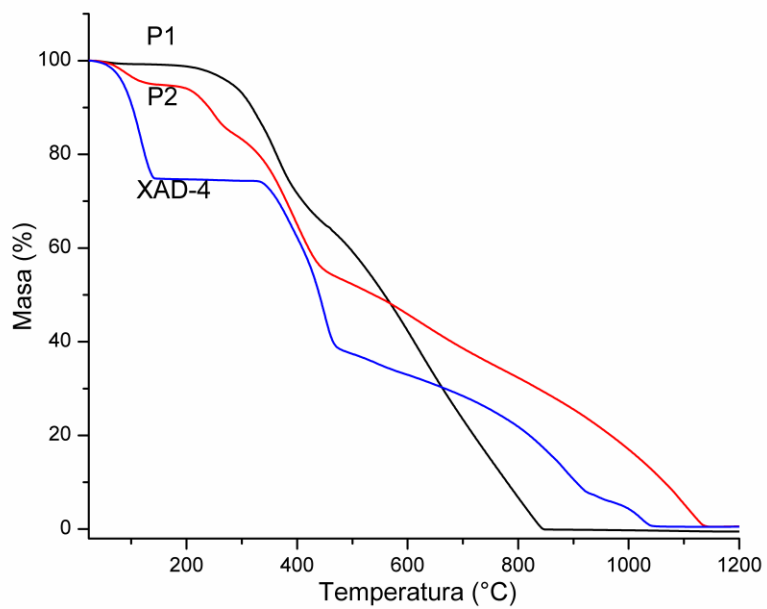


Fig. 3.5. Curbele TG ale adsorbanților XAD-4, P1 și P2.

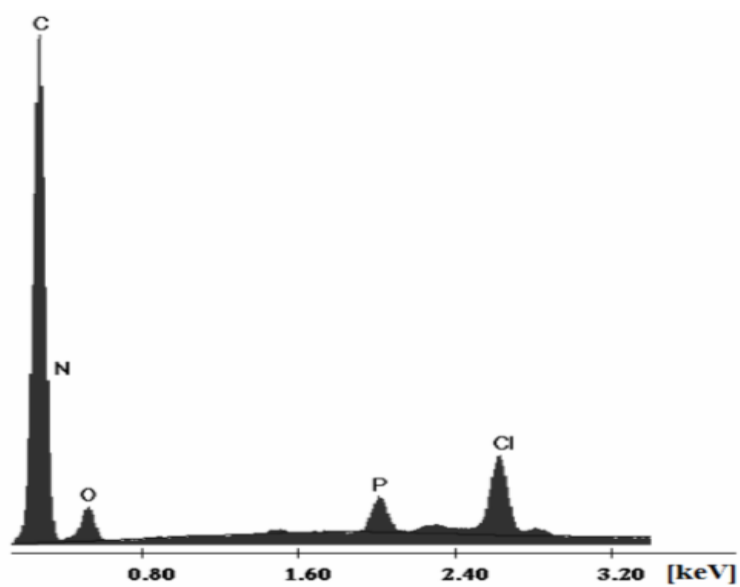


Fig. 3.6. Spectrul EDX al polimerului P1

Analiza elementară a polimerului P1 a evidențiat prezența vârfului caracteristic azotului și fosforului, dovedind astfel funcționalizarea polimerului cu grupări amino-fosfinice. Pe baza analizei elementare, a fost calculat conținutul de azot din probă ca fiind de 3,53 (% în greutate) și gradul de funcționalizarea, $GF = 2,5$ (mmol acid aminofosfinic/g de copolimer).

3.4.2 Studiul adsorbției

3.4.2.1 Efectul concentrației inițiale și a timpului de contact

Cantitatea de fenol adsorbită pe polimerii P1 și P2 în funcție de timpul de contact, pentru diferite concentrații inițiale este prezentată în Figura 3.7 și 3.8.

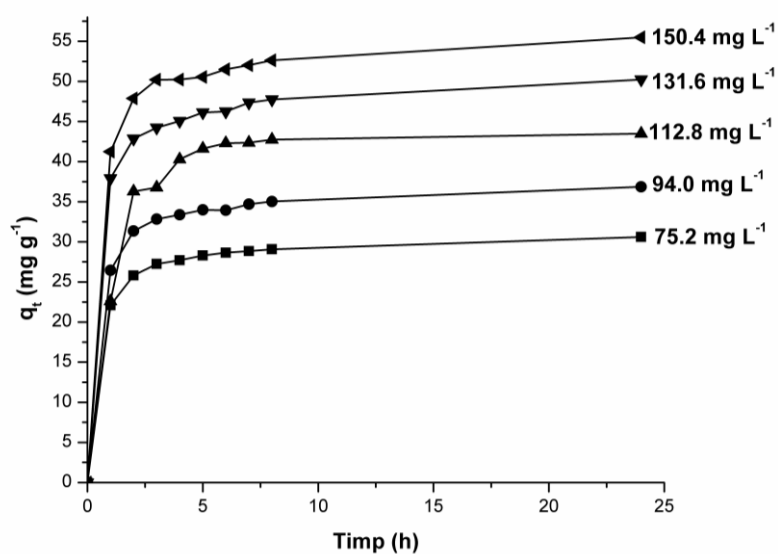


Fig. 3.7. Efectul timpului de contact asupra adsorbției fenolului pe adsorbantul P1.

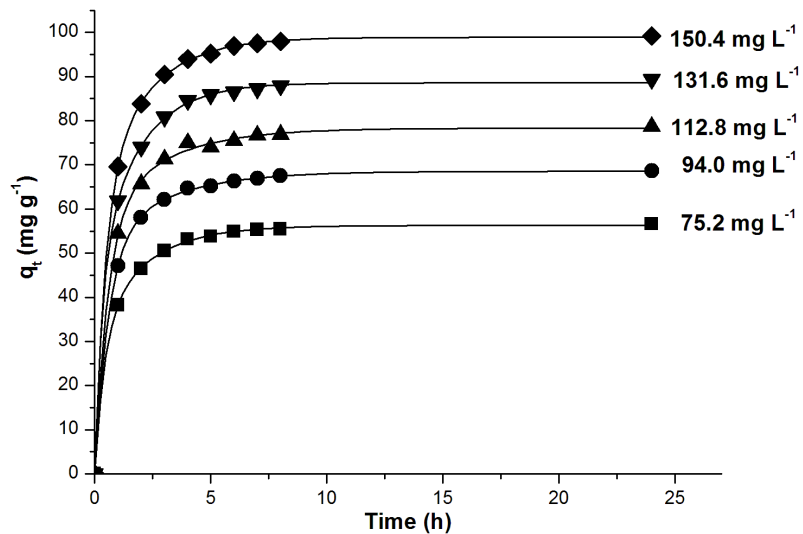


Fig. 3.8. Efectul timpului de contact asupra adsorbției fenolului pe adsorbantul P2.

Cantitatea de p-clorfenol (PCP) adsorbită pe polimerii P1 și P2 în funcție de timpul de contact, pentru diferite concentrații inițiale este prezentată în Figura 3.9 și 3.10 [205, 206].

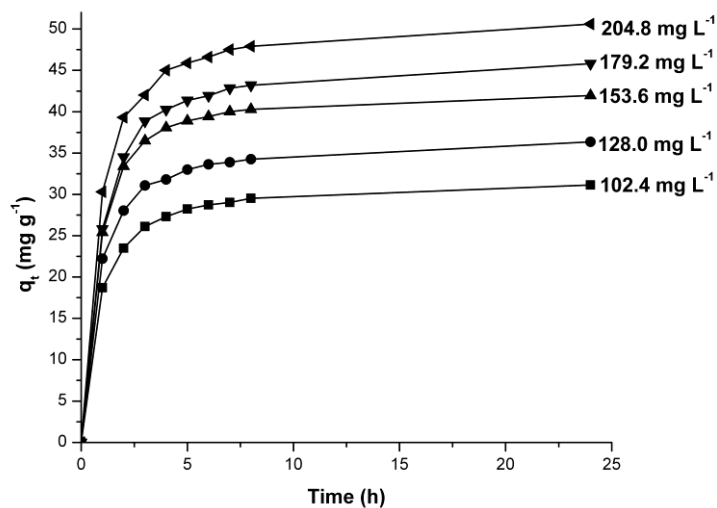


Fig. 3.9. Efectul timpului de contact asupra adsorbției PCP pe adsorbantul P1

Se poate observa că atât adsorbția fenolului cât și a PCP pe adsorbantii P1 și P2 este foarte rapidă în prima oră, apoi ea devine mai lentă în apropierea echilibrului. Acest lucru poate fi atribuit numărului mare de centri activi disponibili pe suprafață adsorbantului în etapa inițială care, în timp, devin dificil de ocupat, ca urmare a

forțelor de respingere dintre moleculele de solut de pe suprafața solidului și a celor din soluție [178]. Rezultatele obținute sunt în acord cu datele din literatură demonstrând creșterea cantității adsorbite cu creșterea concentrației inițiale a sorbitului atât în cazul fenolului cât și a p-clorfenolului [12, 178].

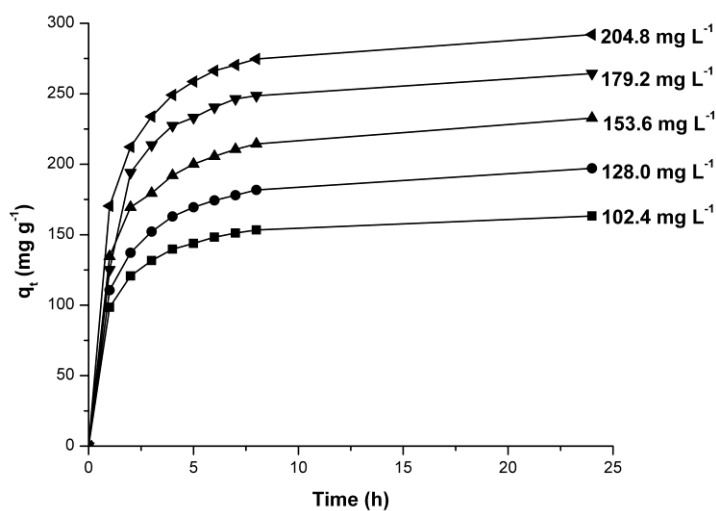


Fig. 3.10. Efectul timpului de contact asupra adsorbției PCP pe adsorbantul P2.

3.4.2.2. Studiul cinetic

Cinetica adsorbției fenolului și a PCP a fost investigată pentru toți cei trei adsorbanți utilizați, folosind modelele cinetice de pseudo-ordinul unu (ecuația 2.11) și pseudo-ordinul doi (ecuația 2.13).

Datele experimentale corespunzătoare adsorbției fenolului și a PCP pe polimerii XAD-4, P1 și P2, nu se potrivesc cu forma liniarizată a ecuației pseudo-ordinului întâi. În Figura 3.11 se prezintă spre exemplificare, dependența $\ln(q_e - q_t)$ ca funcție de timp (corespunzătoare pseudo-ordinului întâi) pentru adsorbția PCP (la diferite concentrații inițiale) pe adsorbantul P1. Acest lucru indică faptul că cinetica adsorbției fenolului și a PCP pe cei trei adsorbanți nu este descrisă de modelul pseudo-ordinului unu.

Considrând modelul cinetic de pseudo-ordinului doi, prin reprezentarea grafică a funcției $t/q_t = f(t)$, conform ecuației 2.13, s-au obținut dependențe liniare confirmând că adsorbției fenolului și a p-clorfenolului pe toți cei trei adsorbanți, corespunde modelului cinetic de pseudo-ordin doi.

Spre exemplificare, în Figura 3.12 și 3.13 sunt reprezentate grafic dependențele t/q_t în funcție de timp, corespunzătoare pseudo-ordinului doi, pentru adsorbția fenolului și respectiv a PCP pe polimerul P1.

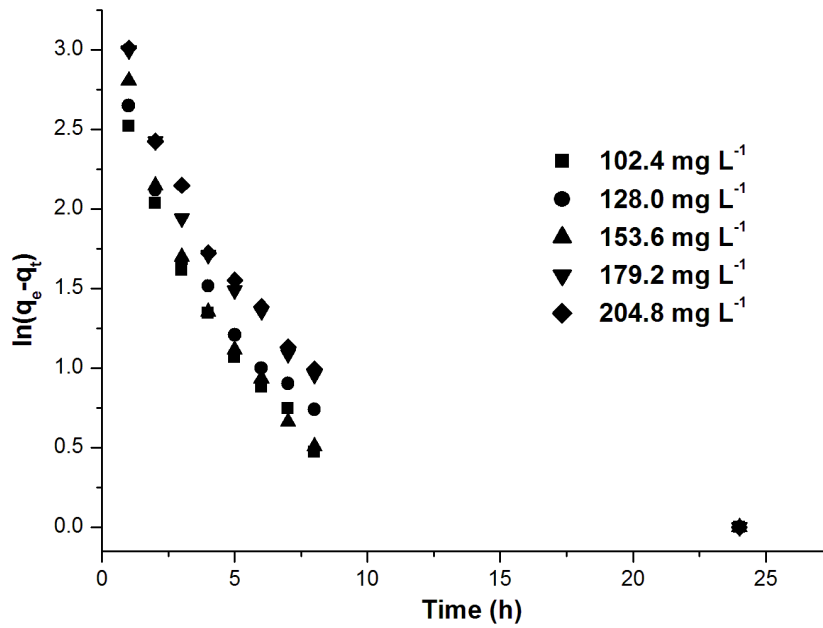


Fig. 3.11. Dependenta $\ln(q_e - q_t)$ ca funcție de timp pentru adsorbția PCP (la diferite concentrații inițiale) pe adsorbantul P1.

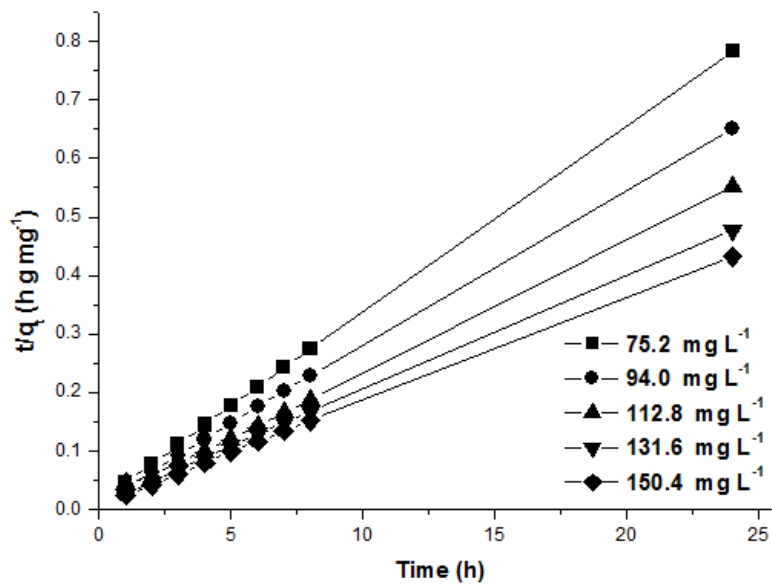


Fig. 3.12. Reprezentarea grafică a dependențelor t/q_t în funcție de timp, pentru adsorbția fenolului pe polymerul P1.

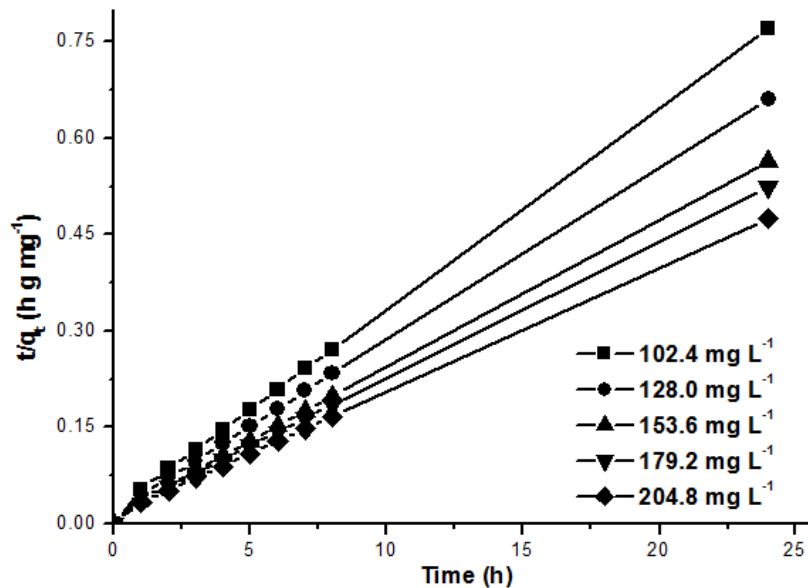


Fig. 3.13. Reprezentarea grafică a dependențelor t/q_t în funcție de timp, pentru adsorbția PCP pe polimerul P1.

Valorile calculate ale parametrilor k_2 , q_e și a coeficienților de corelare (R^2) pentru adsorbția fenolului și a PCP pe adsorbantii P1, P2 și XAD-4, sunt prezentate în Tabelul 3.2 și respectiv în Tabelul 3.3.

Coeficienții de corelare apropiați de unitate și valorile experimentale pentru q_e foarte apropiate cu valorile calculate, indică faptul că cinetica de adsorbție a fenolului și a PCP, pe toți cei trei adsorbantii, XAD-4, P1 și P2 este descrisă de modelul pseudo-ordinului doi. De asemenea, se poate observa că, valorile mai mari ale constantelor de viteză la concentrații inițiale mai mici, sunt în acord cu timpul mai scurt necesar pentru a atinge echilibrul. Rezultate similare au fost raportate atât pentru fenol [26] cât și pentru p-clorfenol pe XAD-4 [27].

Tabelul 3.2. Parametrii cinetici pentru modelul pseudo-ordinului doi, la diferite concentrații inițiale de fenol.

Adsorbantul pentru fenol	Concentrația inițială C_0 (mg L ⁻¹)	Pseudo-ordinul doi			
		$k_2 \cdot 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	
				Experimental	Calculat
P1	75.2	1.416	0.99942	30.60	30.93
	94.0	1.141	0.99933	36.86	37.26
	112.8	0.938	0.99849	43.49	44.36
	131.6	0.883	0.99938	50.24	50.76
	150.4	0.787	0.99928	55.49	56.02
P2	75.2	0.962	0.99952	56.59	57.34
	94.0	0.854	0.99963	68.59	69.39
	112.8	0.726	0.99982	78.65	79.62
	131.6	0.658	0.99961	89.37	90.50
	150.4	0.644	0.99965	99.20	100.10
XAD-4	75.2	4.600	0.99985	34.75	34.95
	94.0	3.437	0.99986	42.46	42.68
	112.8	3.13	0.99990	49.31	49.58
	131.6	2.985	0.99962	54.64	54.41
	150.4	2.787	0.99957	62.12	62.73

Tabelul 3.3. Parametrii cinetici pentru modelul pseudo-ordinului doi, la diferite concentrații inițiale de PCP.

Adsorbantul penru PCP	Concentrația inițială C_0 (mg L ⁻¹)	Pseudo-ordinul doi			
		$k_2 \cdot 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	
				Experimental	Calculat
P1	102.4	0.965	0.99894	31.14	31.74
	128.0	0.859	0.99900	36.35	36.98
	153.6	0.727	0.99992	41.95	42.99
	179.2	0.685	0.99889	45.81	46.57
	204.8	0.612	0.99899	50.60	51.55
P2	102.4	0.160	0.99857	163.27	166.67
	128.0	0.107	0.99775	197.13	202.02
	153.6	0.094	0.99780	232.82	238.09
	179.2	0.090	0.99798	264.31	271.74
	204.8	0.088	0.99852	292.01	298.51
XAD-4	102.4	0.674	0.99977	114.65	115.74
	128.0	0.644	0.99966	130.53	131.75
	153.6	0.588	0.99994	153.07	154.32
	179.2	0.435	0.99971	171.74	173.61
	204.8	0.393	0.99907	182.68	185.18

3.4.2.3 Determinarea izotermei de adsorbție

Studiul echilibrului de adsorbție este foarte important în înțelegerea mecanismului de adsorbție și în proiectarea procesului de adsorbție.

Pentru stabilirea izotermelor ce descriu adsorbția fenolului și a PCP pe cei trei adsorbantți utilizați, datele experimentale la echilibru au fost potrivite (fitate) cu ecuațiile izotermelor Langmuire (ecuația 2.3), Freundlich (ecuația 2.5), Redlich-Peterson (ecuația 2.7) și Sips (ecuația 2.8). În acest scop s-a folosit analiza de regresie neliniară, utilizând programul ORIGIN 6.

Dependențele $q_e=f(C_e)$ pentru adsorbția fenolului și a PCP pe adsorbantții P1, P2 și XAD-4 sunt prezentate în Figura 3.14 și 3.15.

Valorile coeficienților de corelare (R^2) și parametrii izotermelor sunt prezentate în Tabelul 4 în cazul fenolului și respectiv în Tabelul 5 pentru PCP.

Studiile de adsorbție [4, 62, 88] au arătat că, capacitatea de adsorbție a adsorbantților în soluții apoase este influențată de numeroși factori cum sunt natura adsorbitului și a adsorbantului, un rol esențial având interacțiunile dintre adsorbant și adsorbit în timpul procesului de adsorbție.

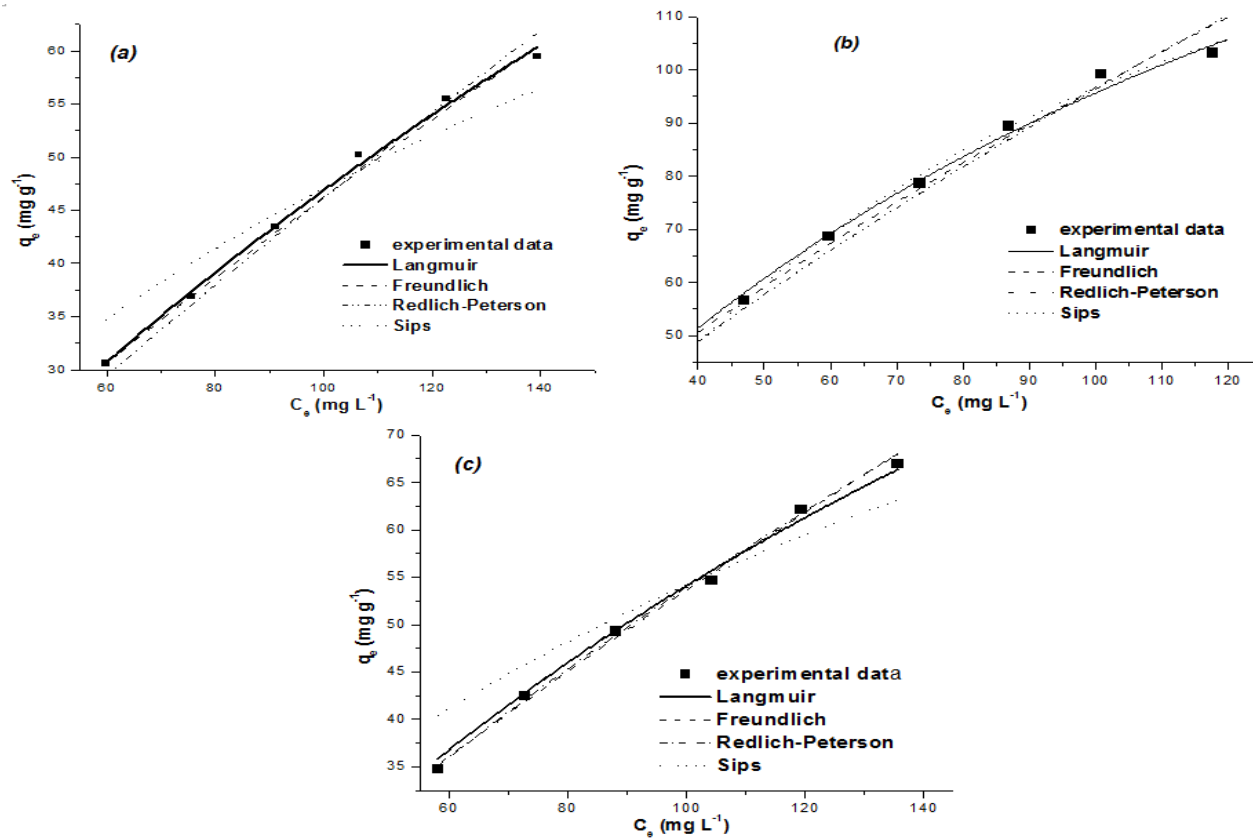


Fig. 3.14. Reprezentarea grafică a izotermeleor de adsorbție a fenolului pe adsorbantul P1 (a), P2 (b) și XAD-4 (c)

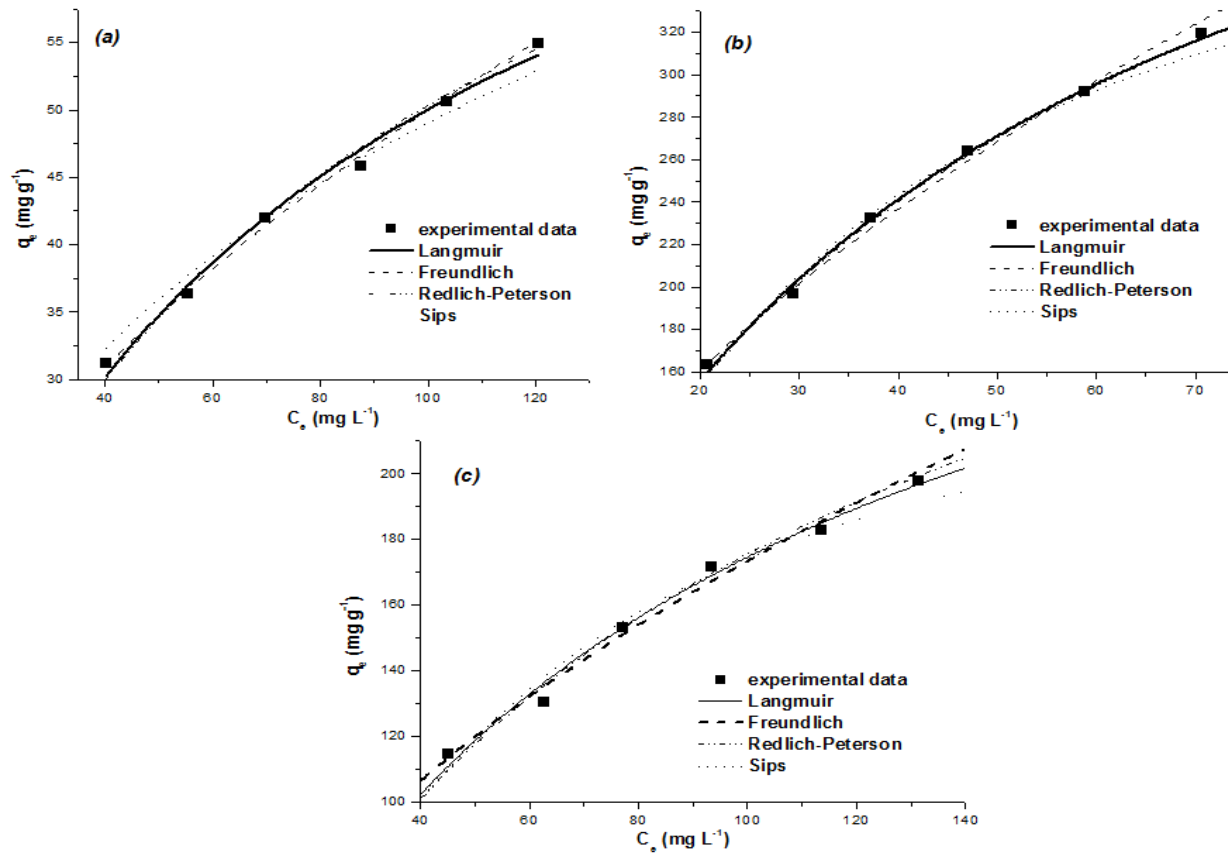


Fig. 3.15. Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție pentru PCP pe adsorbantul P1 (a), P2 (b) și XAD-4 (c).

Adsorbția fenolului și a PCP pe cei trei adsorbantți polimerici studiați, include interacțiuni de tip van der Waals și legături de hidrogen.

Diferențele în capacitatea de adsorbție a fenolului și a PCP pe polimerii studiați, se datorează caracteristicilor diferite ale texturii poroase și a diferitelor grupări funcționale de pe suprafața polimerilor care, implică diferite interacțiuni adsorbat-adsorbit.

Adsorbantții P1 și P2 au predominant mezo/macropori cu diametrul mediu al porilor mai mare decât cel al XAD-4 (Tabelul 3.1), fapt ce sugerează posibilitatea utilizării acestora ca adsorbantți pentru compușii aromatici, cum sunt fenolul și PCP.

Dintre cei trei adsorbantți studiați, polimerul P2 (funcționalizat cu grupări carboxilice) a prezentat cea mai bună capacitate de adsorbție, ce poate fi atribuită grupărilor carboxil, acestea având o afinitate bună pentru formarea legăturilor de hidrogen cu grupele hidroxil ale fenolului și a PCP. În acest caz, legăturile de hidrogen reprezintă interacțiunea principală în adsorbția fenolului și a PCP.

Chiar dacă XAD-4 are o suprafață specifică mai mare în comparație cu cea a P2, capacitatea de adsorbție a fenolului și a PCP este mai mică, fenomen ce poate fi explicat prin interacțiunile de tip van der Waals între nucleul aromatic al fenolului și p-clorfenolului și nucleul fenil prezent în XAD-4 [201, 3].

După cum se poate observa atât din Figura 3.14 și 3.15, cât și din Tabelele 3.4 și 3.5, atât polimerul P2 cât și XAD-4 au prezentat o capacitate de adsorbție mai bună față de PCP decât pentru fenol [207]. Această comportare se explică prin solubilitatea mai scăzută a PCP (27 g L^{-1} la 289K) comparativ cu cea a fenolului (93 g L^{-1} la 289K) și valoarea pKa ceva mai mică a PCP (9,37 la 298K) comparativ cu cea a fenolului (9,89 la 298K), aceste rezultate fiind în acord cu datele din literatura de specialitate [73].

Pentru adsorbția fenolului și a PCP pe adsorbantții P2 și XAD-4, modelul izotermei Langmuir a fost cel mai potrivit obținându-se coeficienții de corelare cei mai mari (Tabelul 3.4 și 3.5). Acest comportament sugerează adsorbția în monostrat, conform teoriei Langmuir, polimerul P2 și XAD-4 având o capacitate de adsorbție mai mare pentru fenol și PCP comparativ cu polimerul P1.

Pentru adsorbția fenolului și a PCP pe adsorbantul P1, datele experimentale se potrivesc cu modelul Freundlich. Suprafața eterogenă a adsorbantului (conform modelului Freundlich) și împiedecarea sterică, cauzată de grupările voluminoase amino-fosfinice grefate pe polimerul P1, care împiedică adsorbția fenolului și în special a PCP, poate fi o explicație pentru capacitatea de adsorbție inferioară a adsorbantului P1. Un comportament similar a fost raportat în literatura de specialitate [208, 209] privind adsorbția unor complecși metalo-organici pe o rășină de chelare aminofosfinată.

Din tabelele 3.4 și 3.5 se observă capacitatea de adsorbție mai mare a adsorbantului P2 comparativ cu polimerul comercial XAD-4, atât pentru fenol cât și pentru PCP. Aceste rezultate sunt în totală concordanță cu structura de mezo/macropori a adsorbantului P2 și cu prezența grupelor carboxilice polare de pe suprafața polimerului, acesta având o afinitate crescută pentru compușii polari cum este fenolul și PCP, spre deosebire de structura micro/mezoporoasă și suprafața nepolară a XAD-4.

Eficiența polimerului P2 a fost comparată cu rezultatele din literatură privind adsorbția fenolului și a PCP pe diferiți adsorbantți (Tabelul 3.6 și 3.7). Se poate observa că polimerul P2, folosit în acest studiu, are o foarte bună capacitate de adsorbție și poate fi considerat ca o alternativă viabilă pentru îndepărtarea fenolului și PCP din soluții apoase.

Tabelul 3.4. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație pentru adsorbția fenolului pe adsorbantii P1, P2 și XAD-4.

		P1	P2	XAD-4
Langmuire	K_L (L mg ⁻¹)	0.0043	0.0084	0.0038
	q_m (mg g ⁻¹)	157.7756	208.3439	196.4522
	R^2	0.9895	0.9862	0.9958
Freundlich	K_F (((mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n})g ⁻¹))	1.4242	4.3522	1.5191
	n	1.3236	1.4902	1.2939
	R^2	0.9934	0.9817	0.9915
Redlich-Peterson	K_{RP} (L mg ⁻¹)	0.9323	13.0167	0.8102
	a_{RP} ((L mg ⁻¹) ^{β})	0.1338	4.1718	0.0188
	β	0.4371	0.2368	0.7214
	R^2	0.9917	0.9467	0.9939
Sips	K_S (L mg ⁻¹)	0.0095	0.0191	0.0158
	q_{mS} (mg g ⁻¹)	64.5271	87.9350	55.1496
	n	1.3207	1.4338	1.3840
	R^2	0.9391	0.9368	0.9049

Tabelul 3.5. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație pentru adsorbția PCP pe adsorbantii P1, P2 și XAD-4.

		P1	P2	XAD-4
Langmuire	K_L (L mg ⁻¹)	0.0087	0.0203	0.0129
	q_m (mg g ⁻¹)	111.2038	538.7729	309.4593
	R^2	0.9818	0.9978	0.9797
Freundlich	K_F (((mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n})g ⁻¹))	3.2317	29.8703	17.6845
	n	1.8667	1.7815	2.0215
	R^2	0.9928	0.9939	0.9702
Redlich-Peterson	K_{RP} (L mg ⁻¹)	0.7942	12.9581	3.5307
	a_{RP} ((L mg ⁻¹) ^{β})	0.0007	0.0559	0.0080
	β	1.4404	0.8199	1.0594
	R^2	0.9689	0.9972	0.9734
Sips	K_S (L mg ⁻¹)	0.0149	0.0520	0.0114
	q_{mS} (mg g ⁻¹)	56.1592	235.2903	183.1585
	n	1.3119	1.6099	1.8874
	R^2	0.9821	0.9389	0.9694

Tabelul 3.6. Compararea cantității adsorbite și a timpului de echilibru a mai multor adsorbanti pentru fenol.

Adsorbant	Doză adsorbant (g L ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	Temperatură (K)	q _e (mg g ⁻¹)	t _e (h)	Ref.
Poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized with carboxylic acid groups	2	150.4	298	99.2	6	Acest studiu
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	2	90	298	33.1	0.5	[178]
Date-pit activated carbon (DP-AC)	4	100	298	26.7	1	[11]
Soil	10	100	303	9.5	6	[190]
Hyper-crosslinked polymeric adsorbent functionalized with phenoxy groups (HJ-01 resin)	1	104.1	300	22.47	5	[229]
Post-crosslinked polymeric adsorbent (PDM-2)	2	100	298	43.0	2	[14]
Activated carbon fibers (ACFs)	1	141	298	1.182	24	[179]
Poly(methacrylic acid) (PMAA)	4	8000	293	162.88	10	[185]

Tabelul 3.7. Compararea cantității adsorbite și a timpului de echilibru a mai multor adsorbantți pentru PCP.

Adsorbant	Doză adsorbant (g L ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	Temperatură (K)	q _e (mg g ⁻¹)	t _e (h)	Ref.
Poly(styrene-co-divinylbenzene) functionalized with carboxylic acid groups	2	204.8	298	292.01	6	Acest studiu
Activated carbon fibers (ACFs)	1	141	298	1.478	24	[179]
Polyamidoamine-cyclodextrin crosslinked copolymer (PAMAM-CD)	1	196	283	17	1.5	[197]
Amino functional mesoporous silica SBA-15	0.2	50	298	34.1	4	[121]
β-Cyclodextrin polymer	2	140	283	24.4	2.5	[230]
Poly(glycidyl methacrylate) grafted silica gel (ASA-PGMA/SiO ₂)	0.4	128	298	141	10	[231]

3.5 Concluzii

- Doi noi adsorbantți polimeri au fost sintetizați prin funcționalizarea copolimerului stiren-divinilbenzen cu grupări amino-fosfinice (polimerul P1) și respectiv cu grupări carboxilice (polimerul P2).
- Cei doi polimeri au fost caracterizați și investigați ca posibili adsorbantți pentru îndepărtarea fenolului și a p-clorfenolului (PCP) din soluții apoase.
- Capacitatea de adsorbție a celor doi polimeri a fost comparată cu cea a adsorbantului XAD-4 (copolimer stiren divinilbenzen nefuncționalizat) unul dintre cei mai utilizați adsorbantți, pe scară largă, pentru îndepărtarea poluanților fenolici din apele uzate.
- S-a stabilit că prin creșterea concentrației inițiale, crește cantitatea adsorbită de fenol respectiv PCP și de asemenea crește timpul necesar stabilirii echilibrului.
- Studiile cinetice au indicat faptul că adsorbția fenolului și a PCP pe adsorbantții P1, P2 și XAD-4 urmează modelul de pseudo-ordin doi.
- Datele experimentale pentru adsorbția fenolului și a PCP pe polimerii P2 și XAD-4 corespund modelului izotermei Langmuir în timp ce, adsorbția pe polimerul P1 corespunde modelului Freundlich.
- Polimerul P2 (funcționalizat cu grupări carboxilice) a prezentat cea mai bună capacitate de adsorbție, ce poate fi atribuită grupărilor carboxil, acestea având o afinitate bună în formarea legăturilor de hidrogen cu grupările hidroxil ale fenolului și PCP.
- S-a demonstrat capacitatea de adsorbție mai bună pentru PCP decât pentru fenol a polimerilor P2 și XAD-4, fapt explicat prin solubilitatea și valoarea pKa mai scăzute ale PCP comparativ cu fenolul.
- Capacitatea de adsorbție inferioară față de fenol și PCP a polimerului P1 comparativ cu P2 și XAD-4 poate fi explicată prin împiedecările sterice determinate de grupările voluminoase amino-fosfinice grefate pe polimerul P1.
- Structura mezo/macroporoasă a polimerului P2 și prezența grupărilor carboxilice polare pe suprafața polimerului, care au o afinitate bună în formarea de legături de hidrogen cu grupările hidroxil ale fenolului și ale PCP, explică capacitatea de adsorbție mare a adsorbantului P2 atât pentru fenol cât și pentru PCP comparativ cu polimerul comercial XAD-4 (nefuncționalizat).

- S-a demonstrat posibilitatea de a crește cantitatea de fenol și PCP adsorbită, printr-o funcționalizare dirijată a suprafeței adsorbantului polimeric.
- Rezultatele din acest studiu sugerează o potențială aplicarea la scară largă a polimerului P2 pentru îndepărtarea poluanților fenolici din apele uzate.

4. Sinteza prin metoda combustiei, caracterizarea și testarea unor oxizi de fier ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase

Chiar dacă capacitatea de adsorbție a unor polimeri poate fi mult îmbunătățită printr-o funcționalizare dirijată, aceștia prezintă unele dezavantaje legate în special de separarea fazelor la care se adaugă problemele legate de reutilizarea în mai multe cicluri adsorbție-desorbție, precum și dificultăți privind neutralizarea/îndepărtarea deșeurilor reprezentat de adsorbantul uzat.

Din acest motiv s-a studiat posibilitatea utilizării unor adsorbanți pe bază de oxizi de fier cu proprietăți magnetice pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase. Acești adsorbanți prezintă numeroase avantaje cum sunt: separarea ușoară cu ajutorul unui magnet a fazelor, posibilitatea de regenerare și reutilizare în mai multe cicluri adsorbție-desorbție, stabilitate chimică, costuri reduse, iar adsorbantul uzat se poate valorifica fără probleme, de exemplu prin înglobarea în matrici vitroase. Datorită acestor avantaje, acești adsorbanți sunt considerați în literatură „noua generație de adsorbanți” cu posibilități de utilizare la scară industrială [74].

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în sinteza unor adsorbanți cu proprietăți magnetice folosind o nouă metodă, ce nu a mai fost menționată în literatură, metoda combustiei care prezintă avantajul că este simplă, economică și ecologică. Pudrele magnetice obținute au fost testate ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase.

Deoarece metoda combustiei prezintă marele avantaj de-a putea influența compoziția fazală, morfologia și reactivitatea pudrelor sintetizate prin modificarea condițiilor de sinteză, determinările experimentale au urmărit studiul influenței atmosferei de lucru, a naturii și cantității de combustibil utilizat asupra capacității de adsorbție a acestora.

În acest scop, din punct de vedere al atmosferei de lucru, reacția de combustie a fost condusă în prezența aerului respectiv în atmosferă controlată (în absența aerului); s-au folosit 5 combustibili diferiți și anume: ureea, acidul citric, acidul oxalic, acidul tartric și glucoza; s-a lucrat în prezența unor adaosuri cum sunt clorura de amoniu (NH_4Cl), 5-aminotetrazol monohidrat ($\text{CH}_3\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) și azotatul de amoniu (NH_4NO_3). Raportul molar combustibil: azotat de fier a fost modificat de la 0,65:1 la 1:1 și respectiv 2:1.

În Tabelul 4.1 se prezintă sintetic condițiile în care a fost condusă reacția de combustie precum și suprafața specifică a pudrelor rezultate.

Tabelul 4.1. Condiții de desfășurare a reacției de combustie și suprafața specifică a pudrelor obținute

Proba	S[m ² /g]	Combustibil	Observații
S1	41	Uree + Clorură de amoniu	– Combustie în prezența aerului (în capsulă) – Greu de separat
S2	49	Acid citric	– Combustie în absența aerului (în balon)
S3	75	Acid tartric	– Raport molar combustibil/metal a fost de 1:1 – Combustie în absența aerului (în balon)
S4	28	Acid oxalic	– Combustie în absența aerului (în balon)
MNM	73	Glucoză	– Raportul molar combustibil/metal a fost de 2:1 – Combustie în absența aerului (în balon)
S7	42	Glucoză	– adaus de glucoză - 65% din cantitatea stoichiometric necesară; – Ms = 65.9 emu/g – Nu adsoarbe fenoli
S8	102.7	Glucoză	– glucoza în raport stoichiometric, adaos de 50% masă CH ₃ N ₅ (aminotetrazol) monohidrat și adaos de 100% masa NH ₄ NO ₃ ; – Ms = 33.4 emu/g. – Adaosurile s-au făcut raportat la masa de magnetit care ar trebui să rezulte din reacție – Nu adsoarbe fenoli
S9	106.3	Glucoză	– Raport molar combustibil/metal a fost de 1:1 – Combustie în absența aerului (în balon) – Capacitate de adsorbție de fenoli mică

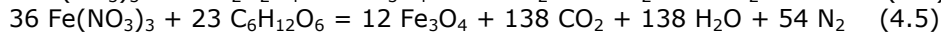
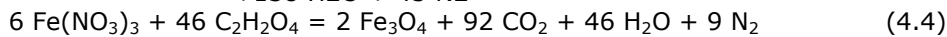
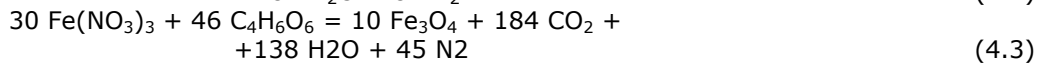
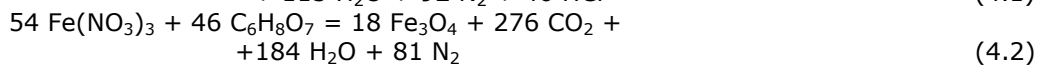
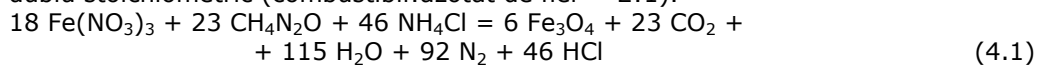
Lucrând în aer, folosind drept combustibil uree și clorură de amoniu, produsul final de reacție este α -Fe₂O₃. Lucrând în absența aerului, folosind glucoză, acid oxalic, tartric, respectiv, citric drept combustibil, faza unică rezultată în reacția de combustie a fost Fe₃O₄.

Dintre toți oxizii de fier sintetizați și investigați, doar sorbenții obținuți folosind drept combustibil acid citric (S2), acid tartric (S3) și glucoză (MNM), au demonstrat un potențial de adsorbție pentru fenol și p-clorfenol (PCP) din soluții apoase.

4.1. Sinteza pudrelor prin metoda combustiei

Azotatul de fier nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) a fost utilizat ca agent oxidant. Cinci combustibili au fost investigați ca agenți reducători și anume: ureea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) împreună cu clorura de amoniu (NH_4Cl), acid citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), acid tartric ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), acid oxalic ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) și glucoză ($\text{D-}(+)\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

S-a admis că procesele de oxido-reducere se desfășoară integral iar produșii de reacție sunt: Fe_3O_4 alături de $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$. În toate probele, s-a utilizat un raport molar stoichiometric de agent oxidant / combustibil, conform reacțiilor 4.1 – 4.5. În cazul utilizării glucozei drept combustibil s-a lucrat și cu un raport molar mai mic decât cel stoichiometric (combustibil:azotat de fier = 0,65:1) precum și dublu stoichiometric (combustibil:azotat de fier = 2:1).



Cantitățile necesare de materii prime au fost dizolvate în 50 ml de apă distilată, rezultând o soluție apoasă limpede și omogenă. Soluțiile preparate au fost încălzite rapid la 400 °C pentru a iniția reacția de combustie, folosind un cuib electric.

Când s-a utilizat amestecul de uree cu clorură de amoniu drept combustibil, reacția de combustie a fost realizată într-o capsulă de porțelan în prezența aerului (proba S1). Pentru ceilalți combustibili: acidul citric, acidul tartric, acidul oxalic și glucoză, reacția de combustie s-a desfășurat în atmosferă controlată, în absența aerului, într-un balon închis, cu fund rotund. În acest caz, gazele rezultate în urma procesului de combustie au fost barbotare într-un pahar mare umplut cu apă.

După câteva minute de încălzire, apa din amestecul de reacție s-a evaporat urmând arderea mocnită în toate probele, atât în absența cât și în prezența aerului. În timpul reacției, care a durat câteva minute, au fost eliberate cantități mari de gaze.

Pulberile astfel obținute s-au mojarat, s-au spălat de mai multe ori cu apă distilată și s-au uscat în etuvă la 60 °C.

4.2. Caracterizarea pudrelor

Comportarea termică a soluțiilor precursorilor și a probelor care rezultă din reacția de combustie au fost studiate prin analize termice, utilizând un aparat NETZSCH-STA 449C. Curbele TG / DTA au fost înregistrate în intervalul 25-900 °C cu o viteză de încălzire de 10 K min⁻¹, folosind creuzete de platină. Experimentele au fost efectuate în aer și atmosferă de azot pentru soluțiile precursorilor și numai în aer pentru pulberile rezultate din reacția de combustie, la un debit de 20 mL min⁻¹.

Pulberile au fost de asemenea caracterizate cu ajutorul spectroscopiei IR. Spectrele FT-IR au fost obținute utilizând un spectrometru Shimadzu Prestige-21, în intervalul 400-4 000 cm^{-1} , utilizând pastile de KBr și o rezoluție de 4 cm^{-1} .

Compoziția fazală a pulberilor a fost determinată prin difracție de raze X (XRD), utilizând un instrument Rigaku Ultima IV cu radiație $\text{Cu}_{K\alpha}$.

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată cu ecuația lui Sherrer (4.6):

$$D_{XRD} = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (4.6)$$

unde: D_{XRD} – este dimensiunea cristalitelor, nm

λ – este lungimea de undă a radiației ($\text{Cu}_{K\alpha}$, 0.15406 nm),

β – este semilățimea (lățimea la jumătatea înălțimii) maximelor de difracție

θ – este unghiul Bragg.

Aria suprafeței specifice a pulberilor, S_{BET} , a fost măsurată prin metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET) cu ajutorul unui instrument Micromeritics ASAP 2020. Presupunând că particulele de magnetită au o formă sferică, diametrul echivalent a fost calculat prin ecuația (4.7).

$$D_{BET} = \frac{6000}{\rho \times S_{BET}} \quad (4.7)$$

unde: D_{BET} – este dimensiunea granulei, nm

ρ – este densitatea teoretică a Fe_3O_4 (5,2 g cm^{-3}), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5,3 g cm^{-3})

S_{BET} – este aria suprafeței BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

Pulberea MNM a fost caracterizată din punct de vedere al compoziției fazale, structură, textură, proprietăți magnetice și a conținutului de carbon.

Izotermele de adsorbție-desorbție ale N_2 au fost efectuate cu aparatul Micromeritics ASAP 2020, la 77 K după ce proba a fost degazată la 100 °C, sub vid înaintat timp de 24 ore.

Diametrul porilor și volumul porilor a fost determinat prin metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Distribuția mărimii porilor a fost calculată utilizând metoda BJH din curba de adsorbție.

Proprietățile magnetice au fost măsurate la temperatura camerei prin magnetometrie cu probă vibrantă, folosind un magnetometru VSM 880 ADE / DMS. Conținutul de carbon al pulberii a fost determinat cu ajutorul unui analizator de elemente CNH Elemental Analyzer EA 1108, conform procedurii standard de testare ASTM D 5373-08.

4.3. Experimentele de adsorbție

Experimentele de adsorbție au avut loc la o temperatură de 25 °C, pH=6,5, utilizând 2 g L^{-1} masă adsorbant și la diferite concentrații inițiale de fenol și respectiv PCP, 100 și 200 mg L^{-1} atunci când s-au folosit adsorbanții S1-S4 și 25-150 mg L^{-1} pe adsorbantul MNM. Toate experimentele au fost efectuate la o viteză de agitare de 200 rpm timp de 24 de ore pentru a asigura echilibrul procesului de adsorbție.

Adsorbantul a fost separat din soluția apoasă cu ajutorul unui magnet.

Concentrația de fenol și PCP a fost monitorizată spectrofotometric, utilizând un spectrofotometru UV-VIS Shimadzu. Valorile absorbanței au fost măsurate la lungimea de undă de 270 nm pentru fenol și la 280 nm pentru a PCP.

4.4. Rezultate și discuții

4.4.1 Influența atmosferei de lucru și a naturii combustibilului

Caracteristicile pulberilor S1-S4 preparate prin metoda combustiei sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Caracteristicile pudrelor S1-S4, sintetizate prin metoda combustiei.

Nr. probă	Combustibil / Condiții de reacție	Compoziția fazală XRD	S_{BET} (m ² /g)	D_{XRD} (nm)	D_{BET} (nm)	Culoarea probei
S1	Uree și clorură de amoniu / aer	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	41	27	28	Roșu-brun
S2	Acid citric/fără aer	Fe_3O_4	49	18	23	Negru
S3	Acid tartric / fără aer	Fe_3O_4	75	17	15	Negru
S4	Acid oxalic/ fără aer	Fe_3O_4	28	55	41	Negru

În cazul probelor în care combustibili au fost acidul citric, tartric, și oxalic, analizele termice ale amestecurilor precursore au fost realizate atât în aer cât și în azot.

Figura 4.1 prezintă curbele TG-DTA ale amestecului precursor (azotat de fier - acid tartric) al probei S3, înregistrate în atmosferă de aer și azot.

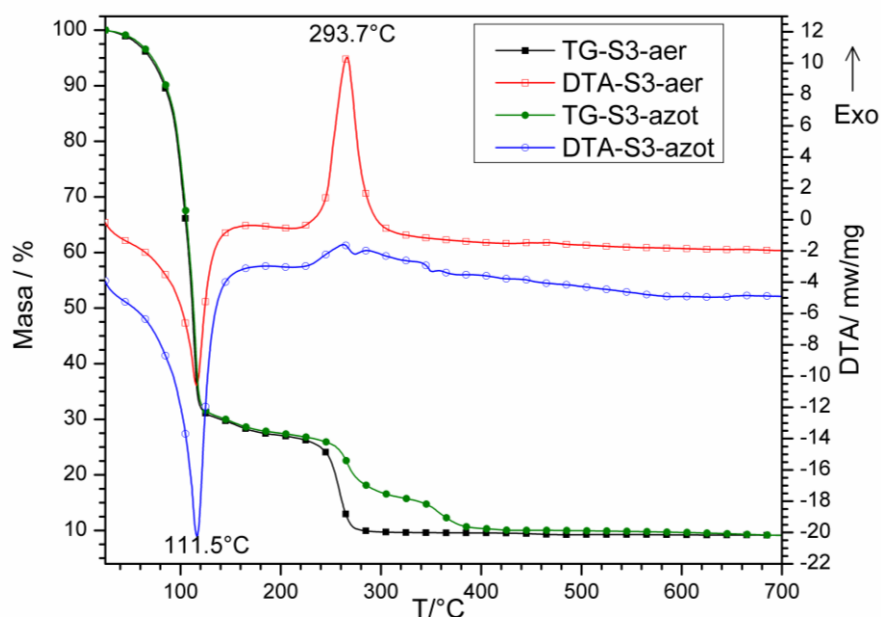


Fig. 4.1. Curbele TG-DTA ale amestecului precursor al probei S3, înregistrate în atmosferă de aer și azot.

Se poate observa că, indiferent de atmosfera de lucru, pierderea totală de masă este aceeași. De asemenea, până la 220 °C, pierderea de masă este aceeași, indiferent de atmosfera de lucru și este rezultatul evaporării apei și a descompunerii parțiale a azotatului de fier ce este confirmat prin efectul puternic endoterm la 111,5 °C pe curba DTA [210].

Lucrând în atmosferă de aer, un efect exoterm foarte intens este înregistrat pe curba DTA la 293,7 °C, atribuit reacției de combustie. Acest efect puternic exoterm este însoțit de o pierdere de masă pe curba TG, pierdere într-o singură etapă.

Dimpotrivă, lucrând în atmosferă de azot, un efect mult mai puțin exoterm este înregistrat pe curba DTA între 260 și 380 °C. Acest efect exoterm larg este însoțit pe curba TG de o pierdere de masă în două etape.

Pe baza acestor observații, sinteza a fost efectuată în atmosferă controlată, în absența aerului (într-un balon cu fund rotund), astfel încât în urma procesului de combustie să se obțină pulberi care să prezinte proprietăți magnetice și potențiale proprietăți adsorbante.

Pudrele rezultate în urma reacțiilor de combustie au fost supuse analizei termice în atmosferă de aer.

Analiza termică a probei S1 (folosind uree și clorură de amoniu drept combustibil), înregistrată în aer, nu evidențiază efecte termice pe curba DTA și prezintă doar o pierdere de masă neglijabilă pe curba TG.

Analizele termice ale probelor S2-S4 înregistrate în atmosferă de aer sunt prezentate în Figura 4.2, 4.3 și 4.4.

Se poate observa că analizele termice ale probelor S2-S4 înregistrate în atmosferă de aer sunt similare. Diferențele mici care apar sunt cauzate de combustibilul utilizat. Curbele DTA ale probelor S2-S4 prezintă un efect exoterm

intens între 200 și 400 °C, însoțit de pierdere de masă pe curba TG. Acest efect poate fi atribuit degradării oxidative a reziduurilor organice rezultate în reacțiile de combustie, favorizată de prezența oxigenului din atmosfera de lucru.

Trebuie menționat faptul că pierderea de masă este semnificativă pentru probele S2 (aproximativ 8%) și S3 (circa 10%) și foarte mică pentru proba S4 (aproximativ 1%). Efectul puternic exoterm este precedat de un efect mai slab exoterm în proba S3. În proba S4, efectul este precedat de un efect mai puternic exoterm asociat cu creșterea de masă pe curba TG. În proba S2, acest efect este evident doar pe curba TG. Efectul exoterm însoțit de creșterea masei poate fi atribuit oxidării parțiale a Fe^{2+} la Fe^{3+} .

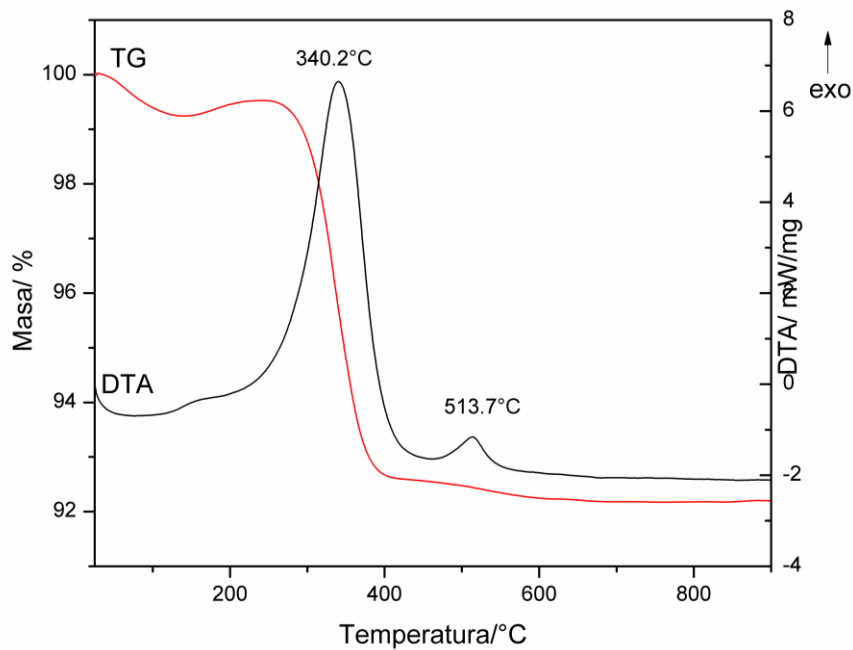


Fig. 4.2. Curba TG-DTA a probei S2 înregistrată în atmosferă de aer.

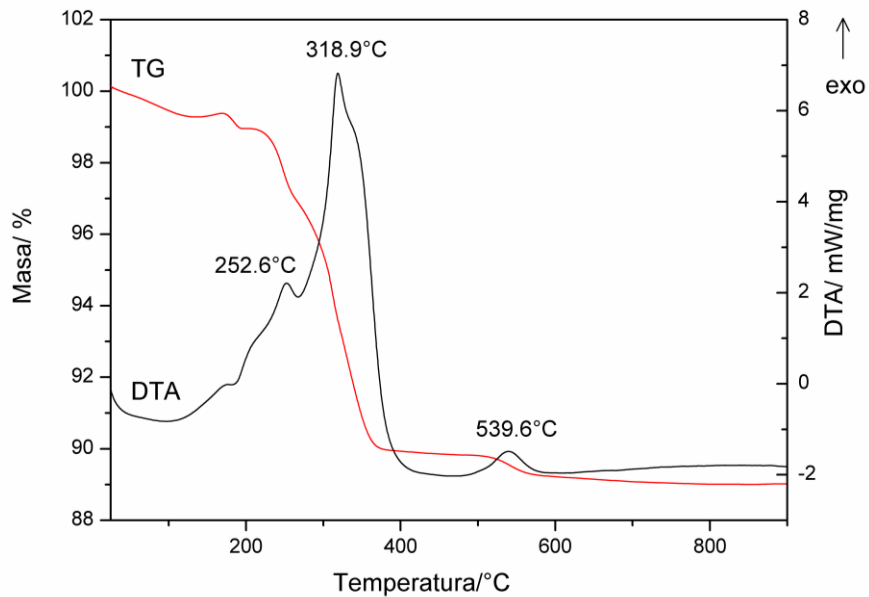


Fig. 4.3. Curba TG-DTA a probei S3 înregistrată în atmosferă de aer.

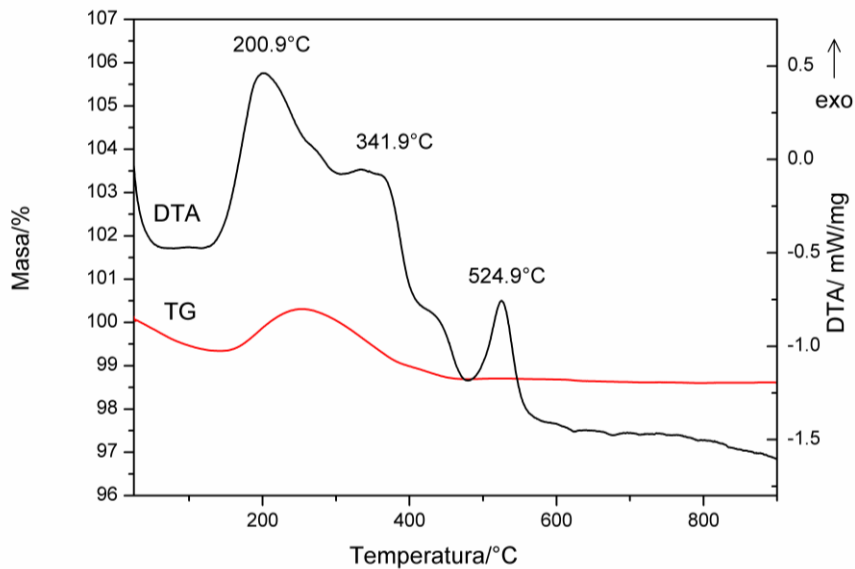


Fig. 4.4. Curba TG-DTA a probei S4 înregistrată în atmosferă de aer.

În ceea ce privește maximumul exoterm de la 513,7 °C în proba S2 și la 539,6 °C în proba S3, care este însoțită de o ușoară pierdere de masă pe curba TG, ar putea fi atribuit arderii reziduurilor de carbon.

În proba S4, efectul exoterm de la 524,9 °C, se produce fără pierdere de masă, putând fi atribuit unui proces de cristalizare a Fe₂O₃. În cazul probelor S2 și S3, acest efect se suprapune peste efectul de oxidare a carbonului.

Imaginile fotografice ale pulberilor rezultate din reacția de combustie sunt prezentate în Figura 4.5.

În Figura 4.5, poate fi observată culoarea roșu-brun a probei S1, preparate în aer, spre deosebire de culoarea neagră probelor S2-S4, preparată în absența aerului. Aceste diferențe de culoare sunt în conformitate cu compoziția fazală determinată prin difracție de raze X (XRD).

Difractogramele XRD (Fig. 4.6) confirmă că hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) este principala fază cristalină în proba S1 (preparată în atmosferă de aer), în conformitate cu culoarea roșu-brun al acestei pulberi, în timp ce în probele S2-S4 (preparate în lipsa aerului), principala fază cristalină este magnetita (Fe_3O_4), în conformitate cu culoarea neagră.

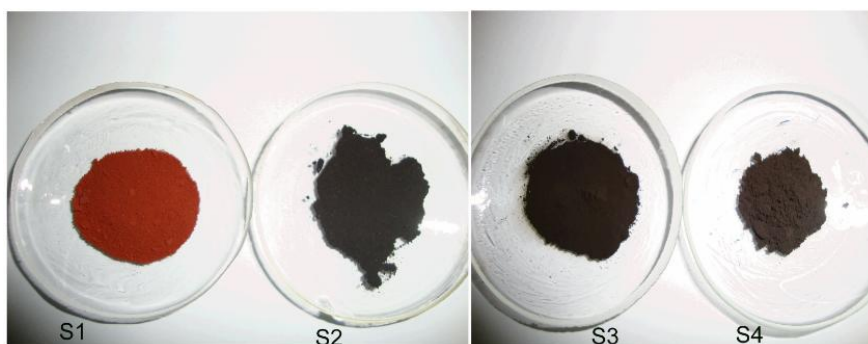


Fig. 4.5. Imagini fotografice ale probelor S1-S4

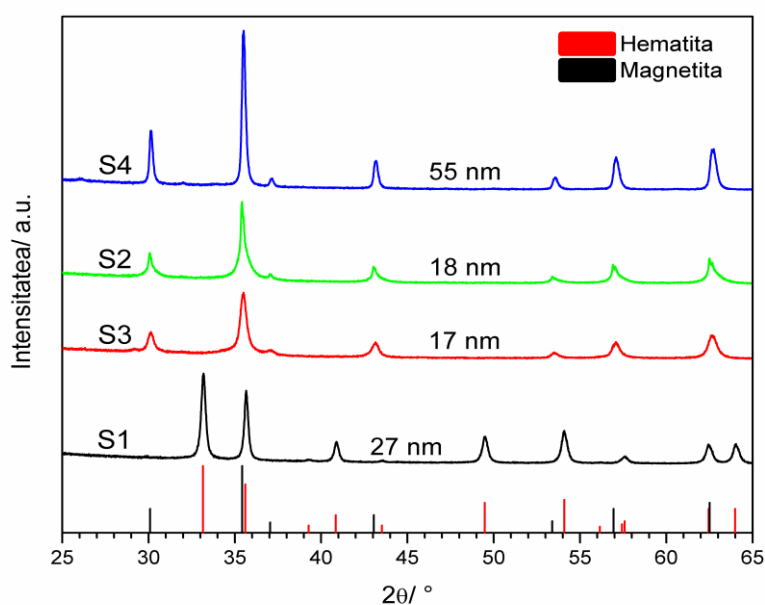


Fig. 4.6. Difractogramele XRD și mărimea cristalitelor pentru probele S1-S4.

Compoziția fazală a probelor a fost de asemenea confirmată prin spectroscopia FT-IR.

Spectrele FT-IR ale probelor S1-S4 sunt prezentate în Figura 4.7.

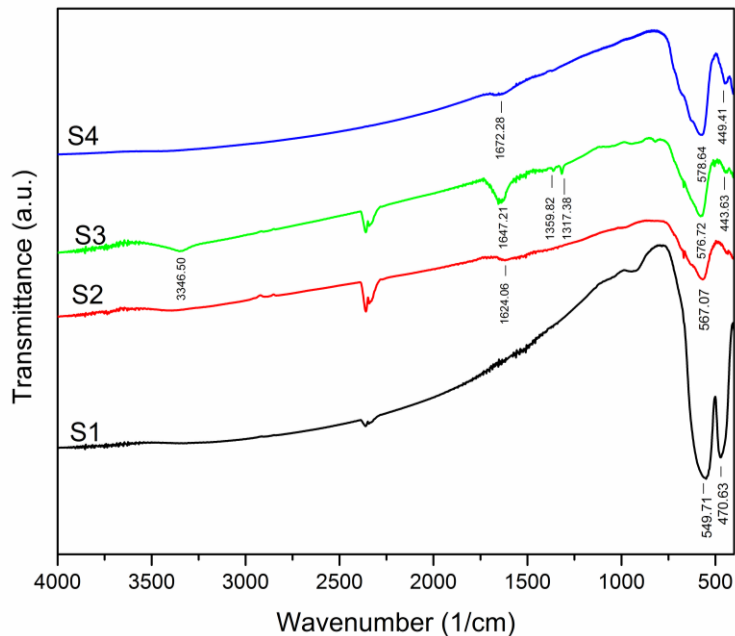


Fig. 4.7. Spectrele FT-IR ale probelor S1-S4.

Rezultatele spectrelor FT-IR susțin declarațiile făcute pe baza analizei termice și a difracției de raze X.

Spectrul FT-IR al probei S1 prezintă doar benzile de la 470,6 și 549,7 cm^{-1} , benzi atribuite vibrațiilor Fe-O din $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [211, 212] confirmând prezența fazei hematit.

În domeniul 450 - 750 cm^{-1} , spectrul FT-IR al probelor S2-S4 prezintă o singură bandă largă situată la 567,1 cm^{-1} în proba S2, la 576,7 cm^{-1} în proba S3 și la 578,6 cm^{-1} în proba S4, atribuită vibrației Fe-O în Fe_3O_4 [212, 213], confirmând prezența fazei magnetit.

Spectrul FT-IR al probei S3 prezintă, de asemenea, unele benzi datorate reziduurilor organice datorate degradării combustibilului în reacția de combustie, cum ar fi banda de la 3346,5 cm^{-1} atribuită vibrației de întindere O-H, banda de la 1647,2 cm^{-1} atribuită vibrației de întindere C=O și benzile de la 1359,8 și 1317,4 cm^{-1} care pot fi atribuite vibrației de întindere C=O și C-O, și vibrației de deformare C-O plus C-H [204].

Banda atribuită vibrației de întindere C=O este de asemenea prezentă în spectrul FT-IR al probei S2 la 1624,1 cm^{-1} și în proba S4 la 1672,3 cm^{-1} , dar acestea sunt de mică intensitate.

Aria suprafeței specifice a pulberilor preparate în absența aerului, variază în funcție de natura combustibilului crescând de la 28 m^2g^{-1} în cazul acidului oxalic la 49 m^2g^{-1} în cazul acidului citric și la 75 m^2g^{-1} în cazul utilizării acidului tartric. Se observă că dimensiunea cristalitelor (D_{XRD}) calculată cu ecuația lui Sherrer (4.6) este foarte apropiată de diametrul echivalent al particulelor (D_{BET}) calculat pe baza

ariei suprafeței specifice (S_{BET}) (4.7) ceea ce înseamnă că particulele sunt formate în principal dintr-un singur cristalit.

Diametrele particulelor probelor S3 și S4 sunt ușor mai mici decât dimensiunea cristalitelor fenomen care, la prima vedere este anormal. Explicația stă în faptul că, folosind suprafața BET, valorile D_{BET} rezultate sunt calculate ca medii pentru particule izometrice. În realitate, particulele sunt de dimensiuni diferite și sunt adesea anizometrice ceea ce determină valori mai mari ale ariei suprafeței specifice și valori D_{BET} mai mici.

4.4.2. Influența raportului molar combustibil/azotat de fier

Influența raportului molar combustibil/azotat de fier asupra capacității de adsorbție a fost investigat în cazul utilizării glucozei ca și combustibil, folosind un raport molar 1:1 (proba S9) și respectiv 2:1 (proba MNM).

Studiile de adsorbție au dovedit că proba S9 (raport molar combustibil/azotat de fier 1:1) a prezentat o capacitate de adsorbție a fenolului și a p-clorfenolului (PCP) redusă comparativ cu proba MNM (raport molar combustibil/azotat de fier 2:1) care a prezentat o capacitate de adsorbție comparabilă cu cea raportată în literatură în cazul altor adsorbanți.

Câteva dintre proprietățile nanopudrei magnetice MNM sunt prezentate în Tabelul 4.3 [214, 215].

Tabelul 4.3. Proprietățile nanopudrei magnetice MNM

Proba	Compoziția fazală XRD	Suprafața specifică BET ($m^2 g^{-1}$)	Volumul porilor ($cm^3 g^{-1}$)	Diametrul mediu al porilor (nm)	Saturația de magnetizare (emu/g)	Conținutul de carbon (%)
MNM	Fe_3O_4	73	0.089	9.0	24	33

Distribuția mărimii porilor în cazul pudrei MNM este prezentată în Figura 4.8 iar izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 este prezentată în Figura 4.9.

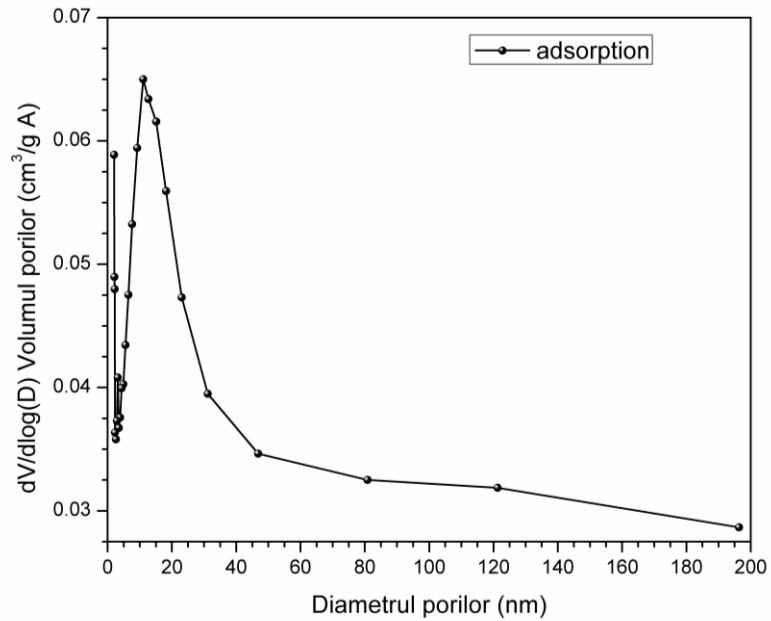


Fig. 4.8. Distribuția mărimii porilor adsorbantului MNM.

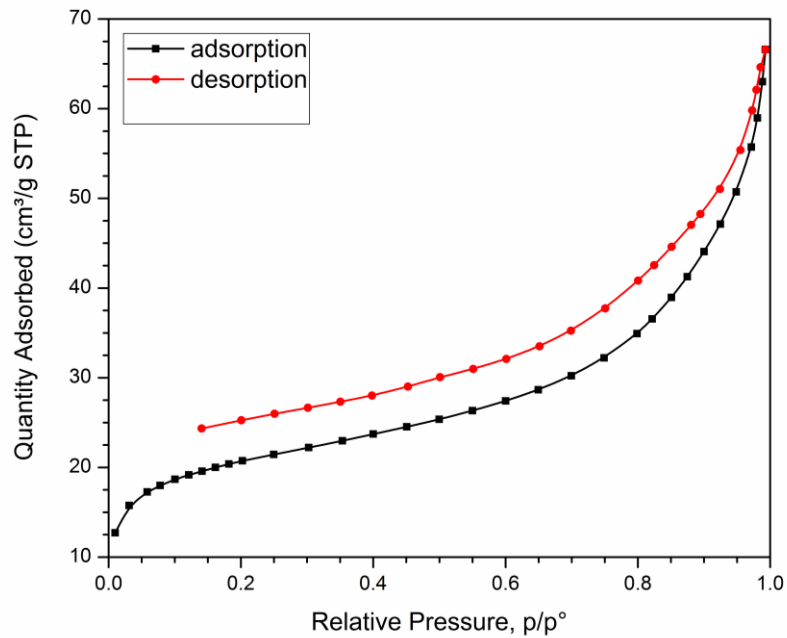


Fig. 4.9. Izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 în cazul nanopudrei MNM.

Conform distribuției dimensiunii porilor (Fig. 4.8) rezultă că nanopudra MNM este în principiu, un material mezoporos care prezintă de asemenea unii micropori.

Din Figura 4.9 se observă că nanopudra MNM prezintă o izotermă de tipul II cu o buclă de histereză H3 (conform clasificării IUPAC).

Figura 4.10 prezintă spectrul FTIR al probei MNM (preparat cu un raport molar combustibil: azotat de fier - 2:1), în comparație cu spectrul FTIR al probei S9 (preparat cu un raport molar combustibil:azotat de fier - 1:1). Ambele spectre prezintă o bandă largă între 560-640 cm^{-1} , atribuită vibrației Fe-O din Fe_3O_4 [216], confirmând prezența magnetitei.

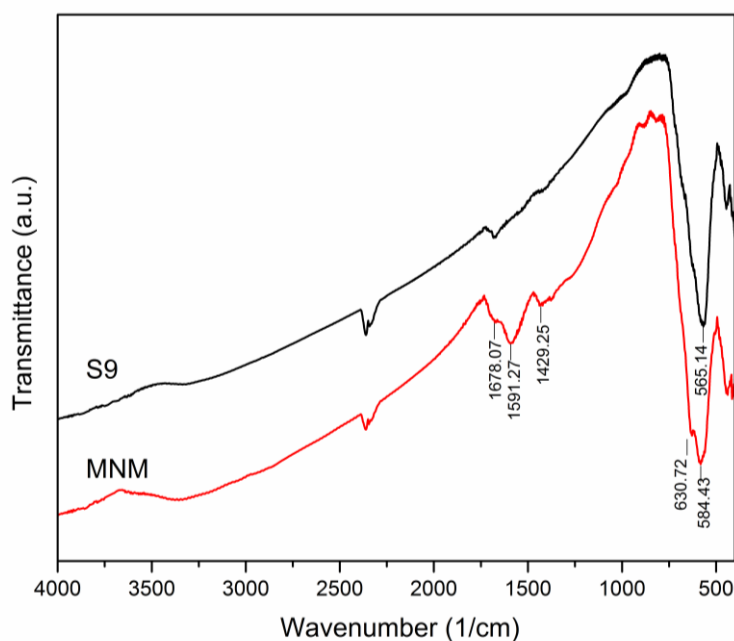


Fig. 4.10. Spectrele FT-IR al probelor MNM și S9.

Spre deosebire de proba S9, spectrul probei MNM prezintă în plus benzile situate la 1591,27 cm^{-1} și 1678,07 cm^{-1} atribuite vibrației de întindere C=O și banda de la 1429,25 cm^{-1} asociată vibrației de deformare C-H [204]. Aceste benzi, care sunt evidențiate doar în spectrul probei MNM, preparată cu un exces de combustibil, confirmă în mod clar prezența unor grupări organice reziduale pe suprafața particulelor magnetice. Prezența acestor reziduuri rezultate direct din reacția de combustie, a fost confirmată de rezultatele analizei elementare care a stabilit un conținutul de carbon în probă de 33 %.

4.4.3 Adsorbția fenolului și a p-clorfenolului pe pudrele S1-S4

Avantajul major în folosirea magnetitei (Fe_3O_4) ca adsorbant (probele S2-S4), constă în modul simplu și eficient de separare a fazelor, folosind un magnet, datorită proprietăților magnetice pe care le posedă aceasta.

Figura 4.11 prezintă imaginea fotografică înainte și după separarea adsorbantului S3 din soluția fenolică, cu ajutorul unui magnet.

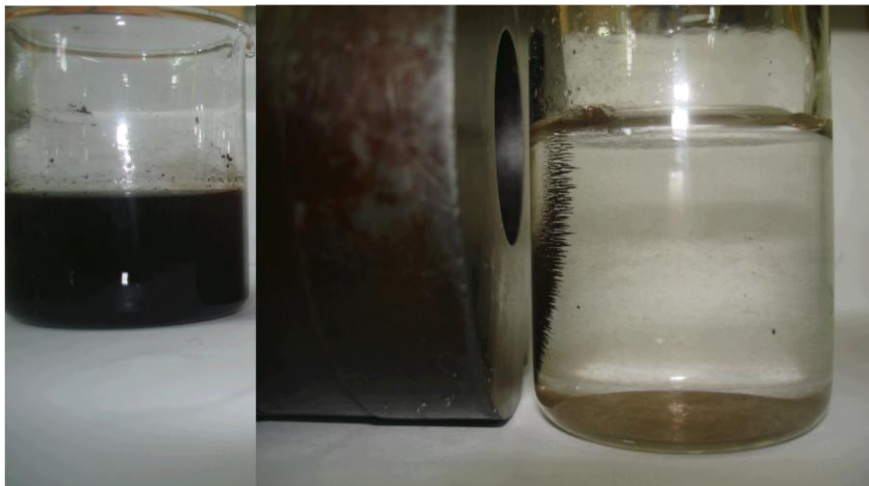


Fig. 4.11. Imaginea fotografică înainte și după separarea adsorbantului S3 din soluția fenolică, cu ajutorul unui magnet.

Spre deosebire de probele S2 și S3, probele S1 și S4 nu prezintă proprietăți adsorbante și nu pot fi utilizate ca adsorbanți pentru îndepărtarea fenolului și PCP din apele reziduale.

O explicație cu privire la lipsa proprietăților adsorbante în cazul probei S4 poate fi aria suprafeței specifice mai mici în comparație cu cea a celorlalte probe. Având în vedere lipsa proprietăților adsorbante ale probei S1, care are aria suprafeței specifice apropiată de cea a probei S2 (cu proprietăți adsorbante), explicația constă în caracteristica comună a probelor S1 și S4 și anume, lipsa de reziduuri organice de pe suprafața probelor (dovedită prin spectroscopie FT-IR).

Dimpotrivă, probele S2 și S3 se remarcă prin prezența unor reziduuri organice pe suprafața particulelor care favorizează absorbția fenolului și a PCP prin forțe van der Waals și eventual prin legături de hidrogen.

4.4.3.1 Influența timpului de contact și a concentrației inițiale

Influența timpului de contact și a concentrației inițiale a fenolului și PCP asupra cantității adsorbite (q) prin utilizarea adsorbantilor S2 și S3 este prezentată în Figura 4.12 și 4.13.

Se poate observa că timpul necesar pentru a atinge echilibrul de adsorbție este de 24 de ore pentru ambii adsorbanți. Ambii adsorbanți (S2 și S3) prezintă o capacitate de adsorbție mai mare pentru PCP decât pentru fenol fapt ce poate fi explicat prin valoarea pK_a ceva mai mică și solubilitatea mai scăzută a PCP comparativ cu fenolul, în acord cu rezultatele raportate în literatură [182].

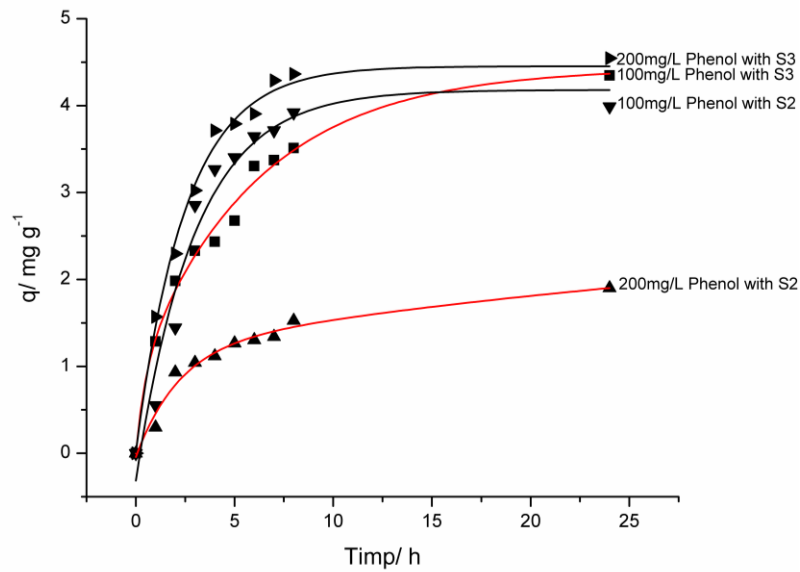


Fig. 4.12. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale de fenol asupra capacității de adsorbție a adsorbanților S2 și S3.

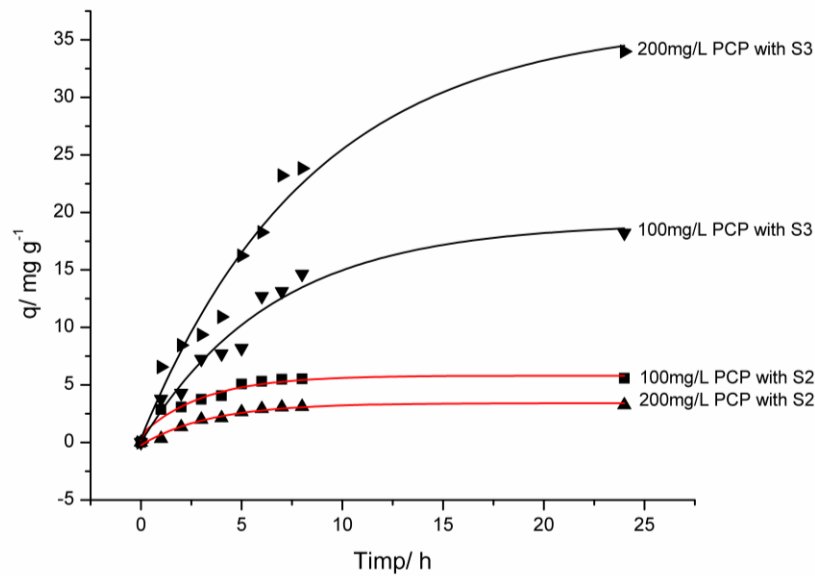


Fig. 4.13. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale de PCP asupra capacității de adsorbție a adsorbanților S2 și S3.

Capacitatea de adsorbție a probei S3 pentru PCP este mult mai mare decât cea a fenolului (Fig. 4.12, 4.13). În cazul adsorbantului S2, diferența este mai mică, de exemplu, pentru o concentrație inițială $C_0 = 200 \text{ mgL}^{-1}$, cantitatea adsorbită la echilibru este $4,4 \text{ mg g}^{-1}$ pentru PCP comparativ cu $1,9 \text{ mg g}^{-1}$ pentru fenol.

În cazul adsorbantului S3, crescând concentrația inițială de la 100 la 200 mg L⁻¹, crește cantitatea adsorbită, atât pentru fenol cât și pentru PCP. Dimpotrivă, pentru adsorbantul S2, creșterea concentrației inițiale de fenol și PCP duce la scăderea cantității de poluant adsorbite. În acest caz, cele mai bune rezultate s-au obținut pentru o concentrație inițială de 100 mg L⁻¹ de fenol și PCP.

Adsorbantul S3 prezintă o capacitate de adsorbție mai bună în comparație cu adsorbantul S2, atât pentru fenol cât și pentru PCP. Acest comportament poate fi explicat prin suprafață specifică mai mare, de 75 m²g⁻¹ pentru sorbentul S3 (obținut utilizând acid tartric drept combustibil) față de 49 m²g⁻¹ pentru sorbentul S2 (obținut utilizând acid citric drept combustibil) și de asemenea, prin prezența pe suprafața adsorbantului S3 a unor reziduuri organice (clar evidențiate prin spectroscopie FT-IR și analiza termică), comparativ cu adsorbantul S2.

4.4.4 Adsorbția fenolului și a PCP pe nanopudra MNM

4.4.4.1 Influența concentrației inițiale

Figura 4.14 prezintă influența concentrației inițiale de fenol și respectiv PCP asupra cantității adsorbite la echilibru pe nanopudra MNM.

Se poate observa creșterea cantității adsorbite la echilibru cu creșterea concentrației inițiale, de la 25 la 150 mg L⁻¹, atât pentru fenol cât și pentru PCP. De asemenea, cantitatea de PCP adsorbită la echilibru este mult mai mare în comparație cu cea de fenol, pentru toate concentrațiile inițiale investigate, ceea ce înseamnă că MNM are o capacitate de adsorbție mai bună pentru PCP decât pentru fenol [217].

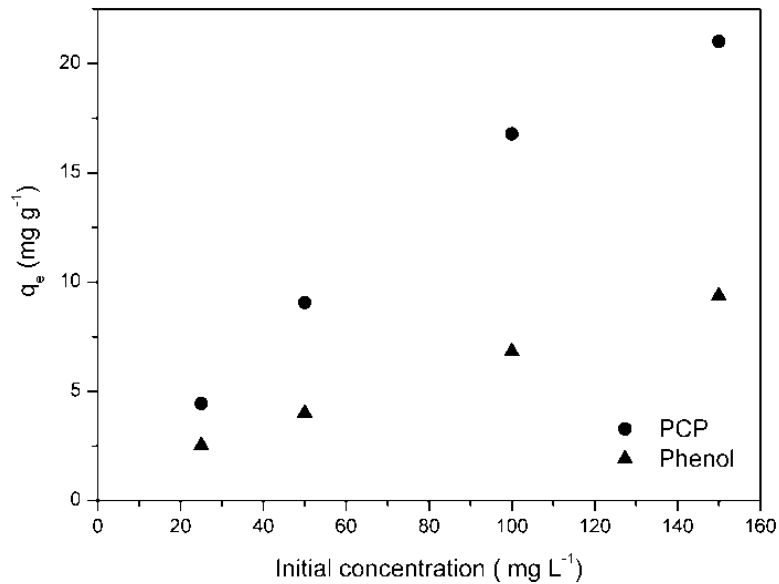


Fig. 4.14. Influența concentrației inițiale de fenol și respectiv PCP asupra cantității adsorbite la echilibru pe adsorbantul MNM.

4.4.4.2 Influența timpului de contact

Cantitatea de fenol și PCP adsorbită pe MNM în funcție de timpul de contact, pentru diferite concentrații inițiale, este prezentată în Figura 4.15 și 4.16.

Se poate observa că atât pentru fenol cât și pentru PCP, adsorbția pe MNM este rapidă în primele 10 ore, în special pentru concentrații inițiale ridicate, iar apoi procesul devine mai lent în apropierea echilibrului. Acest lucru poate fi explicat prin numărul mare de centre active vacante disponibile pe suprafața adsorbantului MNM care sunt ocupate treptat în timp, ca urmare a procesului de sorbție.

După 22 ore, a fost atins echilibrul de adsorbție, atât pentru fenol cât și pentru PCP, independent de concentrațiile inițiale utilizate.

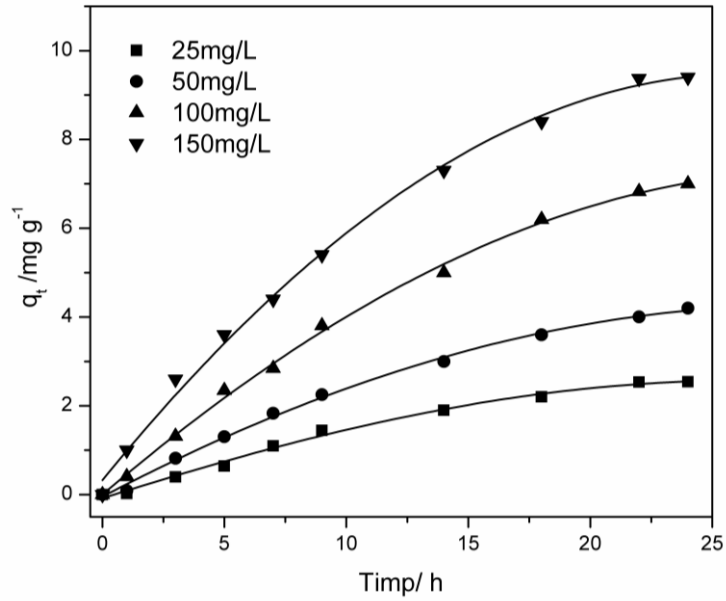


Fig. 4.15. Cantitatea de fenol adsorbită pe MNM în funcție de timpul de contact, pentru diferite concentrații inițiale.

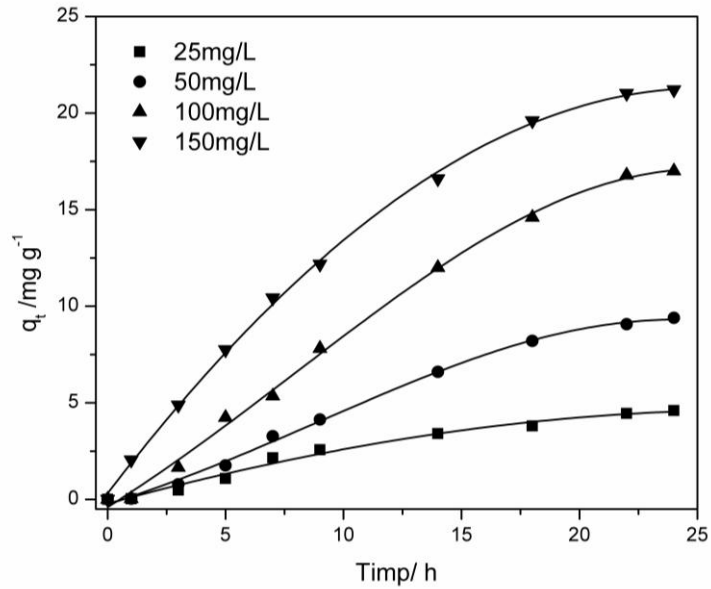


Fig. 4.16. Cantitatea de PCP adsorbită pe MNM în funcție de timpul de contact, pentru diferite concentrații inițiale.

4.4.4.3 Studii cinetice

Cinetica adsorbției fenolului și a p-clorfenolului pe adsorbantul MNM a fost investigată folosind modelele cinetice de pseudo-ordinul unu (ecuația 2.11) și pseudo-ordinul doi (ecuația 2.13).

În Figura 4.17 este prezentată dependența $\ln(q_e - q_t)$ în funcție de timp, corespunzătoare pseudo-ordinului unu, pentru adsorbția fenolului pe adsorbantul MNM la concentrațiile inițiale de 25 și 150 mg L⁻¹.

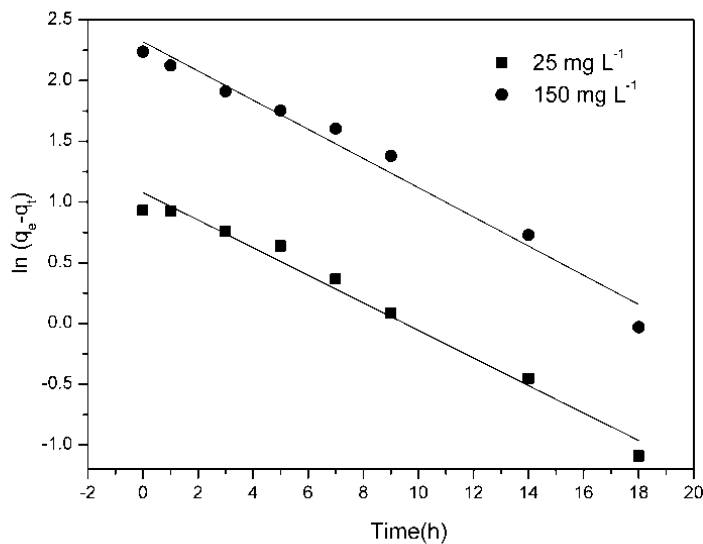


Fig. 4.17. Dependența $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ pentru adsorbția fenolului pe adsorbantul MNM la concentrațiile inițiale de 25 și 150 mg L⁻¹.

Valorile calculate pentru k_1 , q_e și coeficienții de corelare (R^2) pentru adsorbția fenolului și PCP pe adsorbantul MNM sunt prezentate în Tabelul 4.4.

Valorile coeficienților de corelare (Tabelul 4.4) mult mai mari pentru pseudo-ordinul unu comparativ cu valorile pentru pseudo-ordinul doi indică faptul că cinetica adsorbției fenolului și a PCP pe adsorbantul MNM este descrisă de modelul de pseudo-ordinul unu. Modelul cinetic de pseudo-ordinul unu este confirmat și de valorile calculate ale cantității adsorbite la echilibru (q_e) care sunt apropiate de valorile experimentale.

Tabelul 4.4. Parametrii cinetici pentru modelul de pseudo-ordin unu la diferite concentrații inițiale de fenol și PCP și coeficienții de corelare (R^2) pentru pseudo-ordinul unu și pseudo-ordinul doi.

Adsorbit	Pseudo-ordinul unu				Pseudo-ordinul doi	
	Concentrația inițială C_0 (mg L ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)		R^2
				Experimental	Calculat	
Fenol	25	1.89	0.9785	2.536	2.938	0.2517
	150	2.00	0.9734	9.371	10.171	0.8905
PCP	25	1.87	0.9832	4.449	5.112	0.3005
	150	2.33	0.9407	21.013	24.773	0.9007

4.4.4.4 Izotermele de adsorbție

Datele experimentale la echilibru pentru adsorbția de fenol și PCP pe MNM au fost verificate cu izotermele Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson și Sips, reprezentând grafic q_e în funcție de C_e , folosind regresia neliniară (Fig. 4.18 și 4.19).

Parametrii izotermelor și coeficienții de corelare pentru adsorbția fenolului și a PCP pe adsorbantul MNM sunt prezentați în Tabelul 4.5.

Comparând coeficienții de corelare ai celor patru izoterme, rezultă că modelul Langmuire descrie cel mai bine procesul de adsorbție, atât pentru fenol cât și pentru PCP ($R^2 > 0,99$) ceea ce indică natura omogenă a suprafeței adsorbantului, procesul de adsorbție având loc în monostrat.

Capacitatea maximă de adsorbție calculată din izoterma Langmuir, pentru fenol respectiv PCP, poate fi corelată cu structura predominant mezoporoasă a adsorbantului, având o suprafață specifică relativ mică ($73 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) și cu un volum total mic al porilor ($0,089 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

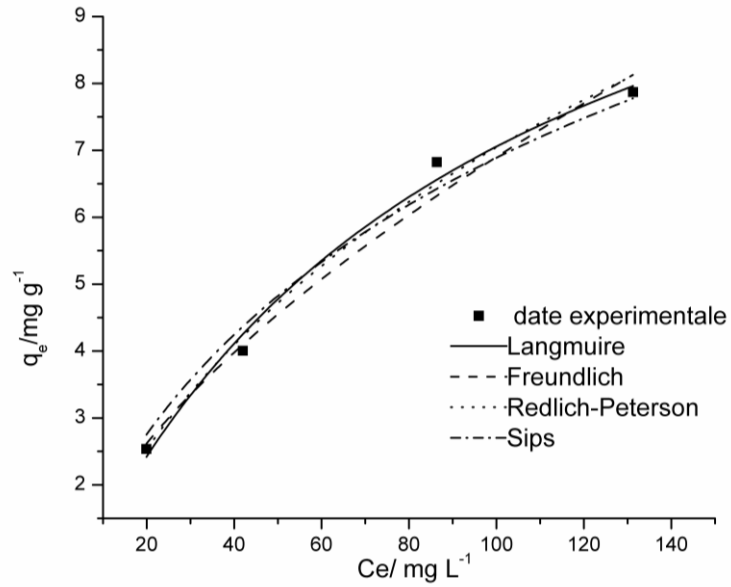


Fig. 4.18. Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție ale fenolului pe adsorbantul MNM.

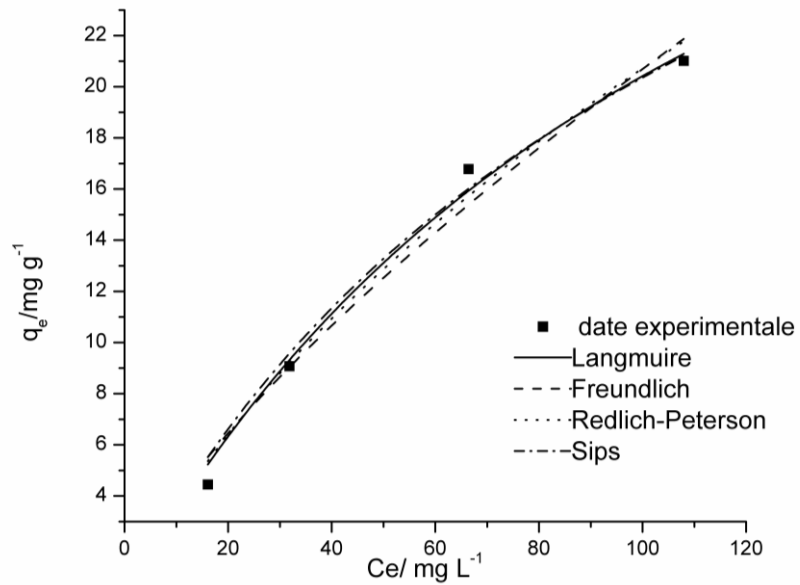


Fig. 4.19 Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție ale PCP pe adsorbantul MNM.

Tabelul 4.5. Parametrii și coeficienții de corelare a izotermelor de adsorbție a fenolului și a PCP pe adsorbantul MNM.

		Fenol	PCP
Langmuire	K_L (L mg ⁻¹)	0.011	0.008
	q_m (mg g ⁻¹)	13.509	46.073
	R^2	0.992	0.991
Freundlich	K_F (((mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n})g ⁻¹))	0.432	0.738
	n	1.662	1.381
	R^2	0.982	0.977
Redlich-Peterson	K_{RP} (L mg ⁻¹)	0.200	0.468
	q_{RP} ((L mg ⁻¹) ^{β})	0.068	0.072
	β	0.715	0.621
	R^2	0.988	0.985
Sips	K_S (L mg ⁻¹)	0.019	0.009
	q_{mS} (mg g ⁻¹)	7.120	38.547
	n	1.281	1.043
	R^2	0.981	0.988

Conform rapoartelor din literatura de specialitate interacțiunile la interfața solid-lichid joacă un rol important, acestea putând fi de natură diferită în funcție de natura adsorbantului [8, 182, 218].

În conformitate cu analiza FTIR și analiza conținutului de carbon, adsorbantul MNM este acoperit cu resturi organice, grupări carbon-oxigen. Prin urmare, mecanismul de adsorbție a fenolului și a PCP ar putea fi controlat de forțele de dispersie dintre electronii n de pe suprafața adsorbantului și cele din fenoli și de asemenea, de legăturile de hidrogen dintre atomii de hidrogen din grupările hidroxil ale fenolului și ale PCP și atomii de oxigen ai grupărilor funcționale carbon - oxigen prezente pe suprafața adsorbantului.

De asemenea, se poate observa capacitatea de adsorbție mai bună pentru PCP (46,1 mg g⁻¹) față de cea a fenolului (13,5 mg g⁻¹), în acord cu rezultatele raportate în literatura de specialitate [182]. Acest comportament poate fi explicat prin valoarea pKa puțin mai mică și solubilitatea mai scăzută a PCP comparativ cu fenolul, fiind în deplin acord cu mecanismul propus.

Comparativ cu alte valori prezentate în literatură, capacitatea de adsorbție a MNM este mai mare decât cea raportată de Subramanyam și Das [190] pentru fenol și mult mai mare decât cea raportată de Li și colab. [197] pentru p-clorfenol, folosind alte tipuri de adsorbanți.

4.5 Concluzii

- S-au sintetizat oxizi de fier prin metoda combustiei, o metodă simplă, economică, și prietenoasă cu mediul, ce nu a mai fost menționată în literatură.
- Pudrele obținute au fost testate ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase.
- S-a urmărit influența atmosferei de lucru, a naturii combustibilului și a raportului molar combustibil:azotat de fier asupra capacității de adsorbție a pudrelor rezultate.
- S-a stabilit că atmosfera de lucru are o influență majoră asupra compoziției fazale a produșilor rezultați prin reacție de combustie; astfel, lucrând în aer, produsul final al reacției a fost α -Fe₂O₃ (proba S1) iar lucrând în atmosferă controlată (în absența aerului), produsul final al reacției a fost Fe₃O₄ (probele S2- S4, S9 și MNM).
- S-a demonstrat că lucrând în absența aerului, compoziția fazală a produsului reacției de combustie nu a fost influențată de natura combustibilului utilizat; folosind drept combustibil, acid oxalic, acid tartric, acid citric și glucoză, faza unică rezultată din reacția de combustie a fost Fe₃O₄.
- S-a evidențiat că reacția de combustie condusă în atmosferă controlată permite obținerea directă de particule magnetice acoperite cu unele reziduuri organice rezultate prin degradarea combustibilului în timpul procesului de combustie.
- Cantitatea de reziduu organic de pe particulele magnetice depinde esențial de natura combustibilului și de raportul stoichiometric combustibil:azotat de fier utilizat în reacția de combustie.
- Probele S1, S4 și S9 nu au proprietăți adsorbante față de cei doi poluanți studiați spre deosebire de probele S2, S3 și MNM. Proprietățile adsorbante ale probelor S2, S3 și MNM au fost explicate prin prezența unor reziduuri organice pe suprafața acestora, dovedite prin spectroscopie FT-IR.
- S-a demonstrat că, capacitatea de adsorbție crește cu creșterea cantității de reziduu organic de pe suprafața particulei magnetice.
- Probele S2, S3 și MNM au prezentat o capacitate de adsorbție mai mare față de p-clorfenol (PCP) comparativ cu fenolul fapt explicat prin valoarea pKa ceva mai mică și solubilitatea mai mică a p-clorfenolului comparativ cu cea a fenolului.
- Capacitatea de adsorbție mai bună a adsorbantului S3 (atât pentru fenol cât și pentru PCP), față de cea a adsorbantului S2 poate fi explicată prin suprafață specifică mai mare, 75 m²g⁻¹ pentru S3 față de 49 m²g⁻¹ pentru adsorbantului S2.
- Studiile cinetice au indicat că adsorbția fenolului și a PCP pe adsorbantul MNM urmează modelul cinetic de pseudo-ordin unu.
- Datele de adsorbție la echilibru, în cazul adsorbantului MNM, sunt corelate cu izoterma Langmuir atât pentru fenol cât și pentru PCP ($R^2 > 0.99$) ceea ce indică natura omogenă a suprafeței adsorbantului, procesul de adsorbție având loc în monostrat.
- Reacția de combustie condusă în atmosferă controlată permite obținerea într-o singură etapă a unor particule magnetice acoperite cu reziduuri organice, particule ce pot fi utilizate ca adsorbanți a căror capacitate de adsorbție poate fi considerabil îmbunătățită prin alegerea convenabilă a combustibilului și a raportului molar combustibil:azotat de fier.
- Utilizarea oxizilor de fier cu proprietăți magnetice ca adsorbanți (probele S2, S3 și MNM) prezintă marele avantaj al separării ușoare din soluție apoasă, cu ajutorul unui magnet.

5. Sinteza prin metoda combustiei, caracterizarea și testarea unor nanocompozite magnetită/ cărbune ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase

Pentru a beneficia din plin de tehnologia separării magnetice, este imperativ a se dezvolta noi adsorbanti magnetici prin procese de preparare simple, ieftine și cu o capacitate mare de adsorbție.

Având în vedere capacitatea excelentă de adsorbție a cărunelui activ, numeroase cercetări au urmărit obținerea de adsorbanti care să combine capacitatea foarte bună de adsorbție a materialelor pe bază de carbon cu proprietățile magnetice ale oxizilor de fier.

În literatură sunt prezentate diferite tehnici pentru sinteza unor nanocompozite magnetită/cărbune [118 - 224], dar acestea presupun de obicei mai multe etape sau impun condiții severe și materii prime toxice sau scumpe.

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în sinteza pentru prima dată a unor compozite magnetită/cărbune folosind o nouă tehnică a reacției de combustie, care este simplă, într-o singură etapă și eficientă.

S-a urmărit influența raportului cărbune : magnetită asupra proprietăților compozitelor iar fezabilitatea acestei metode a fost examinată folosind materialele compozite rezultate, ca adsorbanti pentru îndepărtarea unor poluanți organici din soluții apoase. Având în vedere puținele raportări ale literaturii de specialitate în ceea ce privește înlăturarea magnetică a fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase, aceștia au fost utilizați ca model de poluanți [225].

5.1 Studiu experimental

5.1.1 Sinteza nanocompozitelor magnetită/cărbune

0,090 moli de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și 0,138 moli de acid tartric ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) au fost dizolvați în 50 ml de apă distilată. Soluția rezultată s-a turnat într-un balon cu fund rotund care conține diferite cantități de cărbune activ, conform Tabelul 5.1.

Cărbunele activ a fost impregnat timp de 24 ore cu soluția conținând azotatul de fier și acidul tartric; apoi balonul a fost plasat în interiorul unei mantale de încălzire la 400 °C.

Tabelul 5.1. Compoziția nanocompozitelor magnetită/cărbune investigate

Proba	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (g)	C ₄ H ₆ O ₆ (g)	Cărbune activ (g)	Raport de masă Fe ₃ O ₄ /cărbune
1.	36.3600	20.7124	-	1/0
2.	36.3600	20.7124	6.9459	1/1
3.	36.3600	20.7124	13.8918	1/2
4.	36.3600	20.7124	20.8377	1/3
5.	36.3600	20.7124	34.7295	1/5
6.	36.3600	20.7124	69.4590	1/10
7.	-	-	6.9459	0/1

Pe măsură ce temperatura a crescut, a avut loc o reacție de combustie mocnită între azotatul de fier și acidul tartric. Gazele rezultate din procesul de combustie au fost barbotate într-un vas umplut cu apă distilată, pentru a împiedica intrarea aerului în interiorul balonului. După 30 de minute, s-a oprit degajarea gazelor și s-a obținut o pulbere neagră pufoasă.

Pulberea rezultată s-a spălat cu apă distilată caldă și s-a uscat timp de 5 ore la 70 °C.

5.1.2 Caracterizarea nanocompozitelor magnetită/cărbune

Compoziția fazală a probelor a fost studiată prin difracție de raze X (XRD) utilizând un aparat Rigaku Ultima IV radiație Cu_{Kα}.

Dimensiunea cristalitelor a fost calculată folosind programul PDXL 2.0 .

Comportarea termică a probelor a fost studiată în intervalul 25-1000 °C, prin analiză termică, folosind un instrument Netzsch 449 C. Curbele TG - DTA au fost înregistrate folosind creuzete de platină, sub un curent de aer artificial de 200 ml min⁻¹, la o viteză de încălzire de 10 °C/min.

După ce probele au fost degazate timp de 12 ore la 100 °C și 5 μmHg, izotermele de adsorbție-desorbție ale N₂ au fost înregistrate utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020 la 77 K.

Suprafața specifică a fost calculată folosind metoda Brunauer - Emmet - Teller (BET). Volumul cumulat al porilor a fost calculat folosind metoda Barrett - Joyner - Halenda (BJH) din izotermele de adsorbție.

Proprietățile magnetice ale probelor au fost măsurate la temperatura camerei prin magnetometrie cu probă vibrantă folosind un aparat VSM 880 ADE/DMS.

Spectrele FT-IR au fost realizate folosind un spectrometru Shimadzu Prestige - 21 în intervalul de la 400 la 1500 cm⁻¹, folosind pastile de KBr și o rezoluție de 4 cm⁻¹.

Morfologia nanocompozitelor magnetită/cărbune a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), folosind un microscop FEI Quanta FEG 250.

5.1.3 Experimente de adsorbție

Adsorbția fenolului și p-clorfenolului (PCP) din soluții apoase pe nanocompozitele magnetită/cărbune a fost realizată la 25 °C, la un pH de 6,5, folosind 1 g L⁻¹ și respectiv 2 g L⁻¹ masă de adsorbant și diferite concentrații inițiale de 50 - 200 mg L⁻¹. Toate experimentele au fost efectuate la o viteză de agitare de 200 rpm.

La intervale de timp predeterminate, adsorbantul a fost separat din soluția apoasă cu ajutorul unui magnet.

Concentrația de fenol și PCP a fost monitorizată spectrofotometric, utilizând un spectrofotometru UV-VIS Shimadzu. Valorile absorbției au fost măsurate la lungimea de undă de 270 nm pentru fenol și la 280 nm pentru PCP.

Procesul de adsorbție a fost evaluat prin calculul cantității adsorbite, (q_t) (ecuația 2.1) și a eficienței de îndepărtare R (%) (ecuația 4.8):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (4.8)$$

5.2 Rezultate și discuții

5.2.1 Caracterizarea nanocompozitelor magnetită/cărbune

Spectrele de difracție RX ale probelor sunt prezentate în Figura 5.1.

Din figură se poate observa că, cărbunele activ (proba 7) are o structură amorfă, în timp ce toate celelalte compoziții conțin o singură fază cristalină, și anume magnetita, Fe₃O₄.

Dimensiunea medie a cristalitelor de magnetită, calculată cu ecuația Sherrer (ecuația 4.6) variază între 12 și 21 nm. Aceste rezultate sugerează că materialele compozite preparate sunt formate din particule de Fe₃O₄ nanocristaline încorporate într-o matrice amorfă de cărbune activ.

Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂ pentru nanocompozitele magnetit/cărbune, măsurate la 77 K sunt prezentate în Figura 5.2.

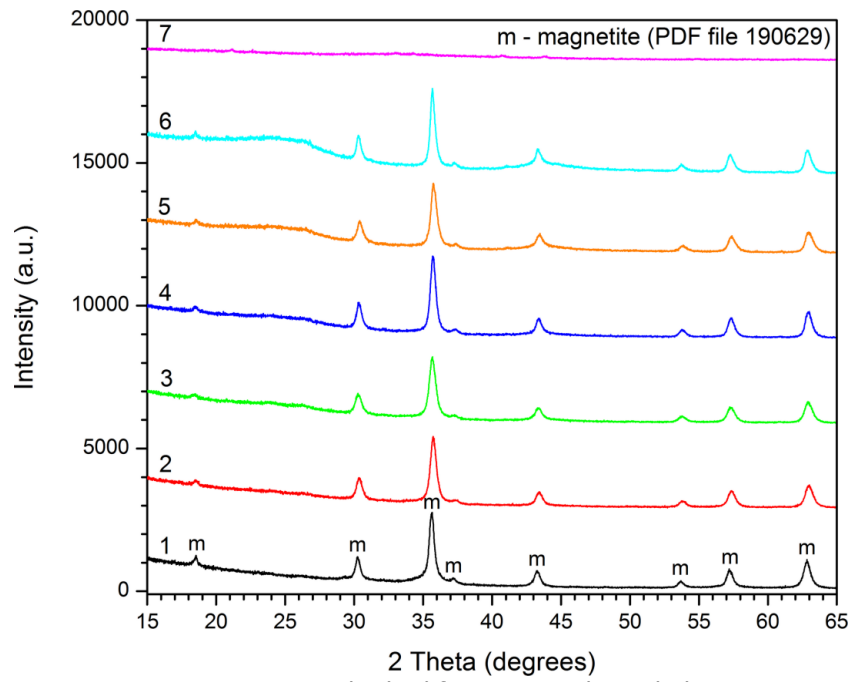
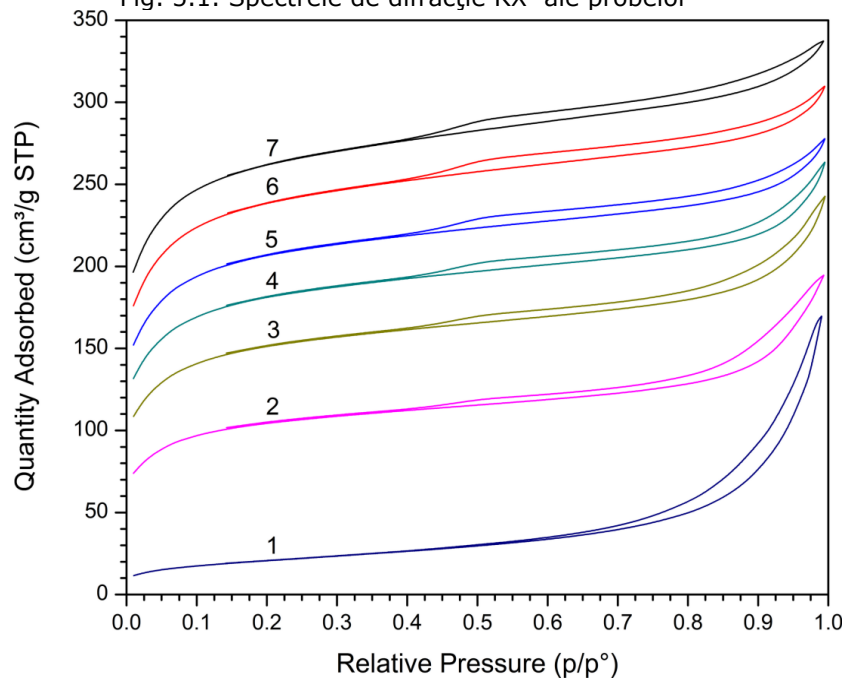


Fig. 5.1. Spectrele de difracție RX ale probelor

Fig. 5.2. Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂ pentru nanocompozitele magnetită/cărbune preparate.

Se poate observa că proba 1 (magnetită) prezintă o izotermă de tip III, în timp ce proba 7 (cărbune activ) prezintă o izotermă de tip II. În cazul nanocompozitelor magnetită/cărbune (probele 2-6), scăzând raportul magnetită/cărbune, profilul izotermele se schimbă treptat de la izoterma de tip III la izoterma de tipul II.

Proba 1, care conține doar Fe_3O_4 , are cea mai mică suprafață specifică- $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. În acest caz, numai $\approx 5 \%$ din suprafața BET este alcătuită din micropori în timp ce $\approx 95 \%$ este suprafața exterioară (Tabelul 5.2).

Tabelul 5.2. Caracteristici ale nanocompozitelor magnetit/cărbune.

Proba	Raport de masă $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{carbon}$	S_{BET} (m^2g^{-1})	Aria microporilor (m^2g^{-1})	Aria suprafeței externe ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volumul microporilor ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diametrul porilor (nm)
1.	1/0	75	4.0	71.2	0.001	14.0
2.	1/1	360	211.5	148.4	0.096	7.4
3.	1/2	522	317.8	204.5	0.144	6.2
4.	1/3	622	390.9	231.5	0.178	5.4
5.	1/5	706	460.8	245.5	0.212	4.8
6.	1/10	814	505.6	307.9	0.234	4.4
7.	0/1	890	568.8	321.1	0.264	4.4

Pe de altă parte, proba 7, care conține doar cărbune activ, are cea mai mare suprafață BET dintre toate probele ($890 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). În acest caz $\approx 64 \%$ din suprafața BET este reprezentată de micropori și $\approx 36\%$ este contribuția suprafeței externe.

Valoarea mare a suprafeței microporilor este, de asemenea, reflectată de volumul mare al microporilor. De fapt, proba 7 (cărbune activ) are un volum al microporilor de 264 de ori mai mare decât proba 1 (magnetită) (Tabelul 5.2).

Deoarece aria suprafeței specifice este o caracteristică foarte importantă a materialelor adsorbante, este esențial ca aceasta să se poată regla prin condițiile de sinteză. Din acest punct de vedere, metoda combustiei permite prepararea de nanocompozite magnetită/cărbune cu suprafață BET ce poate fi modificată în limite largi, între $360\text{-}814 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ prin simpla modificare a raportului magnetită/cărbune. Din Tabelul 5.2 se observă că scăderea raportului magnetită/cărbune determină creșterea continuă a suprafeței BET și a volumului microporilor.

Mai mult decât atât, toate nanocompozitele, probele 2-6, prezintă o suprafață microporoasă mai mare decât suprafața exterioară, fapt asociat cu prezența cărbunelui activ.

Curbele de magnetizare ale probelor 1-7 sunt prezentate în Figura 5.3.

Evoluția magnetizației specifice în funcție de intensitatea câmpului aplicat sugerează faptul că toate probele care conțin Fe_3O_4 (probele 1-6) au un comportament ferimagnetic. Cum era de așteptat, magnetita pură (proba 1) are cea mai mare magnetizație de saturație ($59,7 \text{ emu/g}$), în timp ce cărbunele activ (proba 7) are cea mai mică magnetizație de saturație ($0,4 \text{ emu/g}$) (Fig. 5.3).

Magnetizația de saturație a nanocompozitelor magnetită/cărbune (probele 2 - 6) scade continuu pe măsură ce raportul de magnetită/cărbune scade.

Experimentele de adsorbție au demonstrat că, chiar și în cazul probei 6, care are cel mai mic conținut de magnetită și prin urmare cea mai mică magnetizare de saturație, este posibilă separarea magnetică a fazelor cu ajutorul unui magnet.

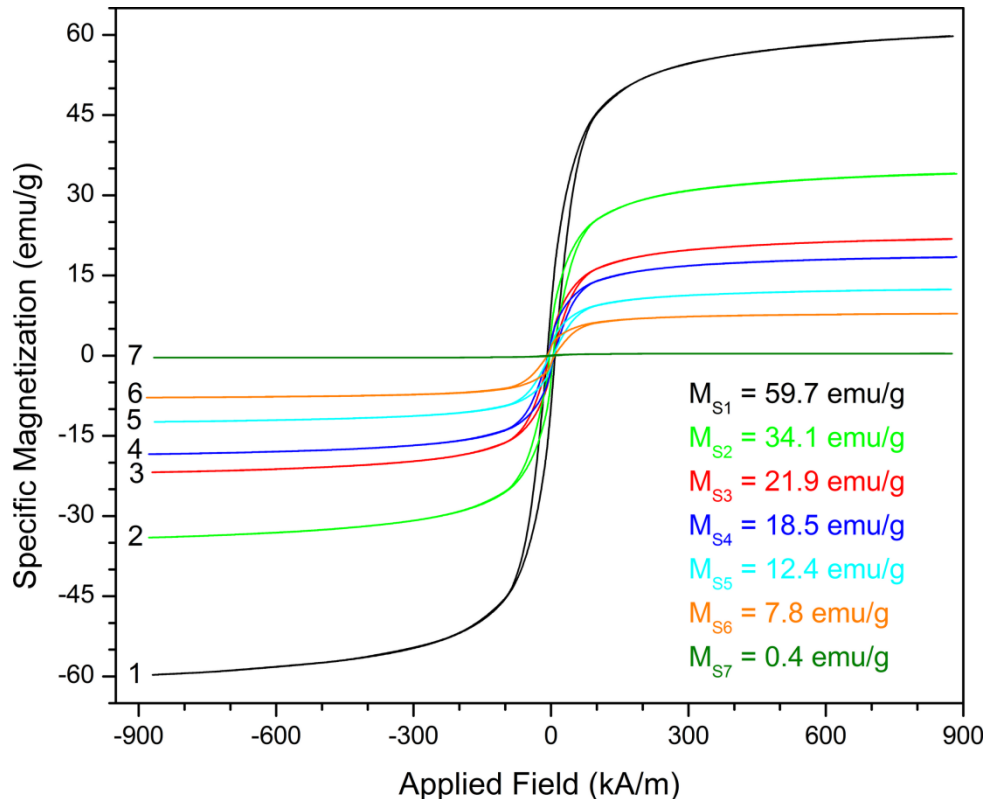


Fig. 5.3. Curbele de histereză magnetică a nanocompozitelor magnetit/carbon.

Analiza termică a arătat că până la 350 °C, proba 4 (cu un raport magnetită/cărbune de 1 : 3) nu suferă nici o transformare semnificativă (Fig. 5.4). Între 350 °C și 750 °C, proba 4 suferă o pierdere de masă substanțială (67,2 %), care este însoțită de un efect exoterm larg și intens pe curba DTA. Cel mai probabil, acest proces poate fi atribuit oxidării carbonului. În același timp, oxidarea Fe_3O_4 la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și probabil, conversia sa în $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au loc în același domeniu de temperatură, dar aceste procese sunt acoperite de efectul exoterm larg datorat oxidării carbonului.

În timp ce conținutul de carbon crește de la proba 2 la proba 6, analiza TG a nanocompozitelor a relevat o creștere a pierderii de masă de la 43,6 % la 83,1 %, datorată oxidării carbonului.

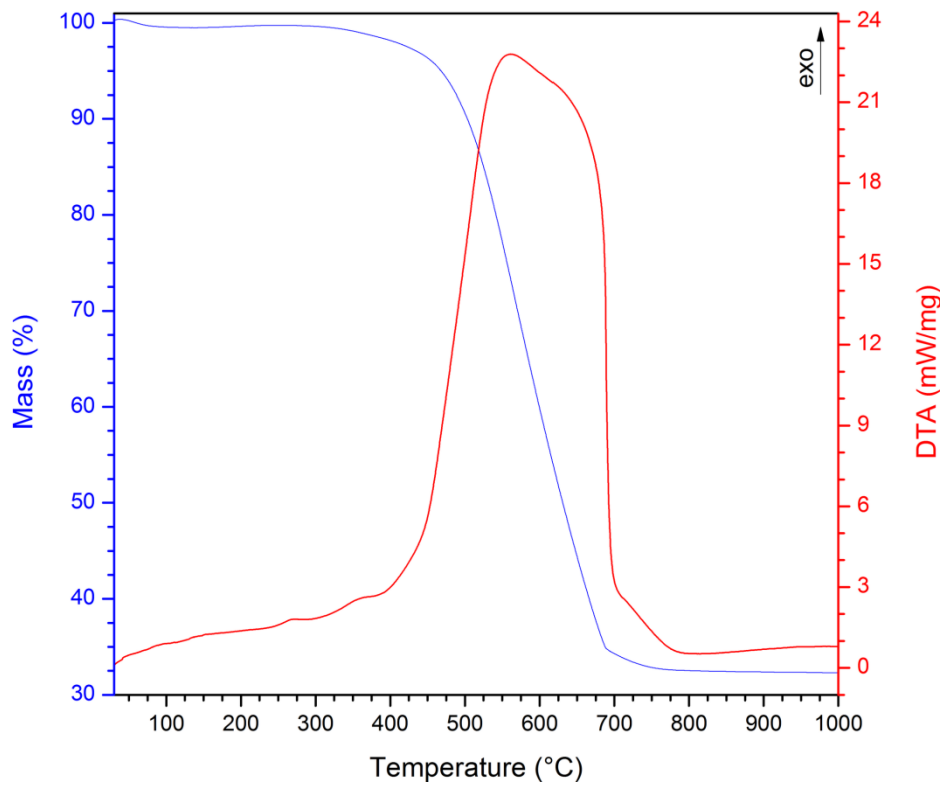


Fig. 5.4. Curbele TG-DTA ale probei 4.

Spectrele FT-IR ale probelor 2-7 sunt prezentate în Figura 5.5.

Banda situată la $574,8 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrațiilor Fe-O în Fe_3O_4 [212, 226, 227]. Intensitatea acestei benzi este strâns legată de conținutul de magnetită din nanocompozite și anume prin scăderea raportului magnetită/ cărbune de la proba 2 la proba 6, scade intensitatea benzii situate la $574,8 \text{ cm}^{-1}$.

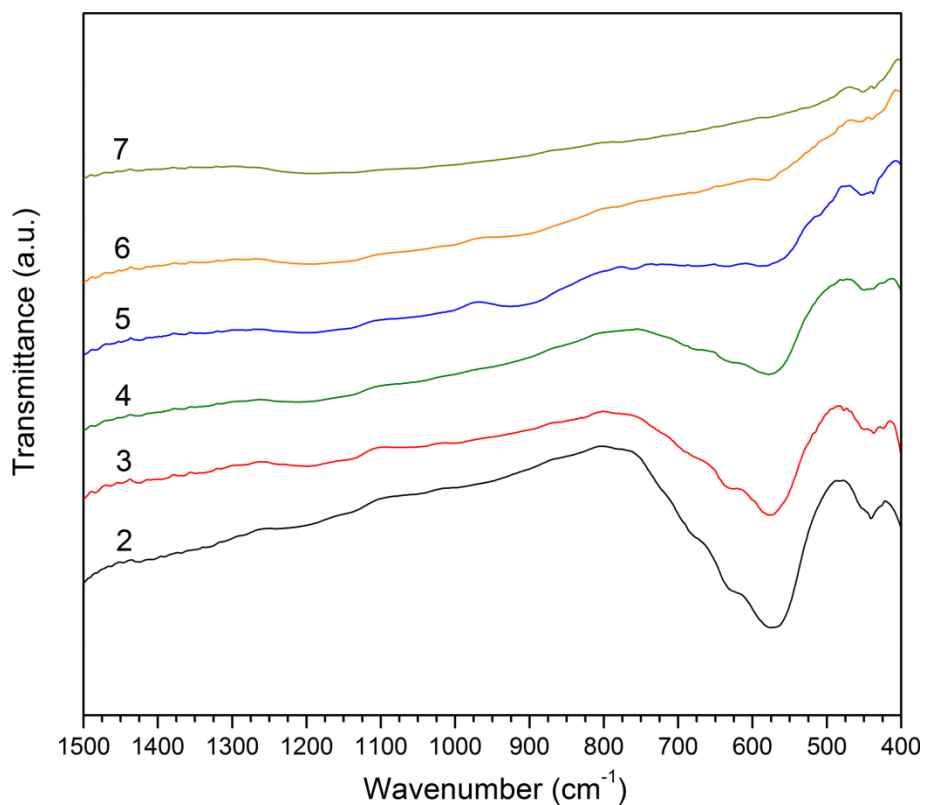


Fig. 5.5. Spectrele FT-IR ale probelor 2-7.

Măsurătorile SEM au demonstrat că nanoparticulele de magnetită au o formă sferică și un diametru mediu de ≈ 40 nm (Fig. 5.6). Dimensiunea particulelor observate prin SEM este mai mare decât dimensiunea medie a cristalitelor calculate prin difracție de raze X, ceea ce sugerează că nanoparticulele de magnetită sunt policristaline - în acord cu comportamentul ferimagnetic al acestor nanocompozite (Fig. 5.3).

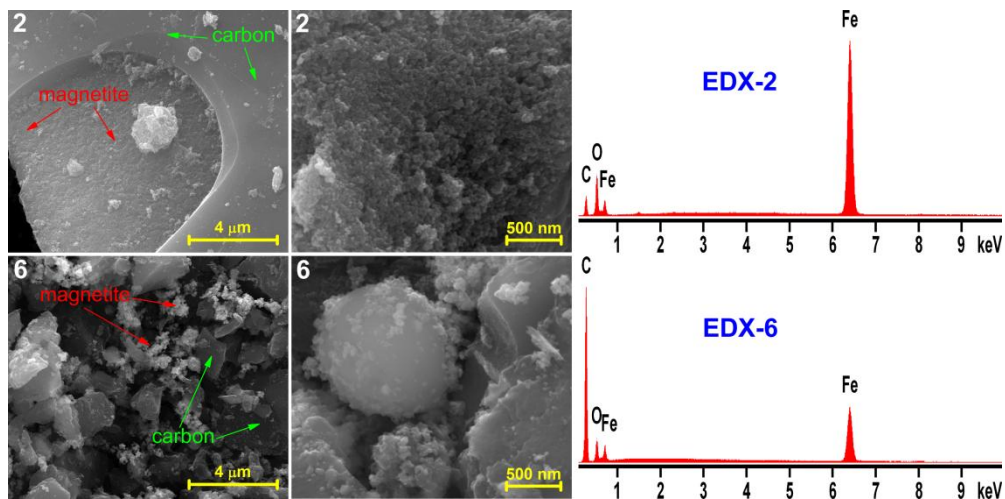


Fig. 5.6. Analiza SEM-EDX a probelor 2 și 6.

Spre deosebire de nanoparticule de magnetită, particulele de cărbune sunt mult mai mari (au mai mulți microni) și au o morfologie de tip placă neregulată. Se pare că nanoparticulele de magnetită sunt acumulate pe suprafața cărbunelui (Fig. 5.6).

După cum se poate vedea din spectrele SEM și EDX, proporția de nanoparticule de magnetită este considerabil mai mică în cazul probei 6 comparativ cu proba 2, fiind în concordanță cu raportul de masă inferior al nanocompozitei magnetită/cărbune de 1:10 în cazul probei 6, față de raportul 1:1 în cazul probei 2.

5.2.2 Adsorbția fenolului și a p-clorfenolului pe nanocompozitele magnetită/cărbune

5.2.2.1 Influența raportului magnetită/cărbune asupra eficienței adsorbției

Efectul raportului magnetită/cărbune asupra eficienței adsorbției fenolului și a p-clorfenolului (PCP) la utilizarea a 1 g L^{-1} și 2 g L^{-1} adsorbant este prezentat în Figura 5.7 și respectiv 5.8.

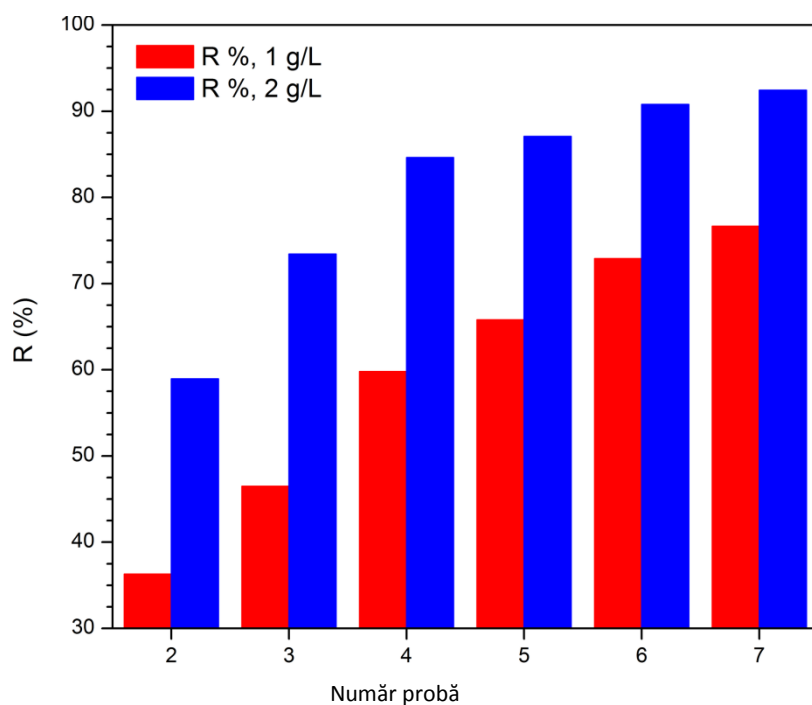


Fig. 5.7. Eficiența îndepărtării fenolului pe probele 2-7 ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$).

După cum se poate observa, creșterea conținutului de carbon de la proba 2 la proba 7, conduce la creșterea continuă a eficienței de îndepărtare, atât pentru fenol cât și pentru PCP. Este de asemenea evident faptul că eficiența de îndepărtare crește odată cu creșterea masei de adsorbant, de la 1 g L^{-1} la 2 g L^{-1} , mai ales în cazul adsorbției fenolului.

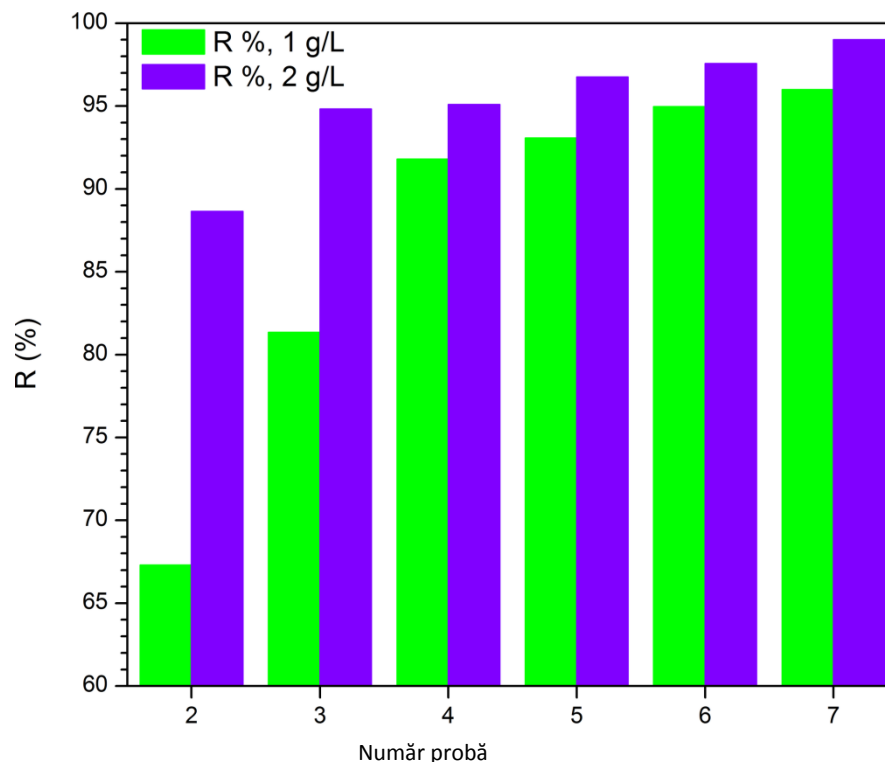


Fig. 5.8. Eficiența îndepărtării PCP pe probele 2-7 ($C_0 - 100 \text{ mg L}^{-1}$).

Folosind o masă de adsorbant de 2 g L^{-1} , eficiența de îndepărtare a PCP (Fig. 5.8) crește de la 89 % (proba 2) până la 98 % (proba 6), fiind practic identică cu eficiența de îndepărtare pe cărbune activ (proba 7). Aceste rezultate demonstrează că, chiar și adsorbantul 2, cu cel mai mic conținut de carbon, prezintă o eficiență foarte bună pentru îndepărtarea PCP.

Pentru aceeași masă de adsorbant, eficiența de îndepărtare a fenolului (Fig.5.7) a fost mai mică decât eficiența de îndepărtare a PCP (Fig. 5.8).

Folosind 2 g L^{-1} masă adsorbant, proba 4 a avut un randament bun de îndepărtare a fenolului, de 85 %.

Cu creșterea ariei suprafeței BET a nanocompozitelor magnetită/cărbune, a crescut și eficiența eliminării fenolului, până la 91% pentru adsorbantul 6, aceasta fiind foarte apropiată de cea obținută folosind cărbune activ (proba 7 - 92%).

Pe baza acestor rezultate se poate concluziona că toate probele de nanocompozite magnetită/cărbune pot fi folosite cu succes pentru îndepărtarea PCP; în privința îndepărtării fenolului, rezultate foarte bune au demonstrat probele 4-6.

Pe lângă excelența capacitate de adsorbție conferită de cărbunele activ, prezența magnetitei ferimagnetice încorporate în matricea de carbon îmbunătățește considerabil procesul de separare a nanocompozitelor magnetită/cărbune din soluțiile apoase.

5.2.2.2 Influența timpului de contact

Figura 5.9 prezintă efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a fenolului și a PCP pe nanocompozitele magnetită/cărbune, probele 2 - 6.

Se poate observa că adsorbția fenolului și a PCP pe probele 2 - 6 este foarte rapidă în primele 20 de minute, apoi ea devine mai lentă, pe măsură ce procesul se apropie de echilibru. Acest lucru poate fi explicat prin disponibilitatea ridicată de centre active vacante de pe suprafața adsorbantului în faza inițială, și care, sunt treptat ocupate în timp, ca urmare a procesului de adsorbție.

Odată cu creșterea conținutului de cărbune, de la proba 2 la proba 6, este necesar un timp mai lung pentru a atinge echilibrul. Acest lucru poate fi corelat cu scăderea diametrului mediu al porilor odată cu scăderea raportului magnetită/cărbune (Tabelul 5.2). Este de asemenea important de remarcat faptul că, cantitatea de fenol și PCP adsorbită pe nanocompozitele magnetită/cărbune crește odată cu creșterea conținutului de carbon, de la proba 2 la proba 6.

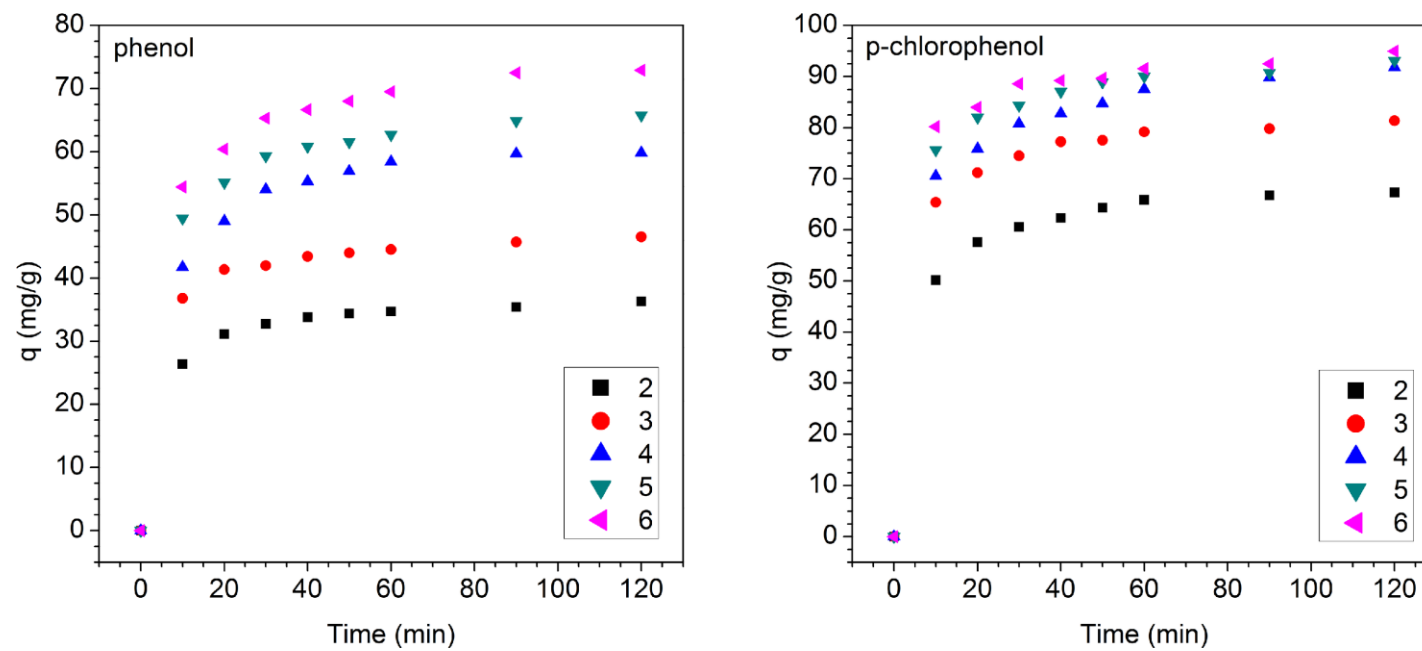


Fig. 5.9. Cantitatea adsorbită în funcție de timp pentru îndepărtarea fenolului și a PCP pe probele 2-6 ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $m = 1 \text{ g L}^{-1}$).

5.2.2.3 Izotermele de adsorbție

Datele experimentale de echilibru au fost verificate cu izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson și Sips (ecuațiile 2.3, 2.5, 2.7 și 2.8) pentru a găsi cel mai potrivit model care poate fi utilizat în proiectarea și evaluarea performanței procesului de adsorbție.

Izoterma optimă a fost stabilită prin analiză de regresie neliniară, folosind programul ORIGIN 6.

Dependențele $q_e=f(C_e)$ pentru adsorbția fenolului și a PCP pe proba 6 sunt prezentate în Figura 5.10.

Parametrii izotermelor și coeficienții de corelare (R^2) pentru adsorbția fenolului și respectiv a PCP pe probele 2-6, sunt prezentate în Tabelul 5.3 și 5.4.

Comparând coeficienții de corelare a celor patru izoterme, rezultă că modelul Sips descrie cel mai bine procesul de adsorbție, atât pentru fenol cât și pentru PCP ($R^2 > 0.99$) pentru toate probele (2-6) utilizate ca adsorbanți.

Se poate observa o creștere treptată și semnificativă a capacității maxime de adsorbție, de la proba 2 la proba 6, atât pentru fenol cât și pentru PCP.

Capacitatea maximă de adsorbție pentru fenol, rezultată din izoterma Sips, crește de la 24,78 mg g⁻¹ (proba 2) până la 66,47 mg g⁻¹ (proba 6), în timp ce pentru PCP, crește de la 69,76 mg g⁻¹ (proba 2) până la 218,00 mg g⁻¹ (proba 6) (Tabelul 5.3 și 5.4). Acest comportament poate fi corelat cu creșterea treptată a suprafeței BET, de la 360 m² g⁻¹ (proba 2) la 814 m² g⁻¹ (proba 6) (Tabelul 5.2).

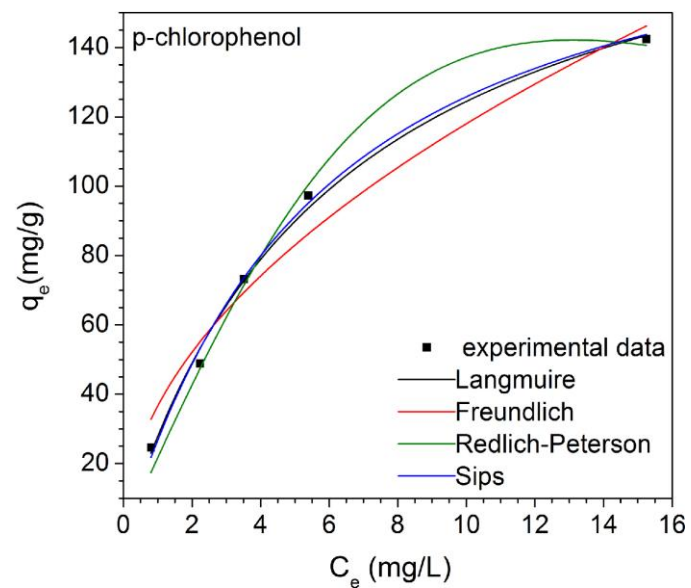
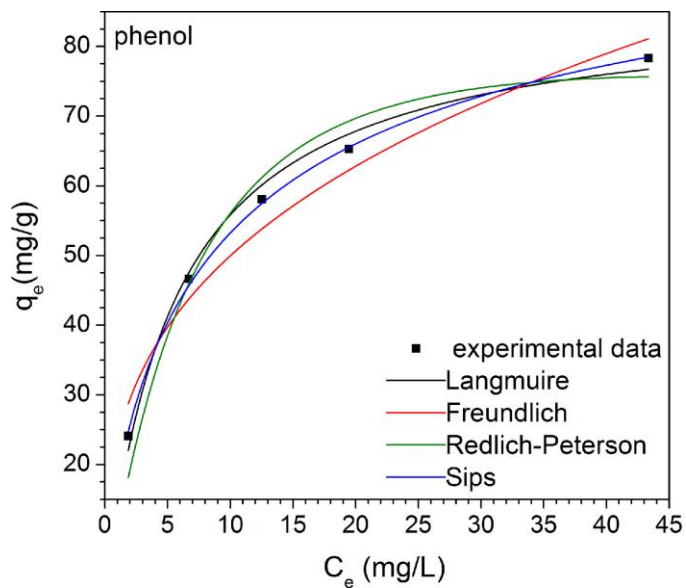


Fig. 5.10. Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție a fenolului și a PCP pe proba 6 ($m = 2 \text{ g L}^{-1}$).

Tabelul 5.3. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație pentru adsorbția fenolului pe 2 g L⁻¹ masă de nanocompozit magnetită/cărbune.

Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație		Probe					
		2	3	4	5	6	
Fenol	Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0.0580	0.0692	0.1519	0.1069	0.1824
		q_m (mg g ⁻¹)	44.896	57.373	70.105	81.904	86.412
		R^2	0.9858	0.9940	0.9736	0.9876	0.9927
	Freundlich	K_F (mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹)	9.6038	12.0647	19.535	17.5917	23.3218
		n	0.058	3.127	3.378	2.822	3.024
		R^2	0.9835	0.9697	0.9832	0.9742	0.9419
	Redlich–Peterson	K_{RP} (L g ⁻¹)	2.1805	3.3566	6.0873	5.8369	11.006
		a_{RP} ((L mg ⁻¹) ^β)	0.0350	0.0414	0.0329	0.0274	0.0664
		$β$	1.065	1.068	1.217	1.220	1.162
		R^2	0.9706	0.9850	0.8994	0.9577	0.9647
	Sips	K_S (L mg ⁻¹)	0.1022	0.1066	0.1771	0.132	0.1958
		q_{mS} (mg g ⁻¹)	24.776	34.717	47.674	56.562	66.474
		n	1.756	1.508	1.771	1.439	1.391
		R^2	0.9986	0.9958	0.9995	0.9965	0.9991

Tabelul 5.4. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație pentru adsorbția PCP pe 2 g L⁻¹ masă de nanocompozit magnetită/cărbune.

Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație		Probe					
		2	3	4	5	6	
PCP	Langmuir	K _L (L mg ⁻¹)	0.1809	0.1415	0.3840	0.1756	0.1600
		q _m (mg g ⁻¹)	84.766	121.48	135.75	158.60	202.19
		R ²	0.9939	0.9959	0.9906	0.9812	0.9956
	Freundlich	K _F (mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹)	29.8529	31.478	47.5456	37.2152	36.6619
		n	4.546	3.340	3.514	2.628	1.970
		R ²	0.8722	0.9187	0.9232	0.9125	0.9686
	Redlich–Peterson	K _{RP} (L g ⁻¹)	7.8457	11.273	41.242	17.083	21.866
		a _{RP} ((L mg ⁻¹) ^β)	0.0331	0.0399	0.2341	0.0085	0.0062
		β	1.216	1.186	1.065	1.697	1.982
		R ²	0.9219	0.9654	0.9762	0.9770	0.9917
	Sips	K _S (L mg ⁻¹)	0.2197	0.1538	0.3812	0.1682	0.1622
		q _{mS} (mg g ⁻¹)	69.760	106.49	124.47	180.44	218.00
		n	1.180	1.091	1.177	0.916	0.934
		R ²	0.9952	0.9964	0.9943	0.9841	0.9961

Se poate observa, de asemenea, că toate probele prezintă o capacitate de adsorbție mult mai bună pentru PCP în comparație cu fenolul, în acord cu rezultatele raportate în literatură [133, 179, 182]. Acest comportament poate fi explicat prin solubilitatea inferioară a PCP în comparație cu fenolul.

Pe de altă parte, conform datelor din literatură, adsorbția fenolului și clorfenolilor pe cărbune activ, este controlată de forțele de dispersie între electronii n ai nucleului aromatic al fenolilor și electronii n ai cărbunelui activ [133, 182, 218].

Prezența grupării cloro în PCP, care este o grupare puternic atrăgătoare de electroni, reduce densitatea de electroni a nucleului aromatic, sporind atracția pe suprafața de cărbunelui, ceea ce conduce la o creștere a capacității de adsorbție.

5.3 Concluzii

- Au fost preparate, cu succes, nanoparticule de magnetită încorporate într-o matrice amorfă de cărbune activ, folosind o nouă tehnică a reacției de combustie, ce nu a mai fost menționată în literatură, care este simplă, într-o singură etapă și eficientă.
- Proprietățile nanocompozitelor magnetită/cărbune pot fi reglate în mod corespunzător, folosind rapoarte diferite de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{cărbune activ}$.
- Nanocompozitele preparate au avut un raport magnetită/cărbune variind între 1/1 și 1/10 și au prezentat un comportament ferimagnetic.
- Scăzând raportul magnetită/cărbune de la 1/1 la 1/10, magnetizația de saturație a scăzut de la 34,1 la 7,8 emu g^{-1} . În același timp, aria suprafeței BET a nanocompozitelor a crescut de la 360 până la 814 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.
- Eficiența de îndepărtare a fenolului și a PCP a crescut cu scăderea raportului magnetită/cărbune. Pentru o masă de adsorbant de 2 g L^{-1} , nanocompozitele au demonstrat o eficiență de îndepărtare variind între 89-98 % pentru p-clorfenol. Pentru aceeași masă de adsorbant, eficiența de îndepărtare a fenolului a variat între 59 și 91 %.
- Izoterma Sips a descris cel mai bine procesul de adsorbție a fenolului și a p-clorfenolului, pe toate nanocompozitele magnetită/cărbune observându-se o creștere semnificativă a capacității maxime de adsorbție cu creșterea conținutului de cărbune din probe.
- Combinația unică între capacitatea sporită de adsorbție (datorată cărbunelui activ), capacitatea de separare excelentă (datorată prezenței magnetitei) și intervalul de timp scurt pentru atingerea echilibrului (≈ 40 minute), indică faptul că nanocompozitele magnetită/cărbune preparate prin metoda combustiei, sunt materiale adsorbante excelente, cu un mare potențial de epurare a apelor uzate la scară industrială.

6. Adsorbția ionilor de Cu^{2+} pe o nanopudră de magnetită stabilizată cu acid acrilic, obținută prin metoda coprecipitării

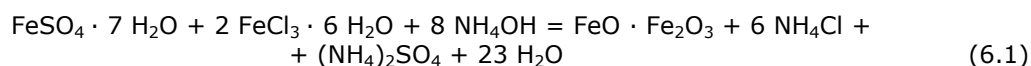
În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în sinteza magnetitei (Fe_3O_4) stabilizată cu acid acrilic, caracterizarea și testarea pentru îndepărtarea ionilor de Cu^{2+} din soluții apoase.

În scopul eficientizării procesului de eliminare a ionilor de Cu^{2+} din soluții apoase, s-a studiat efectul unor parametri cum sunt: concentrația inițială a sorbitului, timpul de contact și valoarea pH-ului asupra procesului de adsorbție [228].

6.1 Studiu experimental

6.1.1 Sinteza prin coprecipitare a magnetitei (Fe_3O_4) stabilizată cu acid acrilic

Magnetita s-a preparat prin metoda coprecipitării pornind de la $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ca sursă de Fe^{2+}) și $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ca sursă de Fe^{3+}) în prezență de NH_4OH conform reacției (6.1):



Reactanții s-au dozat pentru obținerea a 0,1 moli magnetită.

S-au dizolvat 30 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ și 58,3 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ în 150 ml apă distilată. Soluția conținând amestecul celor două săruri în raportul molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$, s-a încălzit la 80°C. Temperatura de 80°C este importantă pentru a obține magnetita deoarece, sub această temperatură se obține maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La această temperatură, sub agitare mecanică energetică s-au adăugat (repede, dintr-o dată) 100 ml NH_4OH 25 % ca agent de precipitare. Stabilizarea magnetitei s-a realizat prin acoperirea particulelor cu acid acrilic. În acest scop, 7 ml de acid acrilic încălzit în prealabil la 80 °C, s-a adăugat în fir subțire și sub agitare energetică peste precipitatul de magnetită. Amestecul s-a menținut 30 minute la 80°C și agitare energetică, după care precipitatul s-a separat prin decantare, folosind un magnet. Precipitatul s-a spălat cu apă caldă (60-70 °C) după care pudra rezultată (MnM-AA) s-a uscat în etuvă la 60 °C.

6.1.2 Caracterizarea nano-pudrei magnetice de magnetită stabilizată cu acid acrilic

Nanopudra magnetică obținută a fost caracterizată din punct de vedere structural, textural și al proprietăților magnetice.

Spectrul FTIR a probei a fost înregistrat pe un spectrometru Shimadzu Prestige-21, în domeniul $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, cu o rezoluție de 4 cm^{-1} , utilizând tehnica pastilării în KBr.

Suprafața specifică, S_{BET} , a fost determinată cu metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller) utilizând un aparat Micromeritics ASAP 2020.

Proprietățile magnetice ale pulberii de magnetită acoperită cu acid acrilic, s-au măsurat la temperatura camerei cu magnetometrul VSM 880 (DMS/ADE Techn.).

6.1.3 Experimente de adsorbție

Pudra de magnetită acoperită cu acid acrilic (MnM-AA) a fost testată ca posibil adsorbant pentru eliminarea ionilor Cu^{2+} din soluții apoase.

Au fost studiate efectele pH-ului (6,1 – 6,7), a concentrației inițiale ($17\text{-}73\text{ mgL}^{-1}$) și a timpului de contact (0-24 h) asupra procesului de adsorbție.

Toate experimentele au fost efectuate la $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, folosind 1 g L^{-1} masă de adsorbant și o viteză de agitare de 200 rpm.

Comportarea pudrei magnetice în timpul procesului de adsorbție este ilustrată în Figura 6.1.

Concentrația ionilor de cupru, în timpul procesului de adsorbție, a fost monitorizată prin spectrometrie de absorbție atomică utilizând un spectrometru de tip Varian SpectrAA 110. Determinările s-au făcut la lungimea de undă $\lambda = 324,8\text{ nm}$.

Procesul de adsorbție a fost evaluat prin calculul cantității adsorbite, (q_t) (ecuația 2.1) și a eficienței de îndepărtare R (%) a ionilor de cupru (ecuația 4.8).

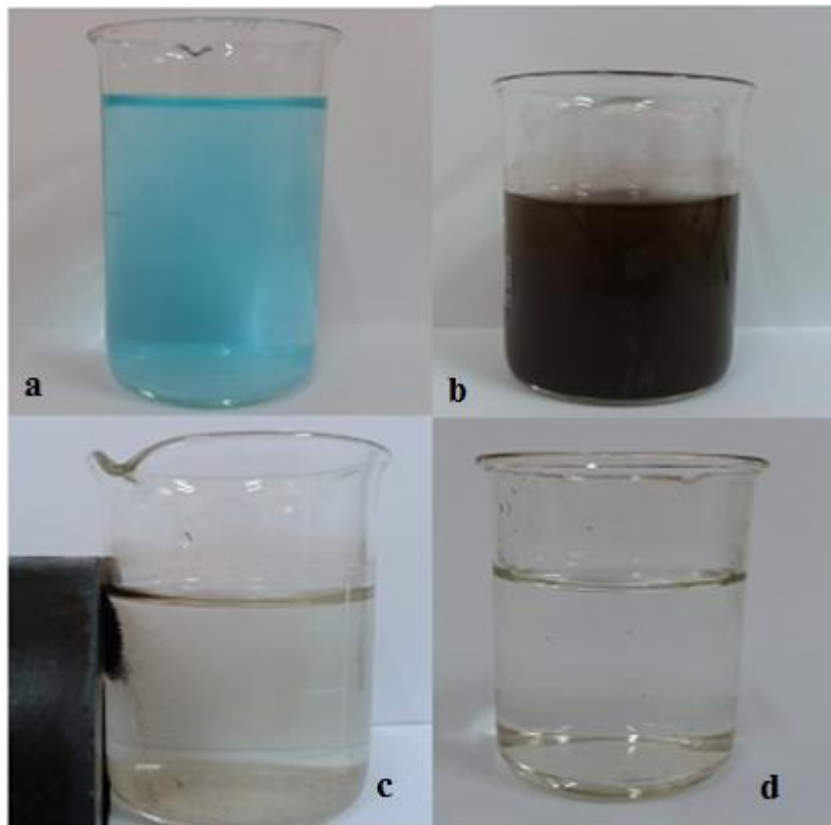


Fig. 6.1. Comportarea pudrei magnetice în procesul de adsorbție a ionilor Cu^{2+} din soluții apoase. a) soluția apoasă de Cu^{2+} cu concentrația inițială $\approx 500 \text{ mg L}^{-1}$, b) suspensia de Cu^{2+} și adsorbantul. c) soluția de Cu^{2+} și separarea adsorbantului din soluție cu magnetul după 7h. d) soluția după procesul de adsorbție.

6.2 Rezultate și discuții

6.2.1 Caracterizarea nanopudrei de magnetită stabilizată cu acid acrilic

Izotermele de adsorbție-desorbție a N_2 în cazul pudrei de magnetită neacoperite sunt prezentate în Figura 6.2.

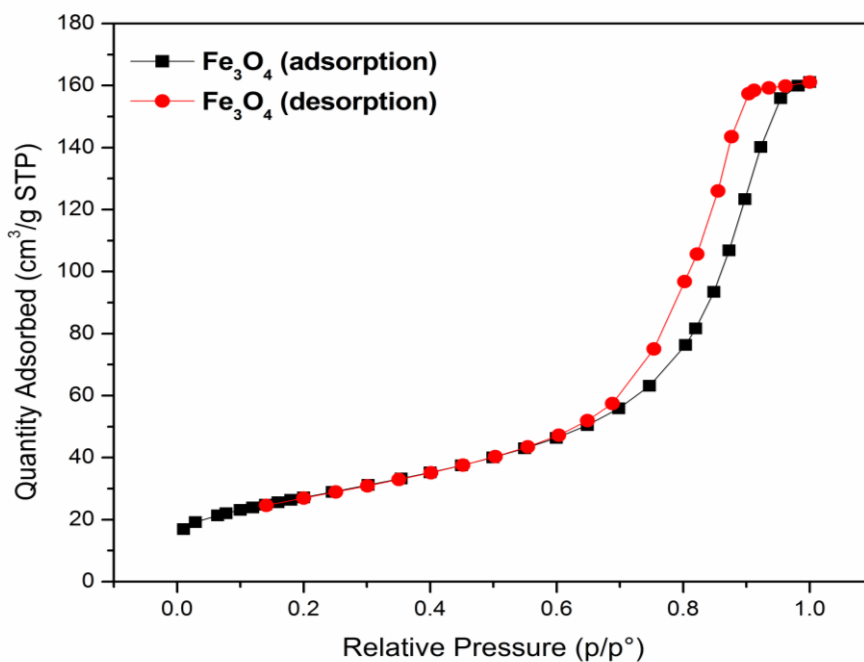


Fig. 6.2. Izotermele de adsorbție-desorbție a N_2 în cazul pudrei de magnetită neacoperită.

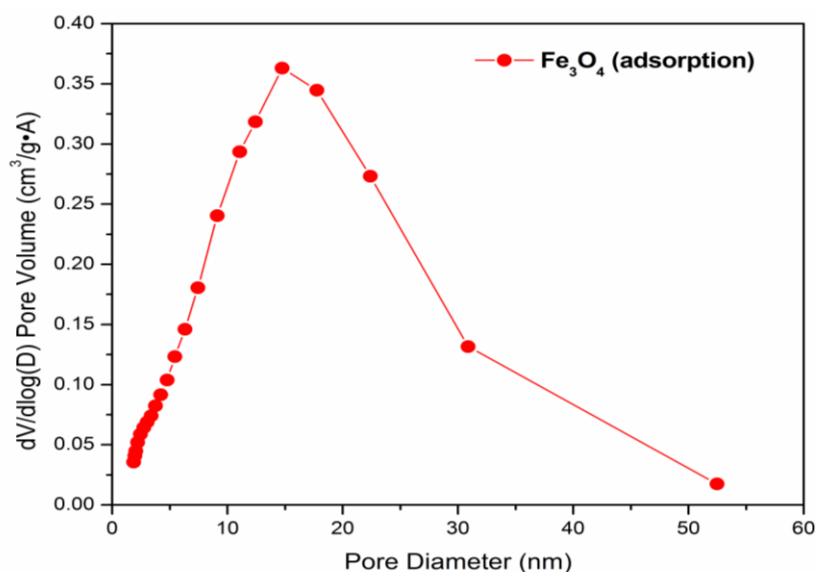


Fig. 6.3. Distribuția dimensiunii porilor pentru pudra de magnetită neacoperită.

Din Figura 6.2 se observă că izoterma este de tipul IV, caracteristică materialelor mezoporoase, cu histereză de tip H1, caracteristică aglomerărilor de particule sferice ce generează o distribuție îngustă a porilor. Aceste rezultate sunt în acord cu distribuția dimensiunii porilor prezentată în Figura 6.3, din care rezultă clar că pudra de magnetită conține mezopori cu dimensiunea cuprinsă între 5 și 50 nm.

Aria suprafeței specifice BET, volumul porilor și diametrul mediu al porilor sunt prezentate în Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Proprietăți caracteristice ale pudrei de magnetit neacoperită.

Proba	Aria suprafeței specifice BET (m^2/g)	Volumul porilor (cm^3/g)	Diametrul mediu al porilor (nm)
Fe_3O_4	97,76	0,25	9,38

Prezența acidului acrilic pe particulele de magnetită a fost dovedită cu ajutorul spectroscopiei FT-IR. În spectrul FT-IR al pudrei de magnetită acoperite cu acid acrilic (MnM-AA), prezentat în Figura 6.4, pe lângă banda situată la 582 cm^{-1} atribuită vibrației Fe-O din Fe_3O_4 [216] se observă și o serie de benzi suplimentare datorate acidului acrilic ce acoperă particulele de magnetită.

Banda largă situată la 3383 cm^{-1} este atribuită vibrației de valență O-H, banda situată la 1633 cm^{-1} corespunde vibrației de valență C=O, iar cea situată la 1435 cm^{-1} corespunde vibrației de deformare C-H [204].

Curba de magnetizație a pudrei este prezentată în Figura 6.5, de unde se observă că magnetizația de saturație este foarte bună, de $42,6\text{ emu g}^{-1}$, ceea ce permite separarea cu ușurință a fazelor în procesul de adsorbție prin folosirea unui magnet obișnuit. De asemenea, pudra practic nu prezintă buclă de histereză ceea ce, conform datelor din literatură este tipic pentru particule superparamagnetice.

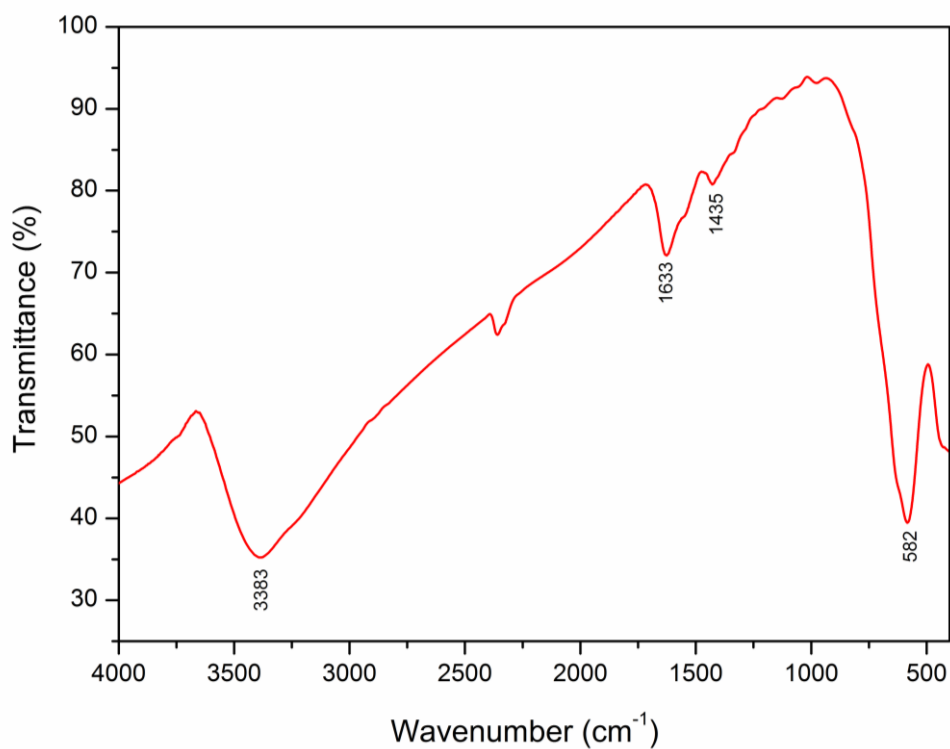


Fig. 6.4. Spectrul FT-IR al MnM-AA.

Stabilitatea pudrei magnetice a fost monitorizată prin spectrometrie de absorbție atomică utilizând un spectrometru de tip Varian SpectrAA 110, măsurând concentrația ionilor de fier eventual eliberați în soluție. Măsurătorile au evidențiat că, concentrația ionilor de fier din soluție este zero ceea ce confirmă stabilitatea adsorbantului magnetic în condițiile de lucru.

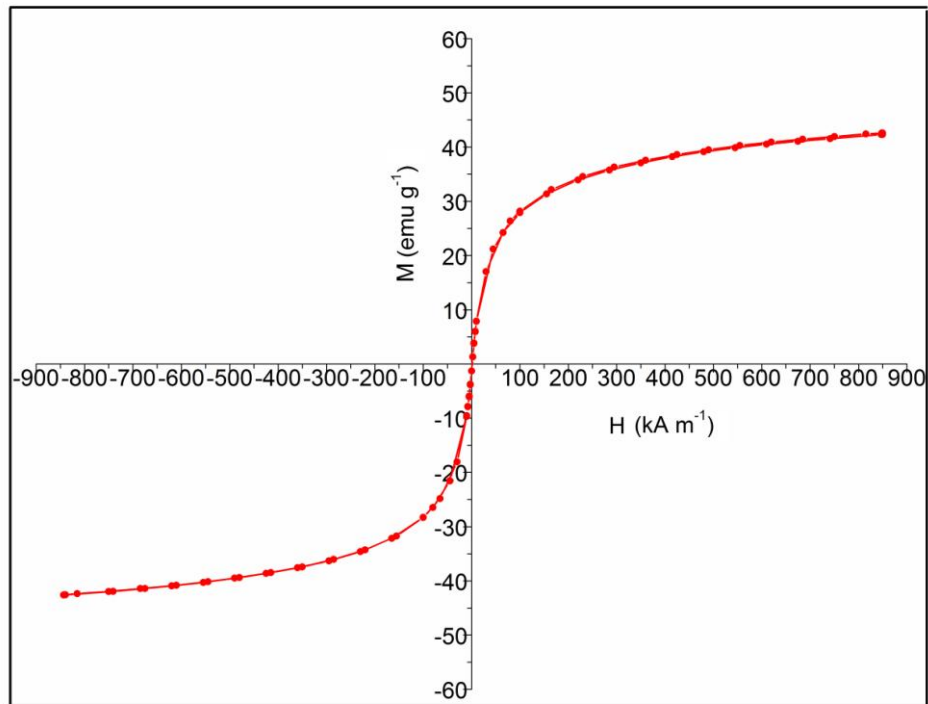


Fig. 6.5. Curba de magnetizație a pudrei MnM-AA la 25 °C.

6.2.2 Adsorbția ionilor Cu^{2+} pe nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic

6.2.2.1 Influența pH-ului

pH-ul este unul dintre cei mai importanți parametri care guvernează adsorbția ionilor metalici. Pentru a urmări influența acestuia asupra procesului de adsorbție a ionilor de Cu^{2+} pe nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic, experimentele au fost realizate la $\text{pH}=6,1$ și $\text{pH}=6,7$.

Eficiența de eliminare a ionilor Cu^{2+} ca funcție de pH este prezentată în Figura 6.6.

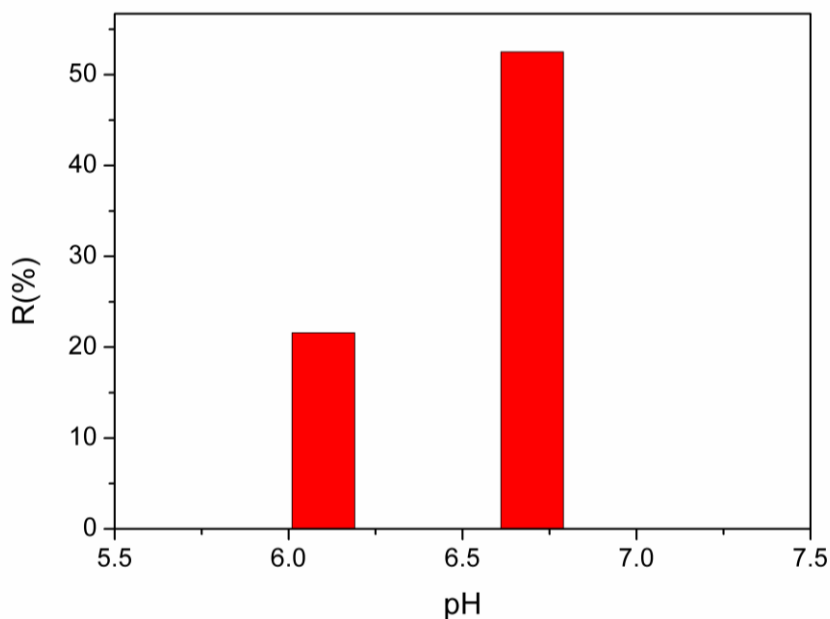


Fig. 6.6. Influența pH-ului asupra eficienței procesului de adsorbție ($C_0 = 37.5 \text{ mg L}^{-1}$).

Se observă că o creștere în limite înguste ale pH-ului de la 6,1 la 6,7 determină o creștere semnificativă a eficienței procesului de adsorbție de la 21,6 % la 52,5 %. Această comportare se poate explica prin formarea ionului carboxilat care prin forțe electrostatice atrage ionul de Cu^{2+} din soluție.

6.2.2.2 Influența concentrației inițiale a soluției conținând ioni de Cu^{2+} și a timpului de contact

Influența concentrației inițiale a soluției asupra cantității adsorbite la echilibru a fost studiată în domeniul $17\text{-}75 \text{ mg L}^{-1}$.

Evoluția cantității adsorbite ca funcție de timpul de contact pentru diferite concentrații inițiale ale soluției este prezentată în Figura 6.7.

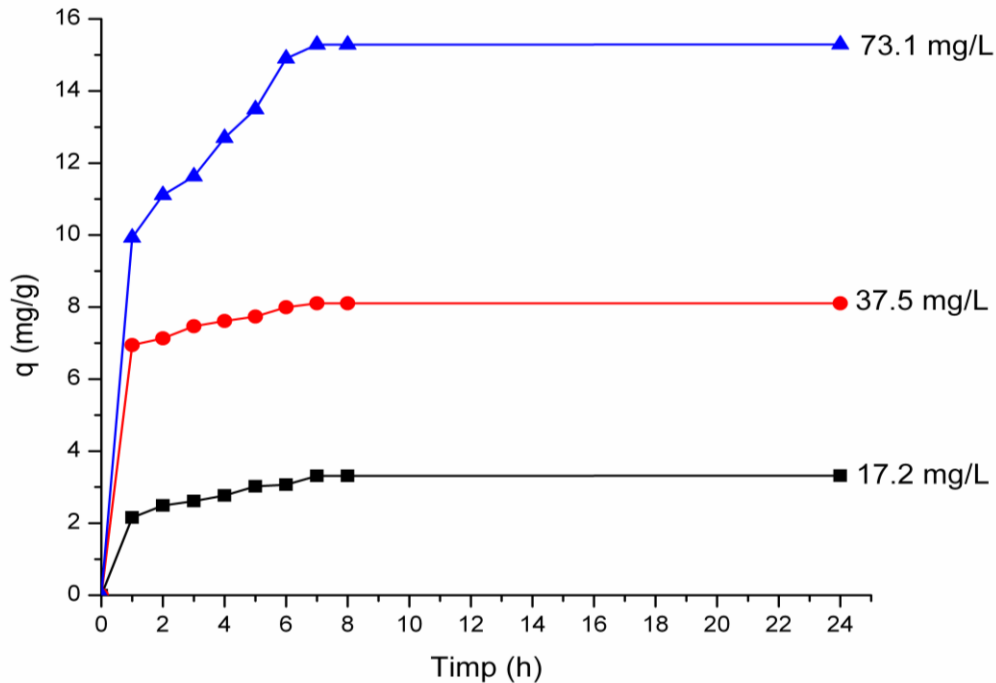


Fig. 6.7. Influența concentrației inițiale a soluției asupra cantității adsorbite (pH=6,1).

Influența timpului de contact asupra procesului de adsorbție este prezentată în Figura 6.8 pentru pH=6,1 și pH=6,7.

Din figură se observă că la ambele valori ale pH-ului, procesul de adsorbție este foarte rapid, cea mai mare cantitate de Cu^{2+} fiind adsorbită în primele 60 minute, după care procesul devine mult mai lent, pe măsură ce sistemul se apropie de echilibru. Aceasta poate fi explicată prin numărul mare de locuri vacante, disponibile pe suprafața adsorbantului în stadiul inițial, care sunt ocupate gradual, în timp, ca rezultat al procesului de adsorbție. Timpul optim pentru atingerea echilibrului este de 6 h.

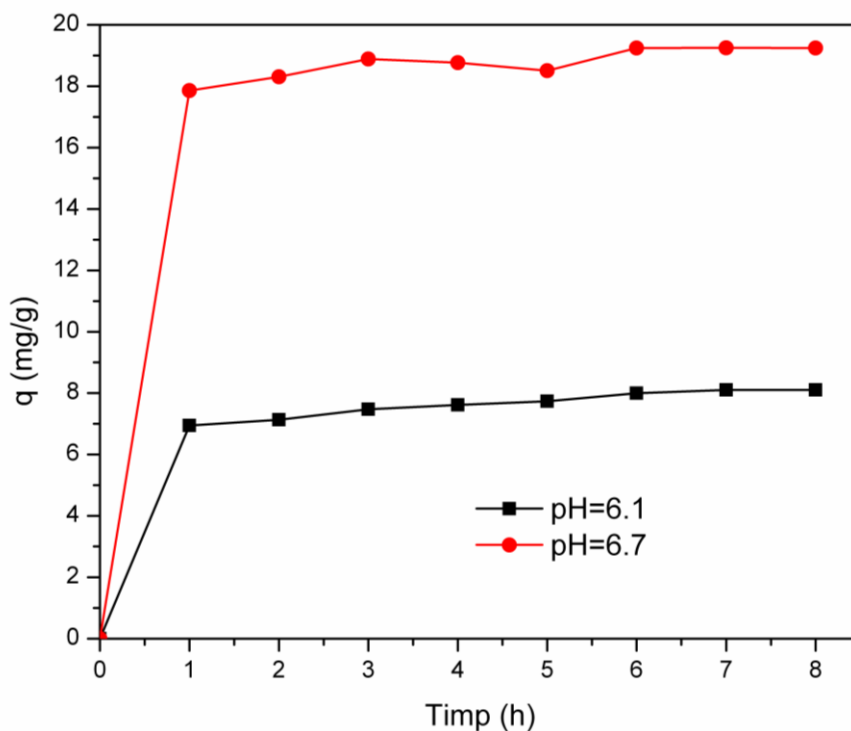


Fig. 6.8 Influența timpului de contact asupra procesului de adsorbție ($C_0=37,5 \text{ mg L}^{-1}$).

6.2.2.3 Studiul cinetic

Cinetica adsorbției ionilor de Cu^{2+} pe MnM-AA a fost studiată folosind modelul cinetic de pseudo-ordin unu și modelul cinetic de pseudo-ordin doi.

Dependențele $t/q_t = f(t)$ (ecuația 2.12) corespunzătoare modelului cinetic de pseudo-ordin doi pentru diferite concentrații inițiale și $\text{pH}=6,1$ sunt prezentate în Figura 6.9.

Valorile calculate ale parametrilor cinetici și coeficienții de corelare sunt prezentate în Tabelul 6.2.

Atât coeficienții de corelare apropiați de 1 cât și valorile experimentale apropiate de valorile calculate ale lui q_e indică faptul că cinetica procesului de adsorbție este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi, atât pentru $\text{pH}=6,1$ cât și pentru $\text{pH}=6,7$.

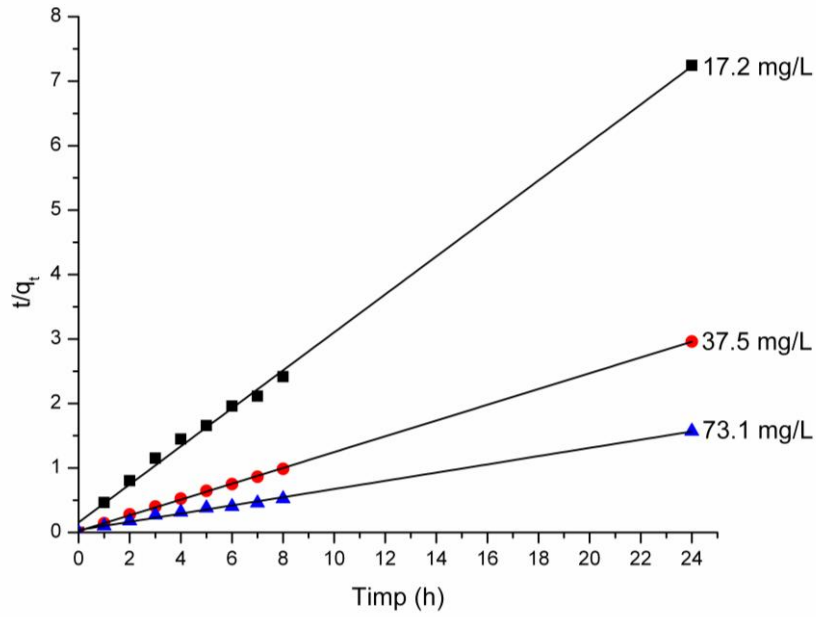


Fig. 6.9. Dependențele $t/q_t = f(t)$ pentru diferite concentrații inițiale de Cu^{2+} și $\text{pH} = 6,1$.

Tabelul 6.2. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare pentru adsorbția ionilor Cu^{2+} .

pH	Concentrație inițială C_0 (mg L ⁻¹)	Pseudo-ordinul doi			Pseudo-ordinul unu	
		$k_2 \cdot 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)		R^2
				Experimental	Calculat	
6,1	17.2	9.236	0.9977	3.312	3.393	0.9165
	37.5	11.443	0.9997	8.104	8.172	0.8473
	73.1	1.769	0.9961	15.288	15.721	0.8198
6,7	36.0	10.735	0.9993	19.247	19.342	0.5956

6.2.2.4 Izoterme de adsorbție

Informații privind mecanismul de adsorbție, proprietățile suprafeței adsorbantului și interacțiunile dintre adsorbant și adsorbit se obțin pe baza izotermelor de adsorbție care corelează cantitatea adsorbită la echilibru cu concentrația de echilibru a sorbatului, în condiții izoterme. În acest scop, datele experimentale au fost analizate folosind izotermele Langmuir și Freundlich. Pentru calculul parametrilor celor două izoterme s-a folosit analiza de regresie liniară, cu ajutorul programului ORIGIN 8.

Reprezentarea grafică a izotermei Freundlich este prezentată în Figura 6.10 iar rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 6.3.

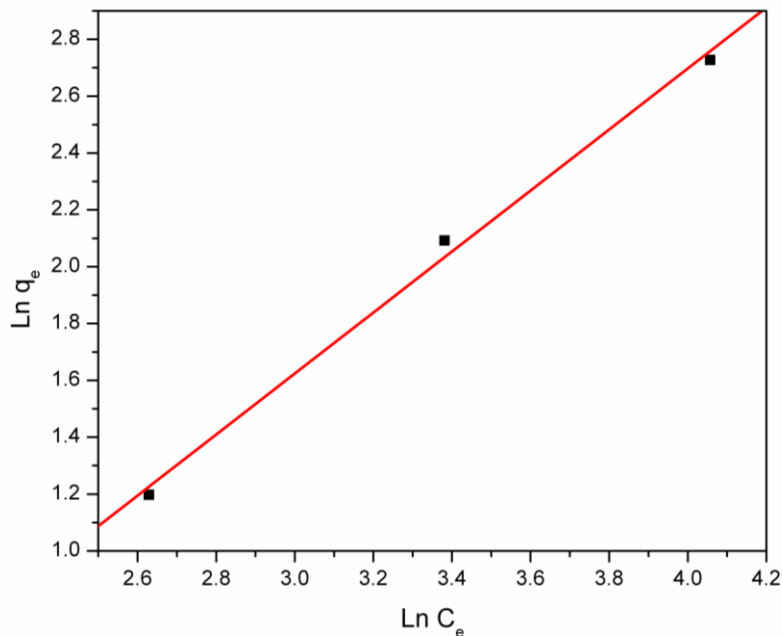


Fig. 6.10. Reprezentarea grafică a izotermei Freundlich.

Atât din Figura 6.10 cât și din Tabelul 6.3 se poate observa că datele experimentale sunt cel mai bine reprezentate de izoterma Freundlich, coeficientul de corelare fiind $R^2 = 0,9978$ spre deosebire de modelul Langmuir pentru care coeficientul de corelare este $R^2 = 0,578$, ceea ce indică natura heterogenă a suprafeței adsorbantului.

Tabelul 6.3. Parametrii și coeficienții de corelare pentru izotermele Freundlich și Langmuir

Freundlich		Langmuir	
K_F (((mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n})g ⁻¹))	n	R ²	R ²
0.2026	0.9316	0.9978	0.576

6.2.2.5 Mecanismul de adsorbție

Informații privind mecanismul adsorbției ionilor Cu²⁺ pe pudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic s-au obținut prin analiza spectrelor FT-IR al adsorbantului (MnM-AA) înainte de adsorbție și a adsorbantului după adsorbție (MnM-AA+Cu) (Fig. 6.11).

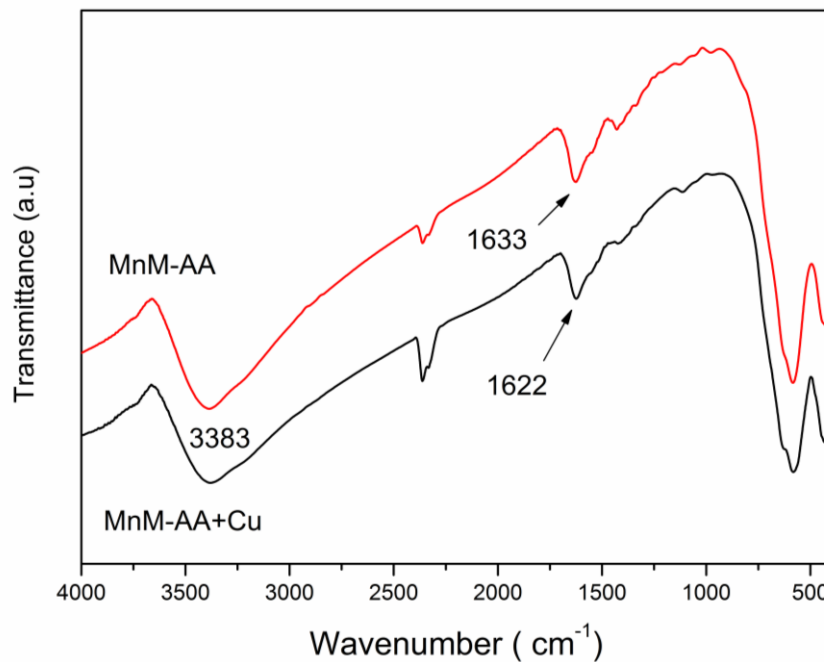


Fig. 6.11. Spectrele FT-IR ale MnM-AA și MnM-AA+Cu.

Se observă că după adsorbție, banda situată la 3383 cm⁻¹ practic rămâne neschimbată, în timp ce banda situată la 1633 cm⁻¹ s-a deplasat spre numere de undă mai mici (1622 cm⁻¹) ceea ce poate fi atribuit formării ionului carboxilat (COO⁻).

Pe baza acestor observații rezultă că ionii de Cu²⁺ pot fi adsorbiți cu ușurință, prin forțe electrostatice, pe suprafața încărcată cu sarcini negative a adsorbantului.

Ilustrarea schematică a posibilelor interacțiuni electrostatice între adsorbant și ionii de Cu²⁺ este prezentată în Figura 6.12.

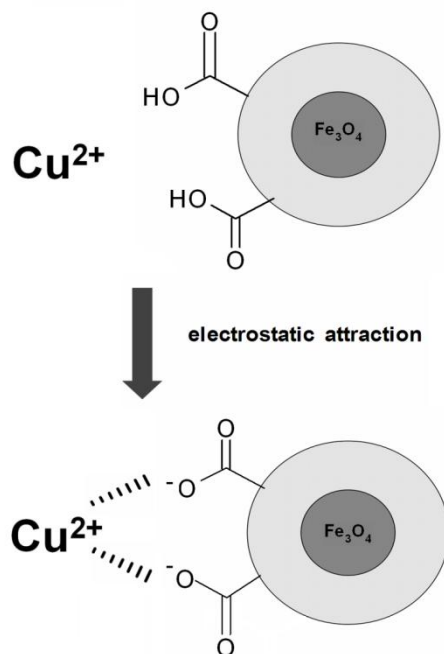


Fig. 6.12. Ilustrarea schematică a interacțiunilor electrostatice între adsorbant și ionii de Cu^{2+} .

6.3 Concluzii

- S-a preparat direct, într-o singură etapă, o nanopudră de magnetită, Fe_3O_4 , stabilizată cu acid acrilic. Aceasta a fost caracterizată și testată pentru eliminarea $\text{Cu}(\text{II})$ din soluții apoase.
- Capacitatea de adsorbție a nanopudrei de magnetită acoperită cu acid acrilic este puternic influențată de pH, crescând semnificativ prin creșterea pH-ului.
- Procesul de adsorbție este foarte rapid, cea mai mare cantitate de ioni Cu^{2+} fiind adsorbită în primele 60 minute.
- Adsorbantul prezintă o stabilitate foarte bună susținută de concentrația neglijabilă de ioni de fier eliberați în soluție.
- Adsorbția ionilor Cu^{2+} pe nanopudra de magnetită acoperită cu acid acrilic se desfășoară după o cinetică de pseudo-ordin doi.
- Procesul de adsorbție este descris de ecuația izotermei Freundlich, indicând natura heterogenă a suprafeței adsorbantului.
- Mecanismul adsorbției implică forțe de atracție electrostatice între ionii Cu^{2+} și nanopudra magnetică.
- Nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic prezintă atât capacitate de adsorbție ridicată cât și avantajul separării ușoare a fazelor cu ajutorul unui magnet, caracteristici care o recomandă ca posibil viitor adsorbant ce poate fi utilizat la scară largă pentru eliminarea ionilor Cu^{2+} din ape reziduale.

7. Concluzii generale

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

❖ Concluzii privind sinteza, caracterizarea și testarea unor polimeri ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase

S-au sintetizat doi noi adsorbanti polimeri prin funcționalizarea copolimerului stiren-divinilbenzen cu grupări amino-fosfinice (polimerul P1) și respectiv cu grupări carboxilice (polimerul P2). Cei doi polimeri au fost caracterizați și investigați ca posibili adsorbanti pentru îndepărtarea fenolului și a p-clorfenolului (PCP) din soluții apoase.

Eficiența funcționalizării dirijate a celor doi polimeri a fost analizată prin compararea capacității de adsorbție a acestora cu cea a adsorbantului XAD-4, copolimer stiren-divinilbenzen nefuncționalizat, unul dintre cei mai utilizați adsorbanti, pe scară largă, pentru îndepărtarea poluanților fenolici din apele uzate.

Experimentele de adsorbție au stabilit că în cazul ambilor polimeri adsorbanti, prin creșterea concentrației inițiale, crește cantitatea adsorbită de fenol respectiv PCP și de asemenea crește timpul necesar stabilirii echilibrului.

S-a stabilit că cinetica adsorbției fenolului și a PCP pe adsorbantii P1, P2 și XAD-4 urmează modelul de pseudo-ordin doi.

S-a demonstrat că adsorbția fenolului și a PCP pe polimerii P2 și XAD-4 este descrisă de modelul izotermei Langmuir în timp ce, adsorbția pe polimerul P1 corespunde modelului Freundlich.

Cea mai bună capacitate de adsorbție a prezentat-o polimerul P2, funcționalizat cu grupări carboxilice, fapt explicat prin structura mezo/macroporoasă a acestuia și prin prezența grupărilor carboxilice polare, care au o afinitate bună în formarea de legături de hidrogen cu grupările hidroxil ale fenolului și ale PCP.

S-a stabilit capacitatea de adsorbție mai bună pentru PCP decât pentru fenol a polimerilor P2 și XAD-4, fapt explicat prin valoarea pKa ceva mai scăzută și solubilitatea mai mică a PCP comparativ cu fenolul.

S-a demonstrat că polimerul P1 prezintă o capacitate de adsorbție inferioară față de fenol și PCP comparativ cu polimerii P2 și XAD-4 situație explicată prin împiedecările sterice cauzate de grupările voluminoase amino-fosfinice grefate pe polimerul P1.

S-a demonstrat că o funcționalizare dirijată a polimerilor în scopul asigurării unor interacțiuni cât mai puternice între adsorbant și adsorbit are drept rezultat îmbunătățirea capacității de adsorbție, creându-se premisele utilizării acestora la scară largă pentru eliminarea poluanților fenolici din ape reziduale.

❖ Concluzii privind sinteza prin metoda combustiei, caracterizarea și testarea unor oxizi de fier ca adsorbanți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase

S-au sintetizat oxizi de fier prin metoda combustiei, o metodă simplă, economică, și prietenoasă cu mediul, ce nu a mai fost menționată în literatură.

În scopul utilizării oxizilor de fier ca adsorbanti pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase, s-a urmărit influența atmosferei de lucru, a naturii combustibilului și a raportului molar combustibil:azotat de fier asupra capacității de adsorbție a pudrelor rezultate.

S-a demonstrat influența majoră a atmosferei de lucru asupra compoziției fazale a produsilor rezultați prin reacția de combustie; astfel, lucrând în aer, produsul final al reacției a fost α -Fe₂O₃ (proba S1) iar lucrând în atmosferă controlată (în absența aerului), produsul final al reacției a fost Fe₃O₄ (probele S2- S4, S9 și MNM).

Lucrând în absența aerului, compoziția fazală a produsului reacției de combustie nu a fost influențată de natura combustibilului utilizat; folosind drept combustibil, acid oxalic, acid tartric, acid citric și glucoză, faza unică rezultată din reacția de combustie a fost Fe₃O₄.

S-a evidențiat că reacția de combustie condusă în atmosferă controlată permite obținerea directă de particule magnetice acoperite cu unele reziduuri organice rezultate prin degradarea combustibilului în timpul procesului de combustie iar cantitatea de reziduu organic depinde esențial de natura combustibilului și de raportul stoichiometric combustibil:azotat de fier utilizat.

Experimentele de adsorbție au demonstrat că probele S1, S4 și S9 nu au proprietăți adsorbante față de cei doi poluanți studiați spre deosebire de probele S2, S3 și MNM. Proprietățile adsorbante ale probelor S2, S3 și MNM au fost explicate prin prezența unor reziduuri organice pe suprafața acestora, dovedite prin spectroscopie FT-IR.

S-a demonstrat că prin creșterea cantității de reziduu organic de pe suprafața particulelor magnetice crește capacitatea de adsorbție a acestora.

S-a evidențiat că probele S2, S3 și MNM au prezentat o capacitate de adsorbție mai mare față de p-clorfenol (PCP) comparativ cu fenolul fapt explicat prin valoarea pKa ceva mai mică și solubilitatea mai mică a p-clorfenolului comparativ cu cea a fenolului.

Studiile cinetice au indicat că adsorbția fenolului și a PCP pe adsorbantul MNM urmează modelul cinetic de pseudo-ordin unu.

S-a demonstrat că adsorbția fenolului și a PCP pe adsorbantul MNM este descrisă de modelul izotermei Langmuir ceea ce indică natura omogenă a suprafeței adsorbantului, procesul de adsorbție având loc în monostrat.

Prin conducerea reacției de combustie în atmosferă controlată, se pot obține direct, într-o singură etapă, particule magnetice acoperite cu reziduuri organice, particule ce pot fi utilizate ca adsorbanti pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase; capacitatea de adsorbție a acestor adsorbanti poate fi considerabil îmbunătățită prin alegerea convenabilă a combustibilului și a raportului molar combustibil:azotat de fier.

S-a demonstrat că prin alegerea corespunzătoare a naturii combustibilului și a raportului molar combustibil:azotat de fier, se pot obține pudre magnetice ce pot fi utilizate ca adsorbanti și care prezintă atât o capacitate mare de adsorbție cât și marele avantaj al separării ușoare din soluție apoasă, cu ajutorul unui magnet.

❖ Concluzii privind sinteza prin metoda combustiei, caracterizarea și testarea unor nanocompozite magnetită/cărbune ca adsorbanti pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase

În scopul obținerii de adsorbanti care să combine capacitatea foarte bună de adsorbție a materialelor pe bază de carbon cu proprietățile magnetice ale oxizilor de fier s-au preparat nanoparticule de magnetită încorporate într-o matrice amorfă de cărbune activ, folosind o nouă tehnică a reacției de combustie, ce nu a mai fost menționată în literatură.

Spre deosebire de metodele prezentate în literatură care presupun de obicei mai multe etape sau impun condiții severe și materii prime toxice sau scumpe, noua metodă propusă este simplă, într-o singură etapă și eficientă.

Marele avantaj al acestei metode constă în faptul că proprietățile nanocompozitelor magnetită/cărbune obținute pot fi reglate în mod corespunzător, folosind rapoarte diferite de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /cărbune activ.

Nanocompozitele preparate cu un raport magnetită/cărbune variind între 1/1 și 1/10 au prezentat un comportament ferimagnetic.

S-a demonstrat că prin scăderea raportul magnetită/cărbune de la 1/1 la 1/10, magnetizația de saturație a scăzut de la 34,1 la 7,8 emu g^{-1} și în același timp, aria suprafeței BET a nanocompozitelor a crescut de la 360 până la 814 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Studiile de adsorbție au evidențiat că eficiența de îndepărtare a fenolului și a PCP a crescut cu scăderea raportul magnetită/cărbune și cu creșterea masei de compozit utilizat ca și adsorbant. Pentru o masă de adsorbant de 2 g L^{-1} , eficiența de îndepărtare a variat între 89-98 % pentru p-clorfenol și între 59 și 91 % pentru fenol.

Dintre cele patru izoterme investigate, modelul Sips a descris cel mai bine procesul de adsorbție a fenolului și a p-clorfenolului, pe toate nanocompozitele magnetită/cărbune observându-se o creștere semnificativă a capacității maxime de adsorbție cu creșterea conținutului de cărbune din probe.

Combinatia unică între capacitatea sporită de adsorbție (datorată cărbunelui activ), capacitatea de separare excelentă (datorată prezenței magnetitei) și intervalul de timp scurt pentru atingerea echilibrului (≈ 40 minute), indică faptul că nanocompozitele magnetită/cărbune preparate prin metoda combustiei, sunt materiale adsorbante excelente, cu un mare potențial de epurare a apelor uzate la scară industrială.

❖ Concluzii privind adsorbția ionilor de Cu^{2+} pe o nanopudră de magnetită stabilizată cu acid acrilic, obținută prin metoda coprecipitării

Magnetita stabilizată cu acid acrilic s-a obținut direct, într-o singură etapă; aceasta a fost caracterizată și testată ca adsorbant pentru eliminarea ionilor de Cu^{2+} din soluții apoase.

În scopul eficientizării procesului de îndepărtare a ionilor de Cu^{2+} din soluții apoase, s-a studiat efectul unor parametri cum sunt: concentrația inițială a sorbitului, timpul de contact și valoarea pH-ului asupra procesului de adsorbție

S-a demonstrat că procesul de adsorbție este foarte rapid, cea mai mare cantitate de ioni Cu^{2+} fiind adsorbită în primele 60 minute iar capacitatea de adsorbție a nanopudrei de magnetită acoperită cu acid acrilic este puternic influențată de pH, crescând semnificativ prin creșterea pH-ului.

Magnetita stabilizată cu acid acrilic prezintă o stabilitate foarte bună, fapt dovedit de concentrația neglijabilă de ioni de fier eliberați în soluție.

Studiile cinetice au demonstrat că adsorbția ionilor Cu^{2+} pe nanopudra de magnetită acoperită cu acid acrilic se desfășoară după o cinetică de pseudo-ordin doi.

Izoterma Freundlich a descris cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor Cu^{2+} pe nanopudra de magnetită acoperită cu acid acrilic indicând natura heterogenă a suprafeței adsorbantului.

S-a evidențiat că mecanismul adsorbției implică forțe de atracție electrostatice între ionii Cu^{2+} și nanopudra magnetică.

Nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic prezintă atât capacitate de adsorbție ridicată cât și avantajul separării ușoare a fazelor cu ajutorul unui magnet, caracteristici care o recomandă ca posibil viitor adsorbant ce poate fi utilizat la scară largă pentru eliminarea ionilor Cu^{2+} din ape reziduale.

7.1 Contribuții originale

- S-au sintetizat doi noi adsorbânți polimeri, ce nu au mai fost menționați în literatură, prin funcționalizarea copolimerului stiren-divinilbenzen cu grupări amino-fosfinice și respectiv cu grupări carboxilice.
- S-a demonstrat importanța unei funcționalizări dirijate a polimerilor în scopul asigurării unor interacțiuni cât mai puternice între adsorbant și adsorbit care asigură creșterea capacității de adsorbție.
- S-au stabilit factorii ce influențează procesul de adsorbție, mecanismul adsorbției, cinetica procesului și izotermele ce descriu adsorbția fenolului și a p-clorfenolului pe cei doi noi polimeri.
- S-au sintetizat oxizi de fier prin metoda combustiei, o metodă simplă, economică, și prietenoasă cu mediul, ce nu a mai fost menționată în literatură.
- S-a demonstrat influența majoră a atmosferei de lucru (prezența aerului sau absența aerului) asupra compoziției fazale a produșilor rezultați prin reacția de combustie.
- S-a evidențiat că reacția de combustie condusă în atmosferă controlată permite obținerea directă de particule magnetice acoperite cu unele reziduuri organice rezultate prin degradarea combustibilului în timpul procesului de combustie iar cantitatea de reziduu organic depinde esențial de natura combustibilului și de raportul stoichiometric combustibil:azotat de fier utilizat.
- S-a demonstrat că prin alegerea corespunzătoare a naturii combustibilului și a raportului molar combustibil:azotat de fier, se pot obține pudre magnetice ce pot fi utilizate ca adsorbânți pentru eliminarea fenolului și a p-clorfenolului din soluții apoase, care prezintă atât o capacitate mare de adsorbție cât și marele avantaj al separării ușoare din soluție apoasă, cu ajutorul unui magnet.
- S-a demonstrat că prin creșterea cantității de reziduu organic de pe suprafața particulelor magnetice crește capacitatea de adsorbție a acestora.
- S-a dezvoltat o nouă metodă de obținere a unor compozite *magnetită/cărbune* folosind o nouă tehnică a reacției de combustie, care, spre deosebire de metodele prezentate în literatură ce presupun de obicei mai multe etape sau impun condiții severe și materii prime toxice sau scumpe, este simplă, într-o singură etapă și eficientă.

- S-a demonstrat că proprietățile magnetice și texturale ale nanocompozitelor magnetită/cărbune obținute pot fi dirijate folosind rapoarte diferite de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{cărbune activ}$.
- S-a demonstrat posibilitatea utilizării nanocompozitelor magnetită/cărbune ca și adsorbanți; studiile de adsorbție au evidențiat că eficiența de îndepărtare a fenolului și a PCP a crescut continuu cu creșterea conținutului de cărbune din probe iar la un raport magnetită/cărbune de 1/10, eficiența de îndepărtare a celor doi poluanți a fost foarte apropiată de cea a cărbunelui activ.
- S-a demonstrat că noua metodă propusă, permite obținerea de nanocompozitele magnetită/cărbune ce combină capacitatea sporită de adsorbție (datorată cărbunelui activ), capacitatea de separare excelentă (datorată prezenței magnetitei) și intervalul de timp scurt pentru atingerea echilibrului (≈ 40 minute), ceea ce le recomandă ca materiale adsorbante excelente, cu un mare potențial de epurare a apelor uzate la scară industrială.
- S-a obținut direct, într-o singură etapă, magnetită stabilizată cu acid acrilic ce s-a dovedit a fi un adsorbant eficient pentru eliminarea ionilor de Cu^{2+} din soluții apoase.
- S-au stabilit factorii ce influențează procesul de adsorbție, mecanismul adsorbției, cinetica procesului și izoterma ce descrie adsorbția ionilor de Cu^{2+} pe magnetita stabilizată cu acid acrilic
- S-a demonstrat că nanopudra de magnetită stabilizată cu acid acrilic prezintă stabilitate foarte bună, capacitate de adsorbție ridicată și avantajul separării ușoare a fazelor cu ajutorul unui magnet, caracteristici care o recomandă ca posibil viitor adsorbant ce poate fi utilizat la scară largă pentru eliminarea ionilor Cu^{2+} din ape reziduale.

Caracterul original al tezei de doctorat este susținut de 3 lucrări științifice publicate în reviste ISI, 1 lucrare științifică trimisă spre publicare la o revistă ISI și 6 lucrări comunicate la conferințe și workshop-uri din țară și străinătate.

Bibliografie

1. Macoveanu M., Teodosiu C., Duca G. „Epurarea avansată a apelor uzate conținând compuși organici nebiodegradabili”. Editura „Gh, Asachi” Iași, 1997;
2. Ciarnau R. „Ecologie și protecția mediului”. Editura Economica, București, 2000;
3. Villacañas F., Pereira M. F. R., Órfão J.J.M, Figueiredo J. L. „Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons”. *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 293, pp. 128–136, 2006.
4. Hararah M. A., Ibrahim K. A., Ala’a H. Al-Muhtaseb, Rushdi I. Y., Abu-Surrah A., Ala’a Qatatsheh. „Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Polymeric Adsorbents”. *J. App. Polym. Sci.* Vol. 117, pp. 1908–1913, 2010;
5. Imran A., Mohd A., Tabrez A. K. „Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater”. *J. Environ. Manage.* Vol. 113, pp. 170-183, 2012.
6. Mălăcea I. „Biologia apelor impurificate. Bazele biologice ale protecției apelor”. Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1969;
7. Prevenirea și Controlul Integrat al Poluării-Documentul de Referință al Celor mai Bune Tehnici Aplicate în Tratarea Apei Reziduale și a Gazului Rezidual. Sistemele de Management în Sectorul Chimic, 2003, <http://www.anpm.ro>
8. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. „Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments”. *J. Hazard. Mater.* Vol. 160, pp. 265–288, 2008;
9. Hasan B.S., Duygu O., Ali G., Celal D., Mustafa S. „Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study”. *J. Hazard. Mater.* Vol. 172, pp. 353–362, 2009;
10. Huang J. „Treatment of phenol and p-cresol in aqueous solution by adsorption using a carbonylated hypercrosslinked polymeric adsorbent”. *J. Hazard. Mater.* Vol. 168, pp. 1028–1034, 2009;
11. El-Naas M. H, Al-Zuhair S., Alhaija M. A. „Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon”. *Chem. Eng. J.* Vol. 162, pp. 997–1005, 2010;
12. Huang J., Jin X., Deng S. „Phenol adsorption on an N-methylacetamide-modified hypercrosslinked resin from aqueous solutions”. *Chem. Eng. J.* Vol. 192, pp. 192–200, 2012;
13. Huang J.-H., Huang K-L, Wang A-T, Yang Q. „Adsorption characteristics of poly(styrene-co-divinylbenzene) resin functionalized with methoxy and phenoxy groups for phenol”. *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 327, pp. 302–307, 2008;
14. Zeng X., Fan Y., Wu G., Wang C., Shi R. „Enhanced adsorption of phenol from water by a novel polar post-crosslinked polymeric adsorbent”. *J. Hazard. Mater.* Vol. 169, pp. 1022–1028, 2009;
15. Huang J., Huang K., Liu S., Luo Q., Shi S. „Synthesis, characterization, and adsorption behavior of aniline modified polystyrene resin for phenol in hexane and in aqueous solution”. *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 317, pp. 434–441, 2008;
16. Beker U, Ganbold B., Dertli H., Gülbayir D. D. „Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH”. *Energ. Convers. Manage.* Vol. 51, pp. 235–240, 2010;

17. Sprynskyya M., Ligora T., Lebedynets M., Buszewski B. "Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite". *J. Hazard. Mater.* Vol. 169, pp. 847–854, 2009;
18. Pi Y., Zhang L., Wang J., "The formation and influence of hydrogen peroxide during ozonation of para-chlorophenol". *J. Hazard. Mater.* Vol. 141, pp. 707–712, 2007;
19. Bilgili M. S. "Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis". *J. Hazard. Mater.* Vol. B137, pp. 157–164, 2006;
20. Ioannou Z., Simitzis J. "Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons". *J. Hazard. Mater.* Vol. 171, pp. 954–964, 2009;
21. Kumarb A., Kumara S., Kumara S., Gupta D. V. "Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics". *J. Hazard. Mater.* Vol. 147, pp. 155–166, 2007;
22. Polat H., Molv M., Polat M. "Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite". *Int. J. Miner. Process.* Vol. 79, pp. 264–273, 2006;
23. Sze M.F.F., McKay G., "An adsorption diffusion model for removal of para-chlorophenol by activated carbon derived from bituminous coal". *Environ. Pollut.* Vol. 158, pp. 1669–1674, 2010;
24. Akcay M., Akcay G. "The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite". *J. Hazard. Mater.* Vol. B113, pp. 189–193, 2004;
25. Satuf M. L., Brandi R. J., Cassano A. E., Alfano O.M. "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study". *Appl. Catal. B-Environ.* Vol. 82, pp. 37–49, 2008;
26. Xue X., Hanna K., Abdelmoula M., Deng N. "Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations". *Appl. Catal. B-Environ.* Vol. 89, pp. 432–440, 2009;
27. Ahmaruzzama Md. "Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review". *Adv. Colloid Interf. Sci.* Vol. 143, pp. 48–67, 2008;
28. Rena Y., Wei X., Zhang M. "Adsorption character for removal Cu(II) by magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent". *J. Hazard. Mater.* Vol. 158, pp. 14–22, 2008;
29. Justi K. C., Fávere V. T., Laranjeira M. C. M, Neves A., Peralta R. A. "Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II), and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol". *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 291, pp. 369–374, 2005;
30. Demirbas A., Pehlivan E., Gode F., Altun T., Arslan G. "Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin". *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 282, pp. 20–25, 2005;
31. Liu Y., Chen M., Hao Y. "Study on the adsorption of Cu(II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles". *Chem. Eng. J.* Vol. 218, pp. 46–54, 2013;
32. Liu C.C., Wang M. K., LiY. S. "Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 44, pp. 1438–1445, 2005.
33. Meena A.K., Mishra G.K., Rai P.K., Rajagopal C., Nagar P.N. "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbonaerogel adsorbent". *J. Hazard. Mater.* Vol. B 122, pp. 161–170, 2005.

34. Kadirvelu K., Namasivayam C. "Activated carbon from coconut coir pith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution". *Adv. Environ. Res.* Vol. 7, pp. 471-478, 2003.
35. Rengaraj S., Kim Y., Joo C.K., Yi J. "Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium". *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 273, pp. 14-21, 2004.
36. Laus R., Costa T.G., Szpoganicz B., Fávere V. T., "Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent". *J. Hazard. Mater.* Vol. 183, pp. 233-241, 2010;
37. Laus R., Tadeu de Fávere V., "Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate". *Bioresource Technol.* Vol. 102, pp. 8769-8776, 2011;
38. Ali H. "Biodegradation of Synthetic Dye - A Review". *Water Air Soil Pollut.* Vol. 213, pp. 251-273, 2010;
39. Kaushik, P., Malik, A. "Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential - Review article". *Environ. Int.* Vol. 35, pp. 127-141, 2009;
40. Bayramoğlu G., Arica M.Y. "Biosorption of benzidine based textile dyes "direct Blue 1 and Direct Red 128" using nativa and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*". *J. Haz. Mat.* Vol. 143, pp. 135-143, 2007;
41. Shi B., Li G., Wang D., Feng C. "Tang, H. "Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species". *J. Haz. Mat.* Vol. 143, pp. 567-574, 2007;
42. El Nemr A., Abdelwahab O., El-Sikaily A., Khaled A. "Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon". *J. Haz. Mat.* Vol. 161(1), pp. 102-110, 2008;
43. Gupta V.K., Suhas "Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review". *J. Environ. Manag.* Vol. 90, pp. 2313-2342, 2009;
44. Namasivayam C., Sumithra S. "Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste". *J. Env. Manag.* Vol.74, pp. 207-215, 2005;
45. Gianfreda L., Rao M.A. "Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soil: a review". *Enzyme Microb. Tech.* Vol. 35, pp. 339-354, 2004;
46. Alhamed Y. A. "Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones". *J. Haz. Mat.* Vol. 170, pp. 763-770, 2009;
47. Sobiesiak M., Podkoscielna B. "Preparation and characterization of porous DVB copolymers and their applicability for adsorption (solid-phase extraction) of phenol compounds". *App. Surf. Sci.* Vol. 257, pp. 1222-1227, 2010;
48. Canadian Environmental Protection Act, Priority Substances List Assessment Report: Phenol, 1999, <http://www.ec.gc.ca>;
49. Stellman J.M. "Encyclopaedia of Occupational Health and Safety 4th.ed. International Labour Organization, 1998;
50. Tai Y., Wang L., Gao J., Amer W. A, Ding W., Yu H. "Synthesis of Fe₃O₄ poly(methylmethacrylate-co-divinylbenzene) magnetic porous microspheres and their application in the separation of phenol from aqueous solutions". *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 360, pp. 731-738, 2011;
51. Saxena S., D'Souza S.F. "Heavy Metal Pollution Abatement Using Rock Phosphate Mineral"., *BARK Newsletter*, Vol. 261, pp. 94-99, 2005;
52. Murphy B., Hathaway B. "The stereochemistry of the copper(II) ion in the solidstate-some recent perspectives linking the Jahn-Teller effect, vibronic

- coupling, structure correlation analysis, structural pathways and comparative X-ray crystallography". *Coord. Chem. Rev.* Vol. 243, pp. 237–262, 2003.
53. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. "Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature". *Bioresour. Technol.* Vol. 101, pp. 5043-5053, 2010.
 54. Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.H., Babel S. "Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals". *Sci. Total Environ.* Vol. 366, pp. 409-426, 2006.
 55. Barakat M.A. "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater". *Arab. J. Chem.* Vol. 4, pp. 361–377, 2011;
 56. Malamis S., Katsou E. "A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms". *J. Hazard. Mater.* Vol. 252-253, pp. 428-461, 2013;
 57. Robescu D., Lanyi S., Robescu D. "Tehnologii, instalatii si echipamente pentru epurarea apei". Ed. Tehnica, Bucuresti, 2000;
 58. Robescu L. D., Stroe F., Presura A., Robescu D. N. "Tehnici de epurare a apelor uzate". Ed. Tehnica, 2011.
 59. Akar T., Ozcan A.S., Tunali S., Ozcan A. "Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters". *Bioresource Technol.* Vol. 99, pp. 3057–3065, 2008;
 60. Deniz F., Saygideger S.D. "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by *Paulownia tomentosa* Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent". *Bioresource Technol.* Vol. 101, pp. 5137–5143, 2010.
 61. Chen M.L. "Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse". *Water Res.* Vol. 31, pp. 868-876, 1997.
 62. Soto M. L., Moure A., Domínguez H., Parajó J. C. "Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review". *J. Food Eng.* Vol. 105, pp. 1–27, 2011;
 63. Beker U., Ganbold B., Dertli H., Gülbayir D. D. "Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH". *Energ. Convers. Manage.* Vol. 51, pp. 235–240, 2010;
 64. Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review". *Sc. Total Environ.* Vol. 409, pp. 4141–4166, 2011;
 65. Al-Rifai J. H., Khabbaz H., Schäfer A. I. "Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems". *Sep. Purif. Technol.* Vol. 77, pp. 60–67, 2011;
 66. Park W., Jang E., Lee M.-J., Yu S., Kim T.-H. "Combination of ion exchange system and biological reactors for simultaneous removal of ammonia and organics". *J. Environ. Manag.* Vol. 92, pp. 1148-1153, 2011;
 67. Jara C. C., Fino D., Saracco G., Specchia V. "Three-compartment electro-oxidation reactor for bio-refractory organics degradation". *Chem. Eng. Sci.* Vol. 62, pp. 5644 – 5647, 2007;
 68. Panizza M., Kapalka A., Comninellis C. "Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis". *Electrochim. Acta* Vol. 53, pp. 2289–2295, 2008;
 69. Kumakiri I., Hokstad J., Peters T.A., Melbye A.G., Ræder H. "Oxidation of aromatic components in water and seawater by a catalytic membrane process". *J. Petrol. Sci. Eng.* Vol. 79, pp. 37–44, 2011;

70. Yan J., Nanqi R., Xun C., Di W., Liyan Q., Sen L. "Biodegradation of phenol and 4-chlorophenol by the mutant strain CTM 2^{*}". *Chin. J. Chem. Eng.* Vol. 16(5), pp. 796–800, 2008;
71. Fan J., Fan Y., Pei Y., Wu K., Wang J., Fan M. "Solvent extraction of selected endocrine-disrupting phenols using ionic liquids". *Sep. Purif. Technol.* Vol. 61, pp. 324–331, 2008;
72. Huang J., Yang L., Wu X., Xu M., Liu Y.-N., Deng S. "Phenol adsorption on α,α' -dichloro-p-xylene (DCX) and 4,4' bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl (BCMBP) modified XAD-4 resins from aqueous solutions". *Chem. Eng.J.* Vol. 222, pp. 1–8, 2013;
73. Lin S.-H., Juang R.-S. "Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review" *J. Environ. Manag.* Vol. 90, pp. 1336–1349, 2009;
74. Xu P., Zeng G. M., Huang D. L., Feng C. L., Hu S., Zhao M. H., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G. X., Liu Z. F. "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review". *Sci. Total Environ.* Vol. 424, pp. 1–10, 2012;
75. El-Safty S. A., Shahata A., Ismaela M. "Mesoporous aluminosilica monoliths for the adsorptive removal of small organic pollutants". *J. Hazard. Mater.* Vol. 201–202, pp. 23– 32, 2012;
76. Baysal A., Ozbek N., Akman S. "Determination of Trace Metals in Waste Water and Their Removal Processes". *InTech* 2013;
77. Yadla S. V., Sridevi V., Lakshmi M.V.V.C. "A Review on Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution". *J. Chem., Biol. Phys. Sci.* Vol.2. No.3, pp. 1585–1593, 2012;
78. Tseng T., Wu K., Wu F., Juang R. "Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons". *J.Env. Manag.* Vol. 91, pp. 2208–2214, 2010;
79. Fu Y., Viraraghavan T. "Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*". *Adv. Env. Res.* Vol. 7, pp.239–247, 2002;
80. Asgher M., Bhatti H.N. "Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass". *Eco. Eng.* Vol. 36, pp. 1660–1665, 2010;
81. Barka N., Abdennouri M., EL Makhfouk M. "Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics". *J. Taiwan Inst. Chem. E.* Vol. 42, pp. 320–326, 2011;
82. Patel R., Suresh S. "Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*". *Bioresource Technol.* Vol. 99, pp.51–58, 2008;
83. Caner N., Kiran I., Ilhan S., Iscen C.F. "Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge". *J. Hazard. Mater.* Vol. 165, pp. 279–284, 2009;
84. Sun X.F., Wang S.G., Cheng W., Fan M., Tian B.H., Gao B.Y., Li X.M. "Enhancement of acidic dye biosorption capacity on poly(ethylenimine) grafted anaerobic granular sludge". *J. Hazard. Mater.* Vol. 189, pp. 27–33, 2011;
85. Froehner S., Martins R.F., Furukawa W., Errera M.R. "Water remediation by adsorption of phenol onto hydrophobic modified clay". *Water Air Soil Poll.* Vol. 199, pp. 107–113, 2009;
86. Caner N., Kiran I., Ilhan S., Iscen C.F. "Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge". *J. Hazard. Mater.* Vol. 165, pp. 279–284, 2009;

87. Chen C.Y., Chang J.C., Chen A.H., "Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles". *J. Hazard. Mater.* Vol. 185, pp. 430-441, 2011;
88. Damjanovic L., Rakic V., Rac V., Stosic D., Auroux A. "The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents". *J. Hazard. Mater.* Vol. 184, pp. 477-484, 2010;
89. Qui Y., Ling F. "Role of surface functionality in the adsorption of anionic dyes on modified polymeric sorbents". *Chemosphere.* Vol. 64 pp. 963-971, 2006;
90. Peng L. "Polymer modified clay minerals: A review". *Applied Clay Sci.*, Vol. 38, pp. 64-76, 2007;
91. Aksu Z., Isoglu I.A. "Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper (II) ions: Equilibrium modeling". *Chem. Eng. J.* Vol.127, pp. 177-188, 2007;
92. Akar T., Tosun I., Kaynak Z, Ozkara E., Yeni O., Sahin E.N., Akar S.T. "An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace". *J. Hazard. Mater.* Vol. 166, pp. 1217-1225, 2009;
93. Chowdhury S., Chakraborty S., Saha P. "Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by Ananas comosus (pineapple) leaf powder". *Colloid. Surface. B.* Vol.84, pp.520-527, 2011;
94. Fiorentin L.D., Trigueros D.E.G., Modenes A.N., Espinoza-Quinones F.R., Pereira N.C., Barros S.T.D., Santos O.A.A. "Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling". *Chem. Eng. J.* Vol. 163, pp. 68-77, 2010;
95. Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., Addoun F., Trouvé G. "Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies". *Desalination.* Vol. 271, pp. 80-87, 2011;
96. Han R., Wang Y., Yu W., Zou W., Shi J., Liu H. "Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column". *J. Hazard. Mater.* Vol. 141, pp. 713-718, 2007;
97. Akar S.T., Özcan A.S., Akar T., Özcan A., Kaynak Z. "Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste". *Desalination.* Vol. 249, pp. 757-761, 2009;
98. Gong R., Zhang X., Liu H., Sun Y., Liu B. "Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel". *Bioresource Technol.* Vol. 98, pp. 1319-1323, 2007;
99. Kumar R., Ahmad R. "Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW)". *Desalination.* Vol. 265, pp. 112-118, 2011;
100. Aksu Z., Tezer S. "Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*". *Proc. Bioch.* Vol.40, pp.1347-1361, 2005;
101. Doğar C., Gürses A., Açıkyıldız M., Özkanc E. "Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix sp.*". *Colloid. Surface. B.* Vol. 76, pp. 279-285, 2010;
102. Kumar K.V., Ramamurthi V, Sivanesan S. "Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora sp.*, a fresh water algae - Short communication". *Dyes Pigments.* Vol. 69, pp. 102-107, 2006;
103. Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M. "Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*". *J. Hazard. Mater.* Vol. B125, pp. 121-129, 2005;

104. Padmesh T.V.N., Vijayaraghavan K., Sekaran G., Velan M. "Application of Azolla rongpong on biosorption of acid red 88, acid green 3, acid orange 7 and acid blue 15 from synthetic solutions". Chem. Eng. J. Vol. 122, pp. 55–63, 2006;
105. Mohan S.V., Ramanaiah S.V., Sarma P.N. "Biosorption of direct azo dye from aqueous phase onto Spirogyra sp. IO2: Evaluation of kinetics and mechanistic aspects". Biochem. Eng. J. Vol. 38, pp. 61–69, 2008;
106. Ncibi M.C., Mahjoub B., Seffen M. " Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by Posidonia oceanica (L.) fibres". J. Hazard. Mater. Vol. B139, pp. 280–285, 2007;
107. Ncibi M.C., Mahjoub B., Ben Hamissa A.M., Ben Mansour R., Seffen M. "Biosorption of textile metal-complexed dye from aqueous medium using Posidonia oceanica (L.) leaf sheaths: Mathematical modeling". Desalination. Vol. 243, pp. 109–121, 2009;
108. Vijayaraghavan K., Yun Y-S. "Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed Laminaria sp.". Dyes Pigments. Vol. 76, pp. 726-732, 2008;
109. Özer A., Akkaya G., Turabik M. "The removal of Acid Red 274 from wastewater: Combined biosorption and biocoagulation with Spirogyra rhizopus". Dyes Pigments. Vol. 71, pp. 83-89, 2006;
110. Yeddou-Mezenner N. "Kinetics and mechanism of dye biosorption onto an untreated antibiotic waste". Desalination. Vol. 262, pp. 251–259, 2009;
111. Bayramoğlu G, Çelik G, Arica M.Y. "Biosorption of Reactive Blue 4 dye by native and treated fungus Phanerocheate chrysosporium: Batch and continuous flow system studies". J. Hazard. Mater. Vol. B 137, pp. 1689–1697, 2006;
112. Anjaneya O., Santoshkumar M., Nayak Anand S., Karegoudar T.B. "Biosorption of acid violet dye from aqueous solutions using native biomass of a new isolate of Penicillium sp.". Int. Biodeter. Biodegr. Vol. 63, pp. 782–787, 2009;
113. Prigione V., Varese G.C., Casieri L., Marchisio V.F. "Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses". Bioresource Technol. Vol. 99, pp. 3559–3567, 2008;
114. Çolak F., Atar N., Olgun A. "Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by Paenibacillus macerans: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies". Chem. Eng. J. Vol. 150, pp. 122–130, 2009;
115. Vijayaraghavan K., Yun Y-S. "Bacterial biosorbents and biosorption - Research review paper". Biotechnol. Adv. Vol. 26, pp. 266–291, 2008;
116. Pratibha R., Malar P., Rajapriya T., Balapoornima S., Ponnusami V. "Statistical and equilibrium studies on enhancing biosorption capacity of Saccharomyces cerevisiae through acid treatment". Desalination. Vol. 264, pp. 102–107, 2010;
117. Farah J.Y., El-Gendy N.S., Farahat L.A. "Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast". J. Hazard. Mater. Vol. 148, pp. 402–408, 2007;
118. Sun H., Cao L., Lu L. " Essential factors for sustainable environmental: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants". Nano Res. Vol. 4(6), pp. 550–562, 2011;
119. Angelakis A. N., Mays L. W., Koutsoyiannis D., Mamassis N. "Evolution of Water Supply Through the Millennia". IWA Publishing. London UK, 2012.

120. Cherifi H., Hanini S., Bentahar. F. "Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent". *Desalination* Vol. 244, pp. 177–187, 2009;
121. Li J.-M., Meng X.-G., Hu C.-W., Du J. "Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan". *Bioresource Technol.* Vol. 100, pp. 1168–1173, 2009;
122. Hameed B.H., Rahman A.A. "Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material". *J. Hazard. Mater.* Vol 160, pp. 576–581, 2008;
123. Jain S. Jayaram R. V. "Adsorption of Phenol and Substituted Chlorophenols from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Jackfruit (*artocarpus heterophyllus*) Peel-Kinetics and Equilibrium Studies". *Separ. Sci. Technol.* Vol. 42, pp. 2019–2032, 2007;
124. Girods P., Dufour A., Fierro V., Rogaume Y., Rogaume C., Zoulalian A., Celzard A. "Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities". *J. Hazard. Mater.* Vol. 166, pp. 491–501, 2009;
125. Mourao P.A.M., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L. "Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork". *Carbon* Vol 44, pp. 2422–2429, 2006;
126. Wu F.-C., Wu P.-H., Tseng R.-L., Juang R.-S., Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-Pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol". *J. Environ. Manag.* Vol. 92, pp. 708–713, 2011;
127. Lua A. C., Jia Q. "Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons". *Adsorption* Vol. 13, pp. 129–137, 2007;
128. Arana J. M. R. R., Mazzoco R. R. "Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone cherries prepared by chemical activation". *J. Hazard. Mater.* Vol. 180, pp. 656–661, 2010;
129. Din A. T. M., Hameed B.H., Ahmad A. L. "Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell". *J. Hazard. Mater.* Vol. 161, pp. 1522–1529, 2009;
130. Bhatnagar A., minocha A.K. "Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water-A review". *Indian J. Chem. Techn.* Vol. 13, pp. 203–217, 2006;
131. Moreno-Castilla C. "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials". *Carbon* Vol. 42, pp. 83–94, 2004;
132. Sun Z., Wang L., Liu P., Wang S., Sun B., Jiang D., Xiao F.-S. "Magnetically motive porous sphere composite and its excellent properties for the removal of pollutants in water by adsorption and desorption cycles". *Adv. Mater.* Vol.18, pp. 1968–1971, 2006;
133. Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M. "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review." *Chemosphere* Vol. 58, pp. 1049–1070, 2005;
134. Zhang W., Xu Z., Pan B., Zhang Q., Du W., Zhang Q., Zheng K., Zhang Q., Chen J. „Adsorption enhancement of laterally interacting phenol/anilinemixtures onto nonpolar adsorbents". *Chemosphere* Vol. 66, pp. 2044–2049, 2007;
135. Zhang W.M., Zhang Q.J., Pan B.C., Lv L., Pan B.J., Xu Z.W., Zhang Q.X., Zhao X.S., Du W., Zhang Q.R. "Modeling synergistic adsorption of phenol/aniline mixtures in the aqueous phase onto porous polymer adsorbents". *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 306, pp. 216–221, 2007;

136. Li H., Xu M., Shi Z., He B. „Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution”. *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 271, pp. 47–54, 2004;
137. Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J. L. „Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins”. *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 338, pp. 402–409, 2009;
138. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. “Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments.” *J. Hazard. Mater.* Vol. 160, pp. 265–288, 2008;
139. Zhang X., Li A., Jiang Z., Zhang Q. „Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: effect of adsorbate size and pore size distribution”. *J. Hazard. Mater.* Vol. 137, pp. 1115–1122, 2006.
140. Li A., Zhang Q., Zhang G., Chen J., Fei Z., Liu F. “Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent”. *Chemosphere* Vol. 47, pp. 981–989, 2002;
141. Otero M., Zabkova M., Rodrigues A.E. „Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins”. *Sep. Purif. Technol.* Vol. 45, pp. 86–95, 2005;
142. Pan B., Pan B., Zhang W., Zhang Q., Zhang Q., Zheng S. “Adsorptive removal of phenol from aqueous phase by using a porous acrylic ester polymer”. *J. Hazard. Mater.* Vol.157, pp. 293–299, 2008.
143. Ho S., Andrew Y., Daugulis J., Lee S.H. “Bioremediation of phenol-contaminated water and soil using magnetic polymer beads” *Proc. Biochem.* Vol. 45, pp. 1582–1586, 2010.
144. Xu M.-C., Zhou Y., Huang J.-H. „Adsorption behaviors of three polymeric adsorbents with amide groups for phenol in aqueous solution”. *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 327, pp. 9–14, 2008;
145. Cai J., Li A., Shi H., Fei Z., Long C., Zhang Q. „Adsorption characteristics of aniline and 4-methylaniline onto bifunctional polymeric adsorbent modified by sulfonic groups”. *J. Hazard. Mater.* Vol. B124, pp. 173–180, 2005;
146. Cai J., Li A., Shi H., Fei Z., Long C., Zhang Q. „Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of aniline compounds from aqueous phase onto bifunctional polymeric adsorbent with sulfonic groups”. *Chemosphere* Vol. 61, pp. 502–509, 2005;
147. Zhao D., Zhao L., Zhu C.-S., Shen X., Zhang X., Sha B. „Comparative study of polymer containing -cyclodextrin and -COOH for adsorption toward aniline, 1-naphthylamine and methylene blue”. *J. Hazard. Mater.* Vol. 171, pp. 241–246, 2009;
148. Jeonga J.R., Shin S.C., Lee S.J., Kim J.D. “Magnetic properties of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by coprecipitation technique”. *J. Magn. Mater.* Vol. 286, pp. 5–9, 2005;
149. Khomane R.B., Agrawal A., Kulkarni B.D. „Synthesis and characterization of lithium aluminate nanoparticles”. *Mater. Lett.* Vol. 61, pp. 4540–4544, 2007;
150. Dumitrache F., Morjan I., Alexandrescu R., Ciupina V., Prodan G., Voicu I., Fleaca C., Albu L., Savoiu M., Sandu I., Popovici E., Soare I. „Iron-iron oxide core-shell nanoparticles synthesized by laser pyrolysis followed by superficial oxidation”. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 247, pp. 25–31, 2005;
151. Cheng P., Li W., Liu H., Gu M., Shangguah W.. „Influence of zinc ferrite doping on the optical properties and phase transformation of titania powders prepared by sol-gel method”. *Mater. Sci. Eng.* Vol. 386(A), pp. 43–47, 2004;

152. Cannas C., Concas G., Gatteschi D., Musinu A., Piccaluga G., Sangregorio C. „How to tailor maghemite particle size in γ -Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites”. *J. Mater. Chem.* Vol. 12, pp. 3141–3146, 2002;
153. Cannas C., Concas G., Gatteschi D., Musinu A., Piccaluga G., Sangregorio C. „How to tailor maghemite particle size in γ -Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites”. *J. Mater. Chem.* Vol. 12, pp. 3141–3146, 2002;
154. Kwon S.W., Park S.B. „Effect of precursors on the morphology of lithium aluminate prepared by hydrothermal treatment”. *J. Mater. Sci.* Vol. 35, pp. 1973–1978, 2000;
155. Asuha S., Suyala B., Siqintana X., Zhao S. „Direct synthesis of Fe₃O₄ nanopowder by thermal decomposition of Fe-urea complex and its properties”. *J. Alloy Compd.* Vol. 509, pp. 2870–2873, 2011;
156. Liu X, Guo Y, Wang Y, Liu X, Guo Y, Wang Y, Ren J, Wang Y, Guo Y, Guo Y, Lu G, Wang Y, Zhang Z. „Direct synthesis of mesoporous Fe₃O₄ through citric acid-assisted solid thermal decomposition”. *J. Mater. Sci.* Vol 45, pp. 906–910, 2010.
157. Moore J.J., Feng H.J. “Combustion synthesis of advanced materials. Part I. Reaction parameters”. *Prog. Mater. Sci.* Vol. 39, pp. 243–273, 1995;
158. Ekambarama S., Patil K.C., Maaza M. “Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach”. *J. Alloy Compd.* Vol. 393, pp. 81–92, 2005;
159. Ianos R., Lazau I., Pacurariu C. “The influence of combustion synthesis conditions on the α -Al₂O₃ powder preparation”. *J. Mater. Sci.* Vol. 44, pp. 1016–1023, 2009;
160. Hu P., Zhang S., Wang H., Pan D., Tian J., Tang Z., Volinsky A.A. “Heat treatment effects on Fe₃O₄ nanoparticles structure and magnetic properties prepared by carbothermal reduction”. *J. Alloy Compd.* Vol. 509, pp. 2316–2319, 2011;
161. Mukasyan A.S., Dinka P. “Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials”. *Int. J. Self Propagating High Temp. Synth.* Vol. 16(1), pp. 23–35, 2007;
162. Deshpande K., Nersesyan M., Mukasyan A., Varma A. “Novel ferrimagnetic iron oxide nanopowders”. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 44(16), pp. 6196–6199, 2005;
163. Ianos R., Taculescu A., Pacurariu C., Lazau I. “Solution combustion synthesis and characterization of magnetite, Fe₃O₄, nanopowders”. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 95(7), pp. 2236–2240, 2012;
164. Teja A.S., Koh P.Y. „Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles”. *Prog. Cryst. Character. Mater.* Vol. 55, pp. 22–45, 2009;
165. Wang X. „Preparation of magnetic hydroxyapatite and their use as recyclable adsorbent for phenol in wastewater”. *Clean Soil Air Water.* Vol. 39(1), pp.13–20, 2011;
166. Zhang S.X., Niu H. Y., Hu Z.J., Cai Y. Q., Shi Y. L. „Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples”. *J. Chromatogr A* Vol. 1217(29), pp. 4757–4764, 2010;
167. Dias A.M.G.C., Hussain A., Marcos A. S., Roque A. C. A. “A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides”. *Biotechnol. Adv.* Vol. 29(1), pp. 142–155, 2011;

168. Tang S.C.N., Lo I.M.C. "Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications". *Water Res.* Vol. 47, pp. 2613–2632, 2013;
169. Cundy A.B., Hopkinson L., Whitby R.L.D. „Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review". *Sci. Total Environ.* Vol. 400, pp. 42–51, 2008;
170. Ambashta R.D., Sillanpää M. „Water purification using magnetic assistance: A review". *J. Hazard. Mater.* Vol. 180, pp. 38–49, 2010;
171. Gong J.L., Wang B., Zeng G.M., Yang C.P., Niu C.G., Niu Q.Y. et al. „Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent". *J. Hazard. Mater.* Vol. 164, pp. 1517–1522, 2009;
172. Ai L., Zhang C., Liao F., Wang Y., Li M., Meng L., Jiang J. „Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis". *J. Hazard. Mater.* Vol. 198, pp. 282–290, 2011;
173. Fan L., Luo C., Li X., Lu F., Qiu H., Sun M. „Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue". *J. Hazard. Mater.* Vol. 215–216, pp. 272–279, 2012;
174. Păcurariu C. "Suprafețe și interfețe la nanomateriale". Editura Politehnica, Timișoara, 2011.
175. Masschelein W. J. "Unit Processes in Drinking Water Treatment". *Environmental Science & Pollution* Vol. 3, Ed. Taylor & Francis, 1992;
176. Macoveanu M., Teodosiu C., Duca G. "Epurarea avansată a apelor uzate conținând compuși organici nebiodegradabili". Ed. „Gheorghe Asachi", Iași : 1997
177. Czepirski L., Balys M. R., Komorowska-Czepirska E. "Some generalization of Langmuir adsorption isotherm". *Internet J. Chem.* Vol. 3 (14), 2000.
178. Al-Muhtaseb A.H., Ibrahim K.A., Albadarin A.B., Ali-khashman O., Walkerb G.M., Ahmad M.N.M. "Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly(methyl methacrylate) (PMMA)". *Chem. Eng. J.* Vol.168, pp. 691–699, 2011;
179. Liu Q.-S., Zheng T., Wang P., Jiang J.-P., Li N. "Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers". *Chem. Eng. J.* Vol. 157, pp. 348–356, 2010;
180. Kaili L., Jiayong P., Yiwei C., Rongming C., Xuecheng X. "Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders". *J. Hazard. Mater.* Vol. 161, pp. 231–240, 2009;
181. Huang J., Jin X., Deng S. „Phenol adsorption on N-methylacetamide-modified hypercrosslinked resin from aqueous solutions". *Chem. Eng. J.* Vol. 192, pp. 192–200, 2012;
182. Hamdaouia O., Naffrechoux E. "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters". *J. Hazard. Mater.* Vol.147, pp. 381–394, 2007;
183. Huang J., Zhou Y., Huang K., Liu S., Luo Q., Xu M. „Adsorption behavior, thermodynamics, and mechanism of phenol on polymeric adsorbents with amide group in cyclohexane". *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 316, pp. 10–18, 2007;
184. Arivoli S., Thenkuzhali M. „Kinetic, mechanistic, thermodynamic and equilibrium studies on the adsorption of Rhodamine B by Acid Activated Low Cost Carbon". *E-J. Chem.*, Vol. 5(2), pp. 187–200, 2008;

185. Fuqiang An, Baojiao Gao*, Xiaoqin Feng „Adsorption mechanism and property of novel composite material PMAA/SiO₂ towards phenol”. Chem. Eng. J. Vol. 153, pp. 108–113, 2009;
186. Kennedy L. J., Vijaya J. J., Kayalvizhi K., Sekaran G. „Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process”. Chem. Eng. J. Vol. 132 pp. 279–287, 2007;
187. Gayatri S. L., Md. Ahmaruzzaman “Adsorption technique for the removal of phenolic compounds from wastewater using low-cost natural adsorbents”. Assam University Journal of Science & Technology : Physical Sciences and Technology Vol. 5, 156-166, 2010;
188. R. Sips, Combined form of Langmuir and Freundlich equations, J. Chem. Phys. 16 (1948) 490–496.
189. Hamdaouia O., Naffrechoux E. “Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters”. J. Hazard. Mater. Vol.147, pp. 401–411, 2007;
190. Subramanyam B., Das A.” Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses”. Desalination Vol. 249, pp. 914–921, 2009;
191. Hartono S.B., Ismadji S., Sudaryanto Y., Irawaty W. “Utilization of teak sawdust from the timber industry as a precursor of activated carbon for the removal of dyes from synthetic effluents”. J. Ind. Eng. Chem. Vol. 11, pp. 864–869, 2005;
192. Kumar K. V., Porkodi K. “Relation between some two- and three parameter isotherm models for the sorption of Methylene blue onto lemon peel”. J. Hazard. Mater. Vol.138, pp. 633–635, 2006.
193. Pavan F.A., Diaz S.L.P., Lima E.C., Benvenuto E.V.” Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel”. Dyes Pigments. Vol. 76, pp. 64–69, 2008;
194. Tseng R.-L., Wu K.-T., Wu F.-C., Juang R.-S. “ Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons”. J. Environ. Manag. Vol. 91, pp. 2208–2214, 2010;
195. Lagergren S., “Zur Theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe”. K. Sven. Vetenskapsakad. Vol. 24, pp. 1–39, 1898;
196. Huang J.”Adsorption properties of a microporous and mesoporous hyper-crosslinked polymeric adsorbent functionalized with phenoxy groups for phenol in aqueous solution”. J. Colloid Interf. Sci. Vol. 339, pp. 296–301, 2009;
197. Li N., Mei Z., Wei X. “Study on sorption of chlorophenols from aqueous solutions by an insoluble copolymer containing b-cyclodextrin and polyamidoamine units”. Chem. Eng. J. Vol. 192, pp. 138–145, 2012;
198. Xu M.-C., Zhoua Y., Huang J.-H, “Adsorption behaviors of three polymeric adsorbents with amide groups for phenol in aqueous solution”. J. Colloid Interf. Sci. Vol. 327, pp. 9–14, 2008;
199. Honga S., Wen C., He J.”Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite”. J. Hazard. Mater. Vol 167, pp. 630–633, 2009;
200. An F., Gao B., Feng X. “Adsorption and recognizing ability of molecular imprinted polymer MIP-PEI/SiO₂ towards phenol”. J. Hazard. Mater. Vol 157, pp. 286–292, 2008;

201. Zhang W., Du Q., Pan B., Lv L., Hong C., Jiang Z., Kong D. "Adsorption equilibrium and heat of phenol onto aminated polymeric resins from aqueous solution". *Colloid Surface A*, Vol. 346, pp. 34–38, 2009;
202. Popa A., Ilia G., Davidescu C.-M., Iliescu S., Plesu N., Pascariu A., Zhang Z. "Wittig–Horner reactions on styrene–divinylbenzene supports with benzaldehyde side-groups". *Polym. Bull.* Vol 57(2), pp. 189–197, 2006;
203. Popa A., Muntean S.G., Paska O.M., Iliescu S., Ilia G., Zhang Z. "Resins containing α -hydroxyphosphonic acid groups used for adsorption of dyes from wastewater". *Polym. Bull.* Vol. 66, pp. 419–432, 2011;
204. Nakanishi K., Solomon P.H. "Infrared Absorption Spectroscopy. Second ed.", Holden-Day, Inc., 1977.
205. **Mihoc G.**, Popa A., Păcurariu C. „Adsorption study of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on styrene-divinylbenzene copolymer functionalized with phosphinates groups". Timișoara's Academic Days XIIth, Timișoara, Romania, 2011.
206. **Mihoc G.** "The removal of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions using polymeric adsorbents", Workshop nr.1 „Interdisciplinaritatea si managementul cercetarii", Timisoara, România, 2011.
207. Pacurariu C., **Mihoc G.**, Popa A., Muntean S. G. and Ianos R., "Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials", *Chem. Eng. J.*, Vol. 222, pp. 218–227, 2013.
208. Deepatana A., Valix M. "Recovery of nickel and cobalt from organic acid complexes: adsorption mechanisms of metal–organic complexes onto aminophosphonate chelating resin". *J. Hazard. Mater. B* Vol. 137, pp. 925–933, 2006;
209. Deepatana A., Valix M. „Steric hindrance effect on adsorption of metal–organic complexes onto aminophosphonate chelating resin". *Desalination*. Vol. 218, pp. 297–303, 2008;
210. **Mihoc G.**, Ianos R., Pacurariu C., Lazau I. „Combustion synthesis of some iron oxides used as adsorbents for phenol and pchlorophenol removal from wastewater". *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 112(1), pp. 391–397, 2013.
211. Dong Q., Kumada N., Yonesaki Y., Takei T., Kinomura N., Wang D. "Template-free hydrothermal synthesis of hollow hematite microspheres". *J. Mater. Sci.* Vol. 45, pp. 5685–5691, 2010;
212. Liese H.C. „Mineralogical notes. An infrared absorption analysis of magnetite". *Am. Mineral.* Vol. 52, pp. 1198–1205, 1967;
213. Kim K.D., Kim S.S., Choa Y.H., Kim H.T. „Formation and surface modification of Fe_3O_4 nanoparticles by co-precipitation and sol– gel method". *J. Ind. Eng. Chem.* Vol. 13, pp. 1137–1141, 2007;
214. **Mihoc G.** „Synthesis and characterization of some iron oxides and polymeric materials used as adsorbents for organic material removal from wastewater", Workshop nr.3 „Interdisciplinaritatea si managementul cercetarii", Pitesti, România, 2013.
215. **Mihoc G.**, Ianoș R. and Păcurariu C., "Efficient Removal of Phenol and p-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Adsorption on Magnetic Nanopowder ", IWA Regional Conference on Waste and Wastewater Management, Science and Technology, Lemessos, Cyprus, 2013.
216. Gong J., Wang X., Shao X., Yuan S., Yang, C., Hu X. "Adsorption of heavy metal ions by hierarchically structured magnetite-carbonaceous spheres". *Talanta* Vol. 101, pp. 45–52, 2012;

217. **Mihoc G.**, Ianoş R. and Păcurariu C. "Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions by magnetic nanopowder", *Water. Sci. Technol.*, Vol. 69.2, pp. 385-391, 2014.
218. Jung M.-W., Ahn K.-H., Lee Y., Kim K.-P., Rhee J.-S., Park J. T., Paeng K.-J. „Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)". *Microchem. J.* Vol. 70, pp. 123-131, 2001;
219. Qiu J., Li Q., Wang Z., Sun Y., Zhang H. "CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide". *Carbon* Vol. 44, pp. 2565-2568, 2006;
220. Xu B., Guo J., Wang X., Liu X., Ichinose H. „Synthesis of carbon nanocapsules containing Fe, Ni or Co by arc discharge in aqueous solution". *Carbon* Vol. 44, pp. 2631-2634, 2006;
221. Bystrzejewski M., Pyrzyńska K., Huczko A., Lange H. „Carbon-encapsulated magnetic nanoparticles as separable and mobile sorbents of heavy metal ions from aqueous solutions". *Carbon* Vol. 47, pp. 1189-1206, 2009;
222. Lu Y., Zhu Z., Liu Z. „Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene". *Carbon* Vol. 43, pp. 369-374, 2005;
223. Ai L., Zhang C., Chen Z. „Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite". *J. Hazard. Mater.* Vol. 192, pp. 1515-1524, 2011;
224. Bai S., Shen X., Zhong X., Liu Y., Zhu G., Xu X., Chen K. „One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal". *Carbon* Vol. 50, pp. 2337-2346, 2012;
225. Ianoş R., Păcurariu C., **Mihoc G.** „One-step combustion synthesis of magnetite/carbon nanocomposites used as efficient adsorbent materials". *Micropor. Mesopor. Mat.* (trimis spre publicare), 2013.
226. Theophanides T. "Infrared spectroscopy - Materials science, engineering and technology". Rijeka: In Tech. 2012;
227. Du N., Xu Y., Zhang H., Zhai C., Yang D. „Selective synthesis of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanowires via a single precursor: a general method for metal oxide nanowires". *Nanoscale Res. Lett.* Vol. 5, pp. 1295-1300, 2010;
228. **Mihoc G.** and Păcurariu C., "Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption on magnetic nanopowder covered with acrylic acid", *Proceed. of 19th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl. Szeged, Hungary, Vol 19*, pp. 301-304, 2013.
229. Huang J. "Adsorption properties of a microporous and mesoporous hypercrosslinked polymeric adsorbent functionalized with phenoxy groups for phenol in aqueous solution". *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 339, pp. 296-301, 2009;
230. Li N., Mei Z., Chen S.M. „Removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions by cyclodextrin polymer". *Fresenius Environ. Bull.* Vol. 18 (11a), pp. 2249-2253, 2009;
231. An F., Du R., Wang X., Wan M., Dai X., Gao J. „Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using salicylic acid type adsorbent". *J. Hazard. Mater.* Vol. 201-202, pp. 74-81, 2012;
232. Ku Y., Lee K.-C. "Removal of phenols from aqueous solution by XAD-4 resin". *J. Hazard. Mater.* Vol. 30 (1-3), pp. 59-68, 2000;
233. Bilgili M.S. „Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis". *J. Hazard. Mater. B, Vol. 137*, pp. 157-164, 2006;

LISTA CU LUCRĂRILE ȘTIINȚIFICE PUBLICATE

Articole publicate în reviste de specialitate

1. **Mihoc G.**, Ianos R., Pacurariu C. and Lazau I. "Combustion synthesis of some iron oxides used as adsorbents for phenol and pchlorophenol removal from wastewater", J. Therm. Anal. Calorim., Vol. 112(1), pp. 391-397, 2013, F.I. = 1,982.
2. Pacurariu C., **Mihoc G.**, Popa A., Muntean S. G. and Ianos R. "Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials", Chem. Eng. J., Vol. 222, pp. 218-227, 2013, F.I. = 3,473.
3. **Mihoc G.**, Ianoș R. and Păcurariu C. "Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions by magnetic nanopowder", Water. Sci. Technol., Vol. 69.2, pp. 385-391, 2014, F.I. = 1,12.
4. **Mihoc G.**, Popa A. and Păcurariu C., "Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on polymer adsorbent", Proceed. of 17th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl. Szeged, Hungary, Vol. 17, pp. 400-404, 2011.
5. **Mihoc G.** and Păcurariu C., "Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption on magnetic nanopowder covered with acrylic acid", Proceed. of 19th Intern. Symp. Anal. Environ. Probl. Szeged, Hungary, Vol 19, pp. 301-304, 2013.
6. Ianoș R., Păcurariu C., **Mihoc G.** „One-step combustion synthesis of magnetite/carbon nanocomposites used as efficient adsorbent materials". Micropor. Mesopor. Mat. (trimis spre publicare), 2013, F.I. =3,36.

Lucrări prezentate la manifestări științifice naționale și internaționale

1. **Mihoc G.**, Popa A. and Păcurariu C., "Adsorption study of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on styrene-divinylbenzene copolymer functionalized with phosphinates groups", Timișoara's Academic Days XIIth, Mai 2011 Timișoara, Romania.
2. **Mihoc G.**, "The removal of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions using polymeric adsorbents", „Interdisciplinaritatea și managementul cercetării" POSDRU/CPP107/DMI1.5/S/77265, Noiembrie 2011, Timisoara, România.
3. **Mihoc G.**, „Synthesis and characterization of some iron oxides and polymeric materials used as adsorbents for organic material removal from wastewater", „Interdisciplinaritatea și managementul cercetării" POSDRU/CPP107/DMI1.5/S/77265, Mai 2013, Pitesti, România.
4. **Mihoc G.**, R. Ianoș and C. Păcurariu, "Efficient Removal of Phenol and p-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Adsorption on Magnetic Nanopowder ", IWA Regional Conference on Waste and Wastewater Management, Science and Technology, June 2013, Lemessos, Cyprus.

LISTA CU ABREVIERI ȘI SIMBOLURI

PCP – para-clorfenol;
 C_o – concentrația initială a substanței adsorbite, mg L^{-1} ;
 C_t – concentrația substanței adsorbite la timpul t , mg L^{-1} ;
 C_e – concentrația substanței adsorbite la echilibru, mg L^{-1} ;
 m – masa de adsorbant utilizată, g ;
 V – volumul soluției;
 q_e – coeficientul de adsorbție la echilibru, mg g^{-1} ;
 q_m – coeficientul maxim de adsorbție, mg g^{-1} ;
 R^2 – coeficientul de corelare;
 R (%) – eficienței de îndepărtare;
 K_L – constanta Langmuire, L mg^{-1} ;
 K_F – constanta lui Freundlich, un indicator al capacității de adsorbție, $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$;
 n – o constantă, un indicator al intensității de adsorbție (adimensional);
 K_{RP} – constanta lui Redlich-Peterson, L g^{-1} ;
 α_{RP} – constantă, $(\text{L mg}^{-1})^\beta$;
 β – exponent ce variază între 0 și 1;
 q_{mLF} – coeficientul maxim de adsorbție Langmuir-Freundlich;
 K_{LF} – constanta de echilibru considerând suprafața heterogenă a adsorbantului solid;
 m_{LF} – este un parametru de heterogenitate ce ia valori cuprinse între 0 și 1;
 k_1 – constanta de pseudo-ordin unu, min^{-1} ;
 k_2 – constanta de pseudo-ordin doi, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$;
 $\Delta_{ads}G^o$ – energia liberă Gibbs;
 $\Delta_{ads}H^o$ – entalpia de adsorbție;
 $\Delta_{ads}S^o$ – entropiei de adsorbție;
PP1 – polimer funcționalizat cu aldehydă;
PP2 – copolimerul stiren-divinilbenzen clorometilat;
P1 – polimerului stiren divinilbenzen funcționalizat cu grupări amino-fosfinice;
P2 – polimerului stiren divinilbenzen funcționalizat cu grupări carboxilice;
GF – gradul de funcționalizarea;
 D_{XRD} – dimensiunea cristalitelor, nm ;
 D_{BET} – dimensiunea granulei, calculat prin metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller), nm ;
 S_{BET} – aria suprafeței BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$;
 M_s – magnetizație de saturație;
 M – magnetizație temporară;

LISTA CU TABELE

- Tabelul 3.1. Proprietățile caracteristice ale adsorbantilor XAD-4, P1 și P2
- Tabelul 3.2. Parametrii cinetici pentru modelul pseudo-ordinului doi, la diferite concentrații inițiale de fenol
- Tabelul 3.3. Parametrii cinetici pentru modelul pseudo-ordinului doi, la diferite concentrații inițiale de PCP
- Tabelul 3.4. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație pentru adsorbția fenol pe adsorbantii P1, P2 și XAD-4
- Tabelul 3.5. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație pentru adsorbția PCP pe adsorbantii P1, P2 și XAD-4
- Tabelul 3.6. Compararea cantității adsorbite și a timpului de echilibrul a mai multor adsorbantii pentru fenol
- Tabelul 3.7. Compararea cantității adsorbite și a timpului de echilibrul a mai multor adsorbantii pentru PCP
- Tabelul 4.1. Condiții de desfășurare a reacției de combustie și suprafața specifică a pudrelor obținute
- Tabelul 4.2. Caracteristicile pudrelor S1-S4, sintetizate prin metoda combustiei
- Tabelul 4.3. Proprietățile nanopudrei magnetice MNM
- Tabelul 4.4. Parametrii cinetici pentru modelul de pseudo-ordin unu la diferite concentrații inițiale de fenol și PCP și coeficienții de corelare (R^2) pentru pseudo-ordinul unu și pseudo-ordinul doi
- Tabelul 4.5. Parametrii și coeficienții de corelare a izotermelor de adsorbție a fenolului și a PCP pe adsorbantul MNM
- Tabelul 5.1. Compoziția nanocompozitelor magnetită/cărbune investigate
- Tabelul 5.2. Caracteristici ale nanocompozitelor magnetit/cărbune
- Tabelul 5.3. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație pentru adsorbția fenolului pe 2 g L^{-1} masă de nanocompozit magnetită/cărbune
- Tabelul 5.4. Parametrii izotermelor și coeficienții de corelație pentru adsorbția PCP pe 2 g L^{-1} masă de nanocompozit magnetită/cărbune
- Tabelul 6.1. Proprietăți caracteristice ale pudrei de magnetit neacoperită
- Tabelul 6.2. Parametrii cinetici și coeficienții de corelare pentru adsorbția ionilor Cu^{2+}
- Tabelul 6.3. Parametrii și coeficienții de corelare pentru izotermele Freundlich și Langmuir

LISTA CU FIGURI

- Schema 1. Procedeu de preparare a adsorbantului P1
- Schema 2. Procedeu de preparare a adsorbantului P2
- Fig. 3.1. Spectrul FTIR al adsorbantilor XAD-4, P1 și P2
- Fig. 3.2. Spectrul FTIR al polistirenului
- Fig. 3.3. Izotermele de adsorbție-desorbție ale N_2 în cazul polimerilor XAD- 4 (a), P1 (b) și P2 (c)
- Fig. 3.4. Distribuția dimensiunii porilor în polimerii XAD-4, P1 și P2

- Fig. 3.5. Curbele TG ale adsorbantilor XAD-4, P1 și P2
Fig. 3.6. Spectrul EDX al polimerului P1
Fig. 3.7. Efectul timpului de contact asupra adsorbției fenolului pe adsorbantul P1
Fig. 3.8. Efectul timpului de contact asupra adsorbției fenolului pe adsorbantul P2
Fig. 3.9. Efectul timpului de contact asupra adsorbției PCP pe adsorbantul P1
Fig. 3.10. Efectul timpului de contact asupra adsorbției PCP pe adsorbantul P2
Fig. 3.11. Dependența $\ln(q_e - q_t)$ ca funcție de timp pentru adsorbția PCP (la diferite concentrații inițiale) pe adsorbantul P1
Fig. 3.12. Reprezentarea grafică a dependențele t/q_t în funcție de timp, pentru adsorbția fenolului pe polimerul P1
Fig. 3.13. Reprezentarea grafică a dependențele t/q_t în funcție de timp, pentru adsorbția PCP pe polimerul P1
Fig. 3.14. Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție a fenolului pe adsorbantul P1 (a), P2 (b) și XAD-4 (c)
Fig. 3.15. Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție pentru PCP pe adsorbantul P1 (a), P2 (b) și XAD-4 (c)
Fig. 4.1. Curbele TG-DTA ale amestecului precursor al probei S3, înregistrate în atmosferă de aer și azot
Fig. 4.2. Curba TG-DTA a probei S2 înregistrată în atmosferă de aer
Fig. 4.3. Curba TG-DTA a probei S3 înregistrată în atmosferă de aer
Fig. 4.4. Curba TG-DTA a probei S4 înregistrată în atmosferă de aer
Fig. 4.5. Imagini fotografice ale probelor S1-S4
Fig. 4.6. Difractogramele XRD și mărimea cristalitelor pentru probele S1-S4.
Fig. 4.7. Spectrele FT-IR al probelor S1-S4
Fig. 4.8. Distribuția mărimii porilor adsorbantului MNM
Fig. 4.9. Izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 în cazul nanopudrei MNM.
Fig. 4.10. Spectrele FT-IR al probelor MNM și S9
Fig. 4.11. Imaginea fotografică înainte și după separarea adsorbantului S3 din soluția fenolică, cu ajutorul unui magnet
Fig. 4.12. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale de fenol asupra capacității de adsorbție a adsorbantilor S2 și S3
Fig. 4.13. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale de PCP asupra capacității de adsorbție a adsorbantilor S2 și S3
Fig. 4.14. Influența concentrației inițiale de fenol și respectiv PCP asupra cantității adsorbite la echilibru pe adsorbantul MNM
Fig. 4.15. Cantitatea de fenol adsorbită pe MNM în funcție de timpul de contact, pentru diferite concentrații inițiale
Fig. 4.16. Cantitatea de PCP adsorbită pe MNM în funcție de timpul de contact, pentru diferite concentrații inițiale
Fig. 4.17. Dependența $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ pentru adsorbția fenolului pe adsorbantul MNM la concentrațiile inițiale de 25 și 150 $mg L^{-1}$
Fig. 4.18. Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție ale fenolului pe adsorbantul MNM
Fig. 4.19. Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție ale PCP pe adsorbantul MNM
Fig. 5.1. Spectrele de difracție RX ale probelor
Fig. 5.2. Izotermele de adsorbție-desorbție a N_2 pentru nanocompozitele magnetită/cărbune preparate
Fig. 5.3. Curbele de histereză magnetică a nanocompozitelor magnetit/carbon
Fig. 5.4. Curbele TG-DTA ale probei 4
Fig. 5.5. Spectrele FT-IR ale probelor 2-7

- Fig. 5.6. Analiza SEM-EDX a probelor 2 și 6.
- Fig. 5.7. Eficiența îndepărtării fenolului pe probele 2-7 ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$)
- Fig. 5.8. Eficiența îndepărtării PCP pe probele 2-7 ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$)
- Fig. 5.9. Cantitatea adsorbită în funcție de timp pentru îndepărtarea fenolului și a PCP pe probele 2-6, ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $m = 1 \text{ g L}^{-1}$)
- Fig. 5.10. Reprezentarea grafică a izotermelor de adsorbție a fenolului și a PCP pe proba 6 ($m = 2 \text{ g L}^{-1}$)
- Fig. 6.1. Comportarea pudrei magnetice în procesul de adsorbție a ionilor Cu^{2+} din soluții apoase. a) soluția apoasă de Cu^{2+} cu concentrația inițială $\approx 500 \text{ mg L}^{-1}$, b) suspensia de Cu^{2+} și adsorbantul. c) soluția de Cu^{2+} și separarea adsorbantului din soluție cu magnetul după 7h. d) soluția după procesul de adsorbție
- Fig. 6.2. Izotermele de adsorbție-desorbție a N_2 în cazul pudrei de magnetită neacoperită
- Fig. 6.3. Distribuția dimensiunii porilor pentru pudra de magnetită neacoperită
- Fig. 6.4. Spectrul FT-IR al MnM-AA
- Fig. 6.5. Curba de magnetizație a pudrei MnM-AA la $25 \text{ }^\circ\text{C}$
- Fig. 6.6. Influența pH-ului asupra eficienței procesului de adsorbție ($C_0 = 37.5 \text{ mg L}^{-1}$)
- Fig. 6.7. Influența concentrației inițiale a soluției asupra cantității adsorbite ($\text{pH} = 6,1$)
- Fig. 6.8 Influența timpului de contact asupra procesului de adsorbție ($C_0 = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$)
- Fig. 6.9. Dependențele $t/q_t = f(t)$ pentru diferite concentrații inițiale de Cu^{2+} și $\text{pH} = 6,1$
- Fig. 6.10. Reprezentarea grafică a izotermei Freundlich
- Fig. 6.11. Spectrele FT-IR ale MnM-AA și MnM-AA+Cu
- Fig. 6.12. Ilustrarea schematică a interacțiunilor electrostatice între adsorbant și ionii de Cu^{2+}