

TEZĂ DE ABILITARE

**GENERAȚII NOI DE MATERIALE OBTINUTE CU
SCOPUL ELIMINĂRII IONILOR METALICI DIN APE**

Ș.I. Dr. Ing. Elvira-Mihaela CIOPEC

**Timișoara
2017**

CUPRINS

(a) REZUMAT	4
SUMMARY	7
(b) REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ȘI PROFESIONALE ȘI PLANURI DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A CARIEREI	10
(b-i) REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE, PROFESIONALE ȘI ACADEMICE	10
1. INTRODUCERE	10
2. CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA UNOR MATERIALE NOI CU APLICAȚII ÎN INGINERIA ȘI PROTECȚIA MEDIULUI.....	22
2.1. SURSE DE POLUARE A APELOR CU METALE GRELE ȘI EFECTE ASUPRA SĂNĂTĂȚII.....	23
2.2. TEHNOLOGII PRIVIND ELIMINAREA IONILOR METALICI DIN APE	25
2.3. OBTINEREA MATERIALELOR	27
2.4. CARACTERIZAREA MATERIALELOR.....	33
2.4.1.Caracterizarea materialelor obținute prin microscopie electronică de scanning (SEM)	33
2.4.2.Caracterizarea materialelor obținute prin dispersie de raze X (EDX).....	35
2.4.3.Caracterizarea materialelor obținute prin spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	38
2.4.4. Caracterizarea materialelor obținute prin analiză termică	40
2.5. TESTAREA CAPACITĂȚII DE ADSORBȚIE A MATERIALELOR OBTINUTE PRIN METODA SIR, UTILIZÂND CA SUPORT RĂȘINI DE TIP AMBERLITE XAD	44
2.6. APLICAȚII ALE MATERIALELOR OBTINUTE, CA MATERIALE CU PROPRIETĂȚI ADSORBANTE	46
2.6.1.Eliminarea ionilor metalici din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materialele obținute prin metoda SIR	

(Solvent Impregnated Resin).....	49
2.6.1.1. Eliminarea zincului și cadmiului din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materialul XAD7-DEHPA.....	49
2.6.1.2. Eliminarea cromului din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materialele de tip XAD7-DEHPA și XAD8-DEHPA	56
2.6.1.3. Eliminarea cuprului din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materiale de tip microcapsule de polisulfonă (PSf)-DEHPA	75
2.6.1.4. Eliminarea cesiului din soluții apoase, utilizând materiale de tip Amberjet UP1400 și Amberlite IR120-Na.....	78
2.6.2. Eliminarea ionilor metalici Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materialele obținute prin sinteză chimică.....	87
(b-ii) PROPUNERE DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI	
CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE.....	96
1. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere profesionale	96
2. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere științifice	98
3. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere academic	100
(b-iii) REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	101

(a) REZUMAT

Teza de abilitare cu titlul **“Generații noi de materiale obținute cu scopul eliminării ionilor metalici din ape”** prezintă sintetic activitatea științifică și de cercetare susținută în perioada ulterioară susținerii tezei de doctorat, când am obținut titlul științific de doctor în domeniul Inginerie Chimică, în baza Ordinului Ministrului Educației și Cercetării nr. 3439 din 12.03.2008.

Teza de abilitare este structurată în trei părți principale și anume: Partea I (b-i) - Realizări științifice, profesionale și academice; Partea II (b-ii) - Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere profesionale, științifice și academice și Partea III (b-iii) - Bibliografie, având la bază 31 de articole științifice personale indexate în Thomson Reuters (ISI), din care 12 articole în calitate de autor principal și 19 articole în calitate de co-autor, cât și 10 articole indexate în alte baze de date naționale și internaționale în calitate de autor principal sau co-autor.

În prima parte a tezei de abilitare sunt prezentate concis principalele realizări profesionale, științifice și academice din momentul susținerii tezei de doctorat și până în prezent. Direcțiile de cercetare aprofundate și dezvoltate în perioada postdoctorală sunt în strânsă legătură cu domeniile ingineriei chimice și ingineriei mediului.

Principalul obiectiv al activității de cercetare științifică, în care am fost preponderent implicată, a fost obținerea unor generații noi de materiale, cu aplicații în protecția mediului, în special, materiale utilizate pentru eliminarea ionilor metalici din ape prin procese de adsorbție.

Promotorul acestui obiectiv abordat în teza de abilitare a fost **bursa de tip Postdoc** câștigată prin competiție națională, în perioada 2010-2013, în cadrul proiectului strategic **"Performanță prin postdoctorat pentru integrarea în aria europeană de cercetare" (PERFORM-ERA) ID 57649**, proiect finanțat prin programul de fonduri structurale POS-DRU, având ca temă de cercetare: *„Materiale funcționalizate în protecția mediului”*.

Pornind de la faptul că, poluarea apei cu ioni metalici este una dintre cele mai mari probleme de mediu, eliminarea acestora din ape reprezintă o preocupare majoră, ceea ce a impus dezvoltarea unor metode fizice, chimice, fizico-chimice și biologice în vederea eliminării selective a acestora. Adsorbția este cea mai elocventă metodă, atât

din punct de vedere al eficienței procesului de eliminare a ionilor metalici, cât și din punct de vedere economic.

Pornind de la aceste premise în teza de abilitare s-a urmărit proiectarea și dezvoltarea unui model experimental pentru obținerea unor generații noi de materiale, a căror proprietăți adsorbitive să fie îmbunătățite prin funcționalizare cu grupări funcționale de azot, fosfor și sulf cu scopul de a îndepărta ioni metalici din ape.

S-au utilizat două metode de funcționalizare: fizică (impregnare), utilizând metoda SIR- Solvent-Impregnated-Resin și chimică (sinteză), utilizând reacția „One–Pot” Kabatachnik–Fields.

În studiile efectuate, pe lângă metodele clasice de obținere a materialelor prin impregnare studiate și menționate în literatura de specialitate, s-a dezvoltat metoda de obținere a materialelor prin funcționalizare în regim dinamic, pe coloană, această metodă fiind amintită în literatura de specialitate, nefiind încă aplicată.

S-au studiat 3 tipuri de polimeri din seria Amberlite XAD (XAD7, XAD8 și XAD4), un polimer Amberlite IR120-(Na⁺) și un polimer de tip Polisulfonă (PSf) care au fost funcționalizați prin impregnare cu grupări pendante de fosfor și sulf, utilizând ca și extractant acid di-(2-etilhexil)fosforic (DEHPA).

De asemenea au fost obținute prin sinteză chimică 10 tipuri de materiale de tipul polimerilor chelatați, sintetizați prin funcționalizare cu grupări de tip acid aminofosfinic (S1-S4, C1, C2) și grupări de tip acid aminofosfonic, de tip gel (APA1, APA2) și de tip macroporos (APA3, APA4), pornind de la stiren-1% divinilbenzen și de la stiren-15%divinilbenzen, benzaldehidă și propionaldehidă.

După funcționalizarea materialelor acestea au fost caracterizate fizico-chimic, utilizând diverse metode de analiză cum ar fi microscopia electronică de scanning (SEM), dispersia de raze X (EDX), spectrometria în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) și analiza termică (TG-DTA).

După obținerea și caracterizarea materialelor acestea au fost testate pentru a stabili capacitățile de adsorbție în cazul eliminării unor ioni metalici prezenți în ape.

În acest sens s-au efectuat studii cinetice, de echilibru și termodinamice.

Astfel, s-au studiat o serie de parametri fizico-chimici și anume: pH-ul soluțiilor, cantitatea de material adsorbant, timpul de contact, concentrația inițială a ionilor metalici și temperatura.

Pentru materialele a căror suport au fost rășini de tipul Amberlite XAD7 și Amberlite XAD8 s-au studiat posibilitățile de eliminare a ionilor de Zn^{2+} , Cd^{2+} și Cr^{3+} constantându-se că acestea au afinitate mai mare pentru ionii trivalenți. S-a dezvoltat mecanismul procesului de adsorbție al Cr^{3+} pe materialele de tipul Amberlite XAD7 și XAD8 funcționalizate prin impregnare cu DEHPA, pe baza căruia s-a optimizat procesul de adsorbție prin modelarea experimentelor, utilizând design-ul factorial.

Materialului de tip polisufonă PSf-DEHPA i s-au studiat performanțele adsorbitive pentru eliminarea ionilor de Cu^{2+} din ape, iar pentru materialul a cărui suport este de tip Amberlite IR120-Na, studiile s-au focusat pe eliminarea Cs^{+} din soluții apoase.

Toate materiale obținute prin sinteză chimică au fost testate în vederea eliminării ionilor metalici de Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluții apoase.

Comportarea procesului de adsorbție a ionilor metalici din soluții apoase a fost studiată cu ajutorul izotermelor Langmuir și Freundlich.

Pentru studiile cinetice ale adsorbției ionilor metalici pe materialele studiate s-au folosit modelele cinetice de pseudo-ordin 1 și respectiv pseudo-ordin 2.

Prin analiza coeficienților de corelare s-a constatat că procesul de adsorbție al ionilor metalici, este descris cu mai mare acuratețe de modelul cinetic al proceselor de pseudo-ordin 2.

Au fost calculate valorile factorului de separare, R_L și s-a constatat că în toate cazurile acesta a fost cuprins între 0 și 1, ceea ce semnifică faptul că procesul de adsorbție este favorizat în sistemul adsorbant-adsorbat.

Din studiile prezentate s-a demonstrat că toate materialele obținute prezintă performanțe reprezentative pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape, prin adsorbție și eficiența procesului este mai ridicată în cazul materialelor obținute prin metoda fizică de funcționalizare - Solvent Impregnated Resin-SIR.

În **partea a doua a tezei de abilitare** este prezentat planul de dezvoltare al carierei didactice, de cercetare și de dezvoltarea carierei academice.

Referințele bibliografice sunt incluse în **partea a treia a tezei de abilitare**, acestea fiind în număr de 186.

(a) SUMMARY

Habilitation thesis entitled “**New generation of materials with applications in metal ions removal form water**” summarizes scientific and also research activity carried out after defending my PhD thesis, when I obtained the PhD into the field of Chemical Engineering, confirmed by Education Ministry order no. 3439 issued on 12.03.2008.

Habilitation thesis was structured into three main parts: Part one (b-i) – Scientific, professional and academic achievements; Part II (b-ii) – Proposal of professional, scientific and academic career evolution and development; and Part III (b-iii) – References, based on 31 Thompson Reuters (ISI) indexed research papers plus 10 papers indexed in other national and international data bases. I am the leading author of 12 out of these 31 papers and coauthor of 19 papers.

First part of habilitation thesis is shortly presenting my main professional, scientific and academic achievements from the moment when I defended my PhD thesis until present. Research directions developed and deepened during postdoctoral period are conducted in close relation with chemical engineering and also environmental protection areas.

Main objective of the scientific and research activity, in which I was involved was represented by preparation of a new generation of materials used in environmental protection, and especially for metal ions removal from water by using adsorption.

The promoter of this objective approached in habilitation thesis was a **POSTDOC** scholarship which I obtained through national competition during 2010-2013 by the strategic grant “**Performance by postdoctoral for integration into the European Research Area**” (**PERFORM-ERA**) ID-57649, co-financed by the **Structural Funds**. The research theme was “Functionalized materials in environmental protection”.

Starting from the fact that metal ions water pollution represents one of the greatest environmental problem, a major concern is represented by their removal from water, which impose development of physical, chemical, physical-chemical and also biological methods in order selective elimination of pollutants. The most eloquent method forms the economical and also efficiency point of view is adsorption.

Starting from these premises habilitation thesis follows the projection and development of an experimental model for production of new generation materials, whose adsorptive properties are improved through functionalization with nitrogen, phosphorus and

Two functionalization methods were used: physical (impregnation) using SIR-Solvent-Impregnated-Resin methods and chemical (synthesis) using „One-Pot” Kabatachnik–Fields reaction.

Into studies performed, in addition to classical material bearing by impregnation, also studied and mentioned in research papers, was developed a new functionalization method in dynamic regime, on the column, method which is also mentioned in literature and which has not been applied yet.

Were studied three different polymers from Amberlite XAD series (XAD7, XAD8 and XAD4) and one Polysulfone (PSf) polymer which were functionalized by impregnation with phosphorus and sulfur pendants groups using di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) as extractant.

Also, ten new chelating polymers were obtained by chemical synthesis, by functionalization with amino-phosphinic groups (S1-S4, C1, C2) and amino-phosphonic acid groups, gel type polymers (APA1, APA2) and macroporous one (APA3, APA4) starting from styrene-1% divinylbenzene and styrene-15% divinylbenzene, propionaldehyde and benzaldehyde.

After functionalization all produced materials were physical-chemical characterized using various analyses methods such as: scanning electron microscopy (SEM) coupled with X-Ray photoelectrons dispersion (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermal analysis (TG-DTA).

After obtaining and characterization of materials, these were tested to establish their adsorption capacities for metal ions removal from water.

In this sense were performed thermodynamic, kinetic and equilibrium studies.

Thus, a number of physical-chemical parameters, such as: solutions pH, adsorbent material amount, contact time, initial concentration of the metal ions and temperature were studied.

For the materials whose support was represented by Amberlite XAD7 and Amberlite XAD8 resins have been studied the possibility of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} ions removal.

For Cr^{3+} adsorption process on Amberlite XAD7 and also Amberlite XAD8 functionalized materials by impregnation with DEHPA was proposed an adsorption mechanism. Based on proposed mechanism the adsorption process was optimized by modeling the adsorption experiments using factorial design. Adsorbent properties of Polysulfone (PSf-DEHPA) material were studied for removal of Cu^{2+} ions. In case of Amberlite IR120-Na material experimental studies were focused on removal of Cs^{+} ions from aqueous solutions.

All materials obtained by chemical synthesis were tested in order to remove Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions.

Behavior of the metal ions adsorption process from aqueous solutions was studied using Langmuir and Freundlich isotherms.

For the kinetic studies of the metal ions adsorption on studied materials were used the pseudo-first order and respectively pseudo-second order kinetic models. By analysis of correlation coefficient was found that the metal ions adsorption process is more accurately described by the pseudo-second order kinetic model.

Were calculated the values of the separation factor, R_L and it was found that in all cases this was comprised between 0 and 1, which means that the absorption process is favored in the adsorbent-adsorbate system.

From studies presented was demonstrated that all obtained materials present representative performance for metal ions removal from water by adsorption and the process efficiency is higher in the case of materials obtained by the physical functionalization method – Solvent- Impregnated- Resin- SIR.

Second part of habilitation thesis present the development plan of didactic, research and academic career.

The **references** are included in the **third part of habilitation thesis**, these are 186.

(b) REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ȘI PROFESIONALE ȘI PLANURI DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A CARIEREI

(b-i) REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE, PROFESIONALE ȘI ACADEMICE

1. INTRODUCERE

În teza de abilitare cu titlul „**Generații noi de materiale obținute cu scopul eliminării ionilor metalici din ape**” sunt prezentate principalele realizări științifice, profesionale și academice efectuate după obținerea titlului științific de Doctor, în domeniul Inginerie Chimică, în anul 2008, în baza Ordinului Ministrului Educației și Cercetării nr. 3439 din 12.03.2008.

Principalul domeniu de cercetare științifică în care am fost preponderent implicată a fost obținerea unor materiale noi, cu aplicații în protecția mediului, în special, materiale utilizate pentru eliminarea unor ioni metalici din ape prin procese de adsorbție.

Cele 10 articole care stau la baza acestei teze de abilitare sunt:

1. Corneliu Mircea Davidescu, **Mihaela Ciopec**, Adina Negrea, Adriana Popa, Lavinia Lupa, Petru Negrea, Cornelia Muntean, Marinela Motoc, Use of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) impregnated XAD7 copolymer resin for the removal of chromium (III) from water, *Revista de Chimie*, 2011, 62(7), p. 712-717 - (FI-0,956)
(https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q1EVculka5yCZivQ2hr&page=5&doc=42)
2. **Mihaela Ciopec**, Corneliu Mircea Davidescu, Adina Negrea, Lavinia Lupa, Petru Negrea, Adriana Popa, Cornelia Muntean, Use of D2EHPA-impregnated XAD7 resin for the removal of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solution, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2011,10(10), p. 1597-1608 - (FI-1,008)
(https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q1EVculka5yCZivQ2hr&page=4&doc=39)

3. **Mihaela Ciopec**, Corneliu Mircea Davidescu, Adina Negrea, Cornelia Muntean, Adriana Popa, Petru Negrea, Lavinia Lupa, Equilibrium and Kinetic Studies of the Adsorption of Cr(III) ions onto Amberlite XAD8 impregnated with Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid DEHPA), *Absorption Science and Technology*, 2011, 29(10), p.989-1005 - (FI-0,633)
https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q1EVculka5yCZivQ2hr&page=5&doc=43
4. **Mihaela Ciopec**, Corneliu Mircea Davidescu, Adina Negrea, Ion Grozav, Lavinia Lupa, Petru Negrea, Adriana Popa, Adsorption Studies of Cr(III) ions from aqueous solution by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD-7 Factorial design analysis, *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90(10), p. 1660-1670 - (FI-2,525)
https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q1EVculka5yCZivQ2hr&page=4&doc=34
5. **Mihaela Ciopec**, Corneliu Mircea Davidescu, Adina Negrea, Ion Grozav, Lavinia Lupa, Cornelia Muntean, Petru Negrea, Adriana Popa, Statistical optimization of chromium ions adsorption on DEHPA-impregnated Amberlite XAD7, *Environmental Engineering & Management Journal*, 2012, 11(3), p. 525-531- (FI-1,008)
https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q1EVculka5yCZivQ2hr&page=4&doc=35
6. **Mihaela Ciopec**, Lavinia Lupa, Adina Negrea, Corneliu Mircea Davidescu, Adriana Popa, Petru Negrea, Marilena Motoc, Dana David, Dana Kaycsa, Kinetic and thermodynamic studies regarding Cu(II) ions removal from aqueous solution by Poly(Styrene-Divinylbenzene)-Supported Aminophosphonic Acids, *Revista de Chimie*, 2012, 63(1), p. 49-53 - (FI-0,956)
https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q1EVculka5yCZivQ2hr&page=4&doc=37

7. Adina Negrea, **Mihaela Ciopec**, Corneliu Mircea Davidescu, Cornelia Muntean, Petru Negrea, Lavinia Lupa, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of cesium removal from aqueous solution using Amberjet UP1400 and Amberlite IR 120 resins, *Environmental Engineering & Management Journal*, 2013, 12(5), p. 991-998- (FI-1,008)
https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q1EVculka5yCZivQ2hr&page=3&doc=28
8. **Mihaela Ciopec**, Corneliu Mircea Davidescu, Adina Negrea, Lavinia Lupa, Adriana Popa, Cornelia Muntean, Radu Ardelean, Gheorghe Ilia, Synthesis, characterization and adsorption behavior of aminophosphonic grafted on poly(styrene-co-divinylbenzene) for divalent metal ions in aqueous solutions, *Polymer Engineering and Science*, 2013, 53(5), p.1118-1124 - (FI- 1,719)
https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q1EVculka5yCZivQ2hr&page=3&doc=30
9. Corneliu Mircea Davidescu, **Mihaela Ciopec**, Adina Negrea, Adriana Popa, Lavinia Lupa, Ecaterina-Stela Drăgan, Radu Ardelean, Gheorghe Ilia, Synthesis, characterization and Ni(II) Ion separation properties of poly(styrene-co-divinylbenzene)-supported aminophosphonic acids, *Polymer Bulletin*, 2013, 70(1), p. 277-291- (FI-1,371)
https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=Q1EVculka5yCZivQ2hr&page=4&doc=33
10. **Mihaela Ciopec**, Corneliu Mircea Davidescu, Adina Negrea, Lupa Lavinia, Petru Negrea, Adriana Popa, Di -2-Ethylhexyl phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules for Cu(II) extraction, *Chem. Bull., "Politehnica" Univ. (Timisoara)*, 56(70), 1, 2011, p. 43-46-BDI
https://scholar.google.ro/citations?view_op=view_citation&hl=de&user=0Xb2fJ0AAAAAJ&cstart=20&citation_for_view=0Xb2fJ0AAAAAJ:aqIVkmm33-oC

Realizările științifice au fost demarate încă din anul 2001, începând cu teza de doctorat, intitulată „*Studii privind obținerea și caracterizarea îngrășămintelor de tipul PK cu microelemente*”, principala direcție de cercetare științifică fiind aceea de obținere a unor materiale cu diverse aplicații.

În acest sens s-au efectuat cercetări științifice, corelate cu direcțiile prioritare de cercetare–dezvoltare.

Direcția de cercetare din cadrul tezei de doctorat a fost axată pe stabilirea condițiilor de obținere a pirofosfaților dubli de fosfor și potasiu și caracterizarea fizico-chimică a materialelor sintetizate în vederea utilizării acestora ca și îngrășăminte de tipul PK cu microelemente, solide și lichide, precum și utilizării în alte scopuri (pigmenți, materiale adsorbante etc).

Astfel, s-a urmărit variația pH-ului masei de reacție, conductanței electrice și a gradului de separare de raportul molar $\text{Me}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (unde $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$), concentrația inițială a reactanților și temperatura.

De asemenea, materialele sintetizate au fost caracterizate prin analize fizico-chimice de analiză și anume: analiză termică (TG, DTG), spectrometrie FT–IR, spectrofotometrie de fluorescență cu raze X și spectrofotometrie UV–VIS, stabilindu-se prin corelarea cu datele din literatură faptul că din sistem au cristalizat, următorii complecși: $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ și $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$.

În această perioadă am făcut parte din echipele de cercetare a **7 proiecte naționale** câștigate prin competiție și anume: **(i) 33501/21.08.2002, cod CNCSIS 376, tip AT, Separarea ionilor metalelor grele din soluții reziduale concentrate în vederea valorificării sub formă de îngrășăminte cu microelemente;** **(ii) 40536/2003, cod CNCSIS: 536, tip A, Implementarea producției ecologice și a ecodesign-ului în tehnologia de tratare a apei în scop potabil;** **(iii) 40535/2003, cod CNCSIS 535, tip A, Tehnologii de recuperare și valorificare a ionilor metalici din deșeurile industriale în vederea reducerii poluării;** **(iv) 32940/2004, Cod CNCSIS 208, tip A, Strategii privind implementarea unor ecotehnologii de depoluare a solului;** **(v) Cod CNCSIS 59/2005, Biotehnologii integrate în procedee fizico-chimice pentru epurarea apelor uzate orășenești și tratarea nămolurilor reziduale în scopul reutilizării acestora;** **(vi) REMSOL- nr.4414/2006-2008, Tehnologii combinate inovative pentru protecția și**

remediarea in-situ a solurilor poluate cu metale grele în scopul reducerii biodisponibilității acestora; (vii) **OVAPED-nr. 2799/2006-2008**, Optimizarea valorificării potențialului energetic al deșeurilor pentru obținerea de energie curată în instalațiile industriale românești.

Ca urmare a implicării în activitatea de cercetare științifică, în anul 2001, am câștigat prin concurs o **bursă de merit** în valoare de 500 Euro, acordată de domnul **Prof. dr.ing. Gabriel Radu Cipău, President of Key Partners, Inc., North Carolina, USA și Profesor Onorific al Universității Politehnica Timișoara**.

În anul 2004, am absolvit, în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea Politehnica Timișoara, cursul post-universitar cu tema **„Strategia inițierii și conducerii unei afaceri”**, sub îndrumarea domnului **Prof. dr.ing. Gabriel Radu Cipău**, curs care s-a finalizat cu susținerea unui plan de afaceri virtual cu tema: **„Reciclarea deșeurilor menajere”**.

Activitatea de cercetare științifică și experiența în domeniul cercetării a fost consolidată după susținerea tezei de doctorat și datorită faptului că în perioada 2007-2015, am ocupat prin concurs postul de **Cercetător științific** în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului, al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

În toată această perioadă am participat la competiții naționale în vederea atragerii de fonduri din proiecte de cercetare, depunând **3 propuneri de proiect**; am valorificat rezultatele cercetării prin **publicarea de articole în reviste indexate în Thomson Reuters Web of Science (ISI)**; am participat la **Conferințe Naționale și Internaționale**; am elaborat **materiale științifice**; am efectuat analize fizico-chimice pentru contractele de cercetare din cadrul departamentului; am asigurat condițiile de desfășurare a activităților de cercetare contractuale; am efectuat determinări experimentale, utilizând aparatura din dotarea laboratoarelor; am participat la întocmirea documentației tehnice necesară activităților de cercetare; m-am implicat în organizarea unor acțiuni la nivelul departamentului; am participat la întâlniri cu echipe de cercetare.

De asemenea, am acumulat **competențe și aptitudini tehnice** solide în utilizarea unor echipamente de analize fizico-chimice și anumespectrometrie de absorbție atomică FAAS, GTAAS, HGAAS; spectrofotometrie în UV-VIS, FT-IR, NIR;

spectrometrie ICP–MS, spectrometrie de fluorescență cu raze X–FRX precum și **competențe și abilități sociale** în ceea ce privește capacitatea de a conduce lucrul în echipă, capacitatea de adaptare la diverse medii sociale și culturale precum și o bună capacitate de comunicare.

Bazele în domeniul de cercetare abordat în teza de abilitare au fost dezvoltate în perioada 2010-2013 când am câștigat prin competiție o **bursă de tip Postdoc** în cadrul **proiectului strategic "Performanță prin postdoctorat pentru integrarea în aria europeană de cercetare" (PERFORM-ERA) ID 57649, proiect finanțat prin programul de fonduri structurale POS-DRU**, având ca temă de cercetare: **„Materiale funcționalizate în protecția mediului”**, sub directa coordonare a domnului prof. dr. ing. Corneliu Mircea Davidescu.

În cadrul acestei burse, activitatea științifică a fost preponderent focalizată pe obținerea și caracterizarea unor materiale noi cu proprietăți adsorbante avansate în vederea utilizării acestora pentru eliminarea ionilor metalici din ape.

Obiectivul principal a fost acela de a investiga o abordare originală, privind **(i)** obținerea unor materiale modificate fizico-chimic prin funcționalizare cu grupări de azot, fosfor și sulf, **(ii)** utilizarea acestora ca materiale adsorbante în vederea eliminării ionilor metalici din ape și **(iii)** reprocesarea materialelor epuizate prin refuncționalizare.

De asemenea, în cadrul bursei am dezvoltat o **metodă originală** de funcționalizare a suporturilor solide și anume metoda de impregnare în regim dinamic, pe coloană.

Totodată în cadrul acestei burse am efectuat **stagii de cercetare** la **Universitatea din Szeged, Ungaria** în cadrul *Institutului “Laser and Plasma Spectroscopy Research Group” al Departamentului de Chimie Analitică și Anorganică*, sub conducerea domnului profesor *Zoltan Galbacs* și a domnului profesor *Gabor Galbacs*, având drept scop perfecționarea în tehnicile spectrometriei de masă - ICP-MS.

Contribuțiile aduse în acest domeniu de cercetare au fost reflectate prin publicarea: a **15** articole în **reviste indexate în Thomson Reuters Web of Science (ISI)**, a **7** articole în **reviste indexate în Baze de date internaționale (BDI)**, a **2** articole în volumele unor **manifestări științifice internaționale**, a **15** articole comunicate la

Conferințe naționale și internaționale și a 1 capitol de carte într-o editură internațională.

În perioada 2009 și până în prezent am participat, ca membru, în **2 proiecte internaționale** câștigate prin competiție: **(i) HURO 1001/232/2.2.2** - *Study of the interaction of toxic constituents with biomolecules towards application in environmental analysis, METCAP, 01.03.2012-31.08.2013* și **(ii) Romanian-Swiss Research Programme,project-IZERZO_142210/1-no.24RO CHRSRP/01.01.2013 (2013-2014)** -*Impact of waste and pollutants on environment and climate: Proposal for a collaborative research study of the wastewater discharge impact in the BEGA-TIMIS river sub-basin (Romania)* și în **4 proiecte naționale** **(i) CNCSIS-cod 925/2009-2011**, *Concept integrat asupra depoluării apelor cu conținut de arsen, prin adsorbție pe materiale oxidice, urmată de imobilizarea în matrici vitroase a deșeurilor rezultat;* **(ii) CNCSIS-cod 647/2009**, *Tehnologii inovative de epurare a apelor reziduale cu conținut de crom hexavalent prin reutilizarea deșeurilor de fier;* **(iii) PN-II-RU-TE-2012-3-0198/2013-2015, contract 20/26.04.2013** – *Noua abordare în utilizarea lichidelor ionice (ILs) ca „extractanți verzi” în procesul de adsorbție a radionuclizilor din soluții apoase reziduale* și **(iv) PN-II-PT-PCCA-2013-4-1708, contract 50/2014** „*Instalație pilot mobilă pentru tratarea apelor reziduale cu ajutorul energiei solare (SOLWATCLEAN)*”.

De asemenea, începând cu anul 2007 am participat la derularea a **23 contracte de cercetare-dezvoltare și inovare cu agenții economici (contracte cu terți)**, fie ca membru (**19 contracte**), fie ca responsabil de contract (**4 contracte**). Cele **4 contracte de cercetare - dezvoltare și consultanță**, încheiate cu agenți economici din țară la care am fost responsabil sunt: **(i) Contract BC 44/20.04.2015**, *Tehnici de testare a unor echipamente în vederea îndepărtării compusilor toxici din aer proveniți din aplicațiile industriale și casnice*, Beneficiar S.C. DITTO S.R.L.; **(ii) Contract BC 106/16.09.2015**, *Controlul calității deșeurilor provenite din procesul tehnologic*, Beneficiar S.C. Flextronics S.R.L.; **(iii) Contract BC 1/04.01.2016**, *Monitorizarea calității apei utilizată la dializă*, Beneficiar SC. NEFROMED SRL; **(iv) Contract BC 106/01.11.2016**, *Controlul calității deșeurilor provenite din procesul tehnologic*, Beneficiar S.C. Flextronics S.R.L.

Obiectivele acestor contracte au fost: testarea unor echipamente în vederea îndepărtării compușilor toxici din aer proveniți din aplicațiile industriale și casnice, monitorizarea calității apei utilizată la dializă, cât și controlul calității deșeurilor provenite din procesul tehnologic.

Activitatea de cercetare a fost valorificată și prin publicarea de articole științifice, participare la sesiuni de comunicări științifice.

Astfel contribuțiile științifice sunt prezentate detaliat în Lista de lucrări, activitatea de cercetare științifică concretizându-se prin:

- co-autor la redactarea **1** capitol de carte publicat într-o editură internațională;
- co-autor la depunerea a **2** cereri de brevet;
- co-autor la **183** lucrări științifice publicate și/sau comunicate din care:
 - **62 articole** publicate în extenso în reviste indexate în Web of Science (ISI) (**17** articole autor principal);
 - **11** articole comunicate și publicate în volumele unor conferințe internaționale indexate în web of science (ISI Proceedings) (**1** articol autor principal);
 - **30** articole publicate în reviste și volumele unor manifestări științifice indexate în baze de date internaționale (BDI) (**9** articole autor principal);
 - **19** articole publicate în reviste neindexate în baze de date (**1** articol autor principal);
 - **61** articole comunicate și publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale organizate în țară sau în străinătate (**12** articole autor principal).

Indicatori scientometrici (05.03.2017, WEB OF SCIENCE)- **Indice Hirsch, h: 7**;
Numărul total de citări: **173**; Numărul total de citări (fără autocitări): **113**.

https://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=WOS&search_mode=CitationReport&SID=2CsOnmF2TixQ1laSVO8&page=1&cr_pgid=7&viewType=summary&colName=WOS

Aceste contribuții prezintă preocuparea științifică principală legată de ingineria chimică și ingineria mediului (obținerea unor noi materiale cu aplicații în protecția mediului, valorificarea deșeurilor, soluțiilor și apelor uzate, controlul poluanților industriali și obținerea unor produși utili prin valorificarea unor substanțe din deșeuri), corelate cu experiența dobândită în domeniul chimiei anorganice și analizei instrumentale (în special spectrometrie de absorbție atomică AAS, spectroscopie de masă cuplată inductiv cu plasmă ICP-MS și spectrofotometrie UV–VIS).

Dintre lucrările științifice indexate în web of science Thomson Reuters, **20** lucrări au fost premiate de UEFISCDI (Premierea rezultatelor cercetării PN–II–RU–PRECISI).

Din punct de vedere a **activității profesionale**, rămând ca și cercetător științific în cadrul departamentului, imediat după finalizarea doctoratului, în perioada 2008–2009 am contribuit la întocmirea dosarelor de autoevaluare pentru acreditarea specializărilor de licență: *Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului*, domeniul Inginerie Chimică și a specializărilor *Ingineria și Protecția Mediului în Industrie* și *Ingineria Sistemelor Biotehnice și Ecologice*, domeniul Ingineria Mediului.

De asemenea, am participat la întocmirea dosarelor de autoevaluare pentru acreditarea specializărilor de master: *Tehnologii de Proces Nepoluante* (master complementar), *Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului* și *Ingineria și Managementul Mediului în Industrie* (master de aprofundare).

În perioada 2014-2015, am contribuit la întocmirea dosarelor pentru evaluarea periodică a programului de studii universitare de licență *Ingineria Substanțelor Anorganice și Protecția Mediului- ISAPM*, domeniul de studii universitare de licență: Inginerie Chimică, învățământ cu frecvență și *Ingineria și Protecția Mediului în Industrie- IPMI*, domeniul de studii universitare de licență: *Ingineria Mediului*, învățământ cu frecvență.

Toate aceste specializări sunt foarte atractive pentru studenți, fiind printre primele opțiuni în cadrul facultății.

În anul universitar 2015-2016 am efectuat ore de curs și lucrări practice, în regim de plata cu ora, la disciplinele: Protecția mediului, Controlul poluării solului și Tehnologii industriale și poluanți specifici.

Începând cu anul 2016 și până în prezent ocup postul de **Șef de lucrări** la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității Politehnica Timișoara. În această perioadă, m-am preocupat continuu de perfecționarea activității didactice și asigurarea desfășurării în bune condiții a procesului didactic. Astfel, de la angajare până în prezent am predat cursurile: *Protecția mediului (anul IV ISAPM)*, *Controlul calității factorilor de mediu (anul IV ISAPM și anul IV IPMI)* și *Impactul instalațiilor industriale asupra mediului anul (IV IPMI)*.

Activitatea didactică a fost susținută prin publicarea a **2 cărți de specialitate**:

Cornelia Muntean, Adina Negrea, Lavinia Lupa, **Mihaela Ciopec**, *Analiză chimică și fizico-chimică cu aplicații în protecția mediului*, Editura Politehnica Timișoara, 2009, ISBN: 978-973-625-973-9; Adina Negrea, **Mihaela Ciopec**, *Protectia mediului*, Editura Politehnica, Timișoara, 2013, , ISBN: 978-606-554-697-4 și a **1 îndrumător** de laborator: **Mihaela Ciopec**, Adina Negrea, *Protecția mediului. Lucrări practice*, Editura Politehnica Timișoara, 2016, ISBN: 978-973-625-964-7.

Începând cu anul 2007 am participat la coordonarea unui număr reprezentativ de lucrări de diplomă ale studenților din anii terminali de la ciclul licență, cât și master. Astfel, am coordonat **30 lucrări de licență și 15 disertații**.

În această calitate, am avut ca obiectiv permanent îmbunătățirea activității didactice prin implementarea tendințelor existente la nivel național și internațional, atât în domeniul Ingineriei Chimice, cât și al Protecției Mediului.

În anul universitar 2015-2016 am fost secretar în comisia de licență a specializării Ingineria și Protecția Mediului în Industrie- IPMI și în comisia de admitere la ciclul licență și master.

În anul 2010, cartea „*Analiză chimică și fizico–chimică cu aplicații în protecția mediului*”, a fost premiată cu premiul I de către Asociația Generală a Inginerilor din România (Filiala Timiș).

Din punct de vedere al **realizărilor academice**, menționez că sunt membru în Asociația Generală a Inginerilor din România (AGIR). În cadrul acestei organizații am participat la organizarea de mese rotunde, simpozioane și conferințe.

În perioada 2008-2013 am făcut parte din comitetul de organizare al simpozionului anual EPPE–Internațional Symposium «*Environmental Protection & Ecological Education*» organizat la Timișoara, cu ocazia aniversării zilei internaționale a mediului, 5 iunie. Totodată menționez că am făcut parte din echipa de organizare a conferinței internaționale «*Polymers and Organic Chemistry 2014 –POC2014*», organizată în Timișoara în perioada 10–13 Iunie 2014, sub coordonarea IUPAC.

-//-

Ca urmare a **bursei de tip Postdoc-PERFORM-ERA) ID 57649, direcțiile de cercetare s-au focusat pe obținerea** unor materiale prin funcționalizare cu grupări funcționale de azot, fosfor și sulf, utilizate în protecția mediului, în special pentru reținerea ionilor metalici din ape.

Din acest motiv în teza de abilitare atenția s-a îndreptat asupra importanței dezvoltării unor generații noi de materiale cu proprietăți adsorbante performante.

Pentru obținerea acestor materiale s-au studiat două metode de modificare fizico-chimică prin funcționalizare și anume:

(A). Metoda fizică de funcționalizare SIR–Solvent–Impregnated Resins, care s-a dovedit a fi o metodă alternativă și eficientă pentru recuperarea și separarea selectivă a ionilor metalici din soluții apoase. Metoda de funcționalizare SIR constă în modificarea rășinii cu liganzi organici care conțin în mod semnificativ diferite grupări chimice donoare (-N, -P, -S), acestea determinând creșterea capacității de adsorbție a rășinilor [1,2].

(B). Metoda chimică de funcționalizare, utilizând reacția „One–Pot” Kabatachnik–Fields, metodă prin care materialele au fost sintetizate printr-o succesiune de reacții chimice [3,4].

Accentul s-a pus pe obținerea materialelor prin modificare fizico-chimică prin metoda de impregnare SIR și anume:

- **metoda uscată** - cea mai utilizată metodă de impregnare, în care extractantul se dizolvă în solvenți, fiind apoi pus în contact cu suportul solid. Solventul se îndepărtează prin evaporare lentă sub vid. Această metodă este de mare succes în impregnarea extractanților hidrofilici cum ar fi: aminele, eteri, cetone, esteri etc [5].
- **metoda umedă** - extractantul dizolvat într-o anumită cantitate de solvent (de obicei n-hexan sau etanol) este pus în contact cu polimerul până când toată faza lichidă este adsorbită de polimer. Polimerul impregnat cu extractant este imersat apoi în soluțiile apoase de săruri de metale. După finalizarea formării complexului metal-extractant, polimerul este spălat cu apă, metalul este eluat

folosind acid și polimerul este respălat cu apă. Materialul rezultat este gata pentru aplicații [5].

- **metoda prin adădire de modifcator**- se adaugă ca și modifcator dibutil propilenglicol care ajută penetrarea apei în polimer. Solventul este apoi evaporat ca și în metoda uscată. Această metodă este un hibrid între metoda uscată și cea umedă [5].
- **metoda dinamică pe coloană**- polimerul este introdus într-o coloană după imersarea acestuia în solvent. Extractantul este trecut prin coloană până când concentrația acestuia la intrarea și ieșire din coloană este aceeași, materialul rezultat este apoi spălat cu apă. Această metodă prezintă avantaje și anume: un timp scurt de impregnare, eficiență ridicată, metodă care poate fi aplicată nu numai în laborator ci și la scară industrială [5].

În studiile efectuate, pe lângă metodele clasice de obținere a materialelor prin funcționalizare studiate și menționate în literatura de specialitate [6-19], **am dezvoltat metoda de obținere a materialelor prin funcționalizare în regim dinamic, pe coloană, fiind un element de originalitate** deoarece această metodă a fost doar amintită în literatura de specialitate, nefiind aplicată [20, 21].

Suporturile solide studiate pentru obținerea materialelor, prin funcționalizare au fost **suporturi organice**, cum ar fi polimerii din seria Amberlite XAD și anume: XAD7 [20-29], XAD8 [26, 30-33], XAD4 [34], polimeri din seria Amberlite IRA-120 [35, 36], schimbători de ioni de tipul Amberjet UP1400 [35], microcapsule de polisulfonă (PS) [37], polimeri chelatați cu grupări aminofosfinice și aminofosfonice [4, 38-40] și **suporturi anorganice** și anume: silice și silicat de magneziu [41-48].

Așa cum am menționat pentru a obține materiale cu proprietăți adsorbante performante, prin modificare fizico-chimică, prin funcționalizare cu grupări de azot, fosfor sau sulf, extractantul care se utilizează trebuie să îndeplinească următoarele proprietăți: să fie lichid sau să fie păstrat într-o stare lichidă prin adăugare de solvent; extractantul și solventul trebuie să aibă solubilitate minimă; suportul trebuie să fie pregătit pentru impregnare; metoda de funcționalizare nu trebuie să modifice proprietățile extractantului sau a suportului [5, 12, 20, 33].

Extractanții utilizați au fost acid di(2-etilhexil) fosforic (DEHPA), oxid tri-n-octilfosfine (TOPO) și oxid trifenilfosfin (TPPO), eteri coroană (dibenzo-18-crown-6) și

amestec de extractanți acizi organofosforici, iar solvenții utilizați au fost: alcool etilic și acetonă.

Materialele astfel obținute, au fost utilizate ca materiale adsorbante pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape, urmărindu-li-se performanțele adsorbitive din punct de vedere cinetic și termodinamic.

2. CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA UNOR MATERIALE NOI CU APLICAȚII ÎN INGINERIA ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

În general, poluanții prezenți în mediul înconjurător și toxicitatea lor cauzează probleme majore la nivel mondial. Poluarea apei este una dintre cele mai mari probleme de mediu care afectează organismele vii. În ultimele decenii eliminarea diferitelor substanțe toxice din apă a prezentat un interes crescut pentru mulți oameni de știință și cercetători din întreaga lume. Majoritatea industriilor generează poluanți pentru diferite tipuri de ape uzate (vopsitoriile, imprimeriile, galvanizările, fabricarea aparatelor electrice, industria farmaceutică și cosmetică, metalurgia, industria nucleară etc.) și pentru a evita generarea acestor poluanți, o soluție este aceea de a elimina aceste ape din fluxul tehnologic, înainte ca acestea să fie evacuate în ecosisteme [49, 50].

Metale grele reprezintă o problemă serioasă de mediu din cauza toxicității și abundenței acestora [51-55].

Sunt incluse în categoria "toxinelor" din mediu: "materialele care pot dăuna mediului natural chiar și la concentrații scăzute, prin toxicitatea lor inerentă și tendința lor de a se acumula în lanțul alimentar și / sau în special pentru rata scăzută de descompunere " [2].

Existența metalelor grele în mediul acvatic poate provoca diferite probleme de sănătate ființelor vii [56]. Metale grele sunt principalul grup de poluanți anorganici care pot contamina suprafețe mari de terenuri, direct și indirect cantități mari de ape de suprafață datorită prezenței acestora în nămoluri, îngrășăminte, pesticide, deșeuri municipale, reziduuri din mine pe de-o parte și a depozitării necontrolate pe de altă parte [57].

Metale grele sunt cunoscute ca fiind agenți cancerigeni și pot reprezenta o amenințare serioasă pentru populație datorită faptului că sunt nondegradabile și au tendința de a se acumula în natură depășind limitele admise [58-62]. Cu toate acestea, unele metale grele, sunt esențiale pentru viață și joacă un rol de neînlocuit în sistemul metabolic uman, dar în același timp pot dăuna organismului dacă sunt într-o cantitate excesivă [63].

2.1.SURSE DE POLUARE A APELOR CU METALE GRELE ȘI EFECTE ASUPRA SĂNĂTĂȚII

În [tabelul 1](#) sunt prezentate principalele surse de poluare cu metale grele și efectele acestora asupra sănătății oamenilor.

Tabelul 1. Surse de poluare cu metale grele și efecte asupra sănătății

Metalul	Utilizări	Efecte asupra sănătății	Surse antropice	Surse naturale
Nichel	Fabricarea catalizatorilor și bateriilor, nichelări, pigmenți [64, 65].	Provoacă bronșită cronică, cancerul de plămâni, cancer intestinal [60].	Producția de metale, galvanizare, neferoase și feroase, topitorii, centrale electrice și termice, industria bateriilor pe bază de nichel-cadmiu [65].	Incendiile de păduri, erupțiile vulcanice, vântul [64, 65].
Plumb	Baterii auto, pigmenți, sticla cristal cu plumb, arhitectura [66].	Carcinogen, anemie, dureri abdominale, dureri musculare și articulare, rinichi probleme cardiac și tensiune arterială crescută [60].	Baterii, vopsele, deșeuri electronice, operațiile de topire, centrale termice pe bază de cărbune [66].	Erupțiile vulcanice, incendiile forestiere [67].
Zinc	Baterii, agricultură, aliaje [68].	Iritații ale ochilor, crampe stomacale, probleme respiratorii, anemie, febră [69].	Metalurgie, îngrășăminte, acoperiri galvanice [68].	Ape de suprafață, sol și roci [68].
Cupru	Cablaje electrice, cuptoare, CD-player portabil, aliaje și monede de cupru [70].	Iritații ale mocoasei nazale, bucale și a ochilor, dureri de stomac [71].	Minerit, galvanizare, metalurgie [70].	Descompunerea anaerobă a vegetației, incendiile forestiere, vânt [70].

Tabelul 1. Surse de poluare cu metale grele și efecte asupra sănătății-continuare-

Cadmium	Bateriile de nichel-cadmium, telefoanele mobile laptop-uri, computere și camere video [72].	Cancerigen, fibroză pulmonară, boli cronice pulmonare [73].	Topirea zincului, baterii uzate, nămolurile provenite din tratarea apelor uzate din industria vopselelor, incinerări, producția de fier și oțel [74].	Arderea cărbunelui, activități vulcanice [75].
Mercur	Baterii, lumini fluorescente, termometre și barometre, producția de pâslă [76].	Paralizii, pierderea danturii, pierderea poftei de mâncare, dureri de cap, dureri abdominale și diaree [60].	Centrale termice, baterii uzate [77].	Vulcanii, depozitele geologice de mercur și volatilizarea acestuia din oceane [77].
Arsen	Otravă pentru șobolani, în industria sticlei și la prelucrarea lemnului [78].	Cancerigen, diabet, produce tumori la ficat și afecțiuni gastrointestinale [60].	Operații de topire, energie termică, arderea combustibilului [79].	Ape de adâncime, scoarța terestră, procesele geotermale, vulcani [79].
Crom	Oțel inoxidabil, galvanizări, fabricarea de materiale textile, lemn și conserve [80].	Diferite tipuri de cancer ale sinusurilor nazale, afecțiuni ale rinichilor și ficatului, iritații ale pielii și ochilor, ulcerări ale pielii [80].	Mine, industria coloranților, obținerea sărurilor de crom, obținerea taninului utilizat în industria pielăriei [80].	Roci, animale, plante, sol, vulcani, praf și gaze [80].
Magneziu	Decolorant pentru sticlă, agent de oxidare, depolarizant în celule uscate pentru a forma aliaje [81].	Toxic, cauzează întârzierea creșterii, oboseala mușchilor, impotență, orbire [60].	Extracția cărbunelui, chibrituri, focuri de artificii, porțelan și sticlă [82, 83].	Vegetație, incendii de păduri, și activitatea vulcanelor [84, 85].
Cobalt	Pigmenți, industria galvanică, magneți pentru oțeluri și obținerea oțelurilor inoxidabile [86].	Efecte pulmonare cum ar fi astmul și pneumonia, vărsături și greață, probleme de vedere, probleme cardiace, efecte asupra tiroidei, căderea părului, pierderi în greutate [86].	Nămoluri din stațiile de epurare, îngrășăminte de tipul fosfat cu cobalt, prelucrarea cobaltului, aliaje [87].	Eroziunea, intemperii de sol și roci, apa de mare, vulcani, incendii forestiere, extracții de plante biogene continentale și marine, emisiile [88].

2.2. TEHNOLOGII PRIVIND ELIMINAREA IONILOR METALICI DIN APE

Eliminarea ionilor metalici din ape reprezintă o preocupare majoră, ceea ce a impus dezvoltarea unor metode fizice, chimice, fizico-chimice și biologice în vederea eliminării selective a acestora din ape.

Cele mai cunoscute metode de eliminare a ionilor metalici din soluții apoase sunt *flocularea-coagularea* [89-91], *precipitarea* [92, 93], *extracția cu solvenți* [94], *schimbul ionic* [35, 93, 95-97], *osmoza inversă* [98], *nanofiltrarea* [93, 99], *metode electrochimice* [100], *processe electrocinetice* [101-104] și *metode biologice* [105].

Adsorbția este cea mai elocventă metodă, atât din punct de vedere al eficienței procesului de eliminare a ionilor metalici, cât și din punct de vedere economic.

În literatura de specialitate sunt prezentați o multitudine de materiale cu proprietăți adsorbante utilizate pentru eliminarea ionilor metalici toxici din ape, ca de exemplu **oxizii/hidroxizii metalelor** [106-109], **zeoliți** [110-112], **noroiul roșu** [113], **dolomita** [114], **cărbunele activ comercial sau sintetic** [115, 116], **biomasa** [117], **alumina activată** [118-120], **făina de oase** [121], **biopolimerii** [122], etc.

În prezent cercetătorii au descoperit noi clase de materiale pentru recuperarea și separarea selectivă a unor ioni metalici și nemetalici din soluții apoase. În acest sens a fost impetuos necesar îmbunătățirea proprietăților de adsorbție ale acestora, dezvoltându-se noi metode de modificare chimică prin funcționalizare cu diferite grupări funcționale de azot, fosfor și sulf.

O atenție aparte s-a acordat suporturilor solide anorganice (silice, silicat de magneziu etc.) sau suporturilor polimerice cum ar fi: copolimerii aromatici stiren-divinilbenzen- (XAD-2, XAD-4, XAD-12, XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010 etc.), copolimerii de tipul esteri alifatici (XAD-7 etc.), copolimerii de tipul ester acrilic (XAD-8 etc.), compușii aromatici funcționalizați cu acizi organofosforici și copolimerii chelatați cu grupări fosfonice și fosfinice [4, 21, 23-25, 30, 38, 39, 43, 122-124].

În **figura 1** am prezentat o diagramă schematică, exemplificând modalitatea de chelatare a rășinilor de tip Amberlite XAD prin care are loc legarea coordinativă a ionilor metalici.

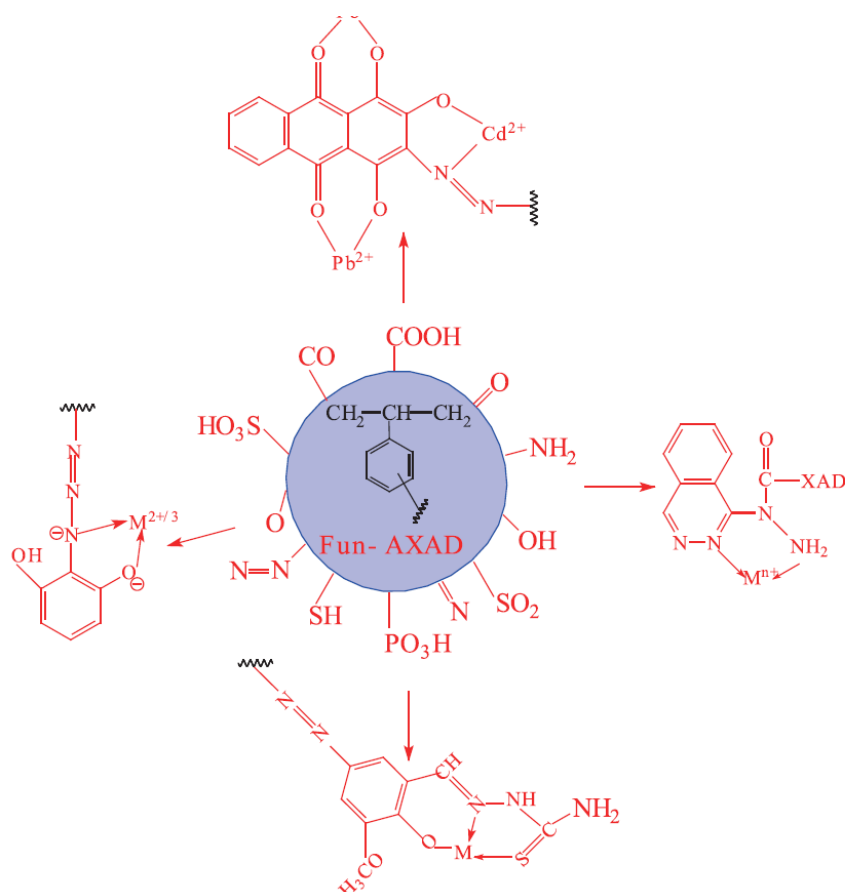


Figura 1. Coordinarea metalelor grele cu rășinile Amberlite XAD funcționalizate [2]

Alte materiale menționate în literatura de specialitate ca materiale cu proprietăți adsorbante sunt polimerii naturali, dintre care cei mai cunoscuți sunt: chitosanul [125, 126] și celuloza [127-130].

Pornind de la cele prezentate și anume de la faptul că ionii metalici sunt toxici pentru mediul înconjurător, dar în special pentru sănătate, cât și de la faptul că adsorbția este o metodă avantajoasă de eliminare a acestora, în continuare se vor prezenta **posibilitățile de obținere a unor materiale noi, prin modificare fizică (impregnare) și prin modificare chimică (sinteză) pentru a îmbunătății proprietățile adsorbante ale acestora în vederea a eliminării metalelor grele din ape.**

Astfel, **conținutul tezei de abilitare este o nouă abordare** în ceea ce privește sintetiza, caracterizarea și aplicațiile unor serii de materiale obținute prin funcționalizare/impregnare.

2.3. OBȚINEREA MATERIALELOR

În vederea proiectării și dezvoltării unui model experimental pentru obținerea noilor materiale prin modificare fizico-chimică prin funcționalizare/impregnare cu grupări funcționale de azot, fosfor și sulf s-au utilizat două metode de legare a grupărilor pe suporturile solide (organice sau anorganice) și amune:

- **metoda de obținere prin impregnare (SIR- Solvent Impregnated Resins)**, metodă alternativă și eficientă pentru separarea și recuperarea diferitelor specii din soluții diluate constă în impregnarea unui extractant care are grupări pendante pe un suport solid, fie organic (rășini sau schimbători de ioni), fie anorganic (silice, silicat de magneziu) [5, 7, 9, 12].

În [tabelul 2](#) sunt prezentate suporturile polimerice studiate, caracteristicile acestora, extractantul folosit și solventul utilizat pentru diluarea extractantului.

Tabelul 2. Suporturile polimerice studiate și caracteristicile acestora, extractantul folosit și solventul utilizat pentru diluarea extractantului

Polimerul	Amberlite XAD7	Amberlite XAD8	Amberlite XAD4	Amberlite IR 120-(Na)	Polisulfonă (PSf)
Matricea	ester alifatic	ester acrilic	stiren-divinilbenzen	stiren-divinilbenzen	polieter
Forma fizică	Particule sferice de culoare albă	Particule sferice de culoare albă	Particule sferice de culoare albă	Particule sferice de culoare albă	Microcapsule transpatente
Mărimea particulei, mm	0,3-0,9	0,3-0,9	0,3-0,9	0,6-0,8	0,9
Extractantul	acid di-(2-etilhexil)fosforic (DEHPA)				
Solventul	Alcool etilic absolut				

Pentru obținerea materialelor prin impregnare prin metoda SIR a polimerilor s-au studiat două variante de impregnare: **metoda uscată** care este cea mai utilizată metodă de impregnare [7, 9, 23, 24, 30, 131] și **metoda de obținere prin impregnare în regim dinamic, pe coloană**, aceasta fiind un element de originalitate deoarece a fost doar amintită în literatura de specialitate, nefiind utilizată efectiv [20, 21, 25].

În [figura 2](#) este prezentată schema de obținere a materialelor prin impregnare, utilizând metoda uscată de impregnare.

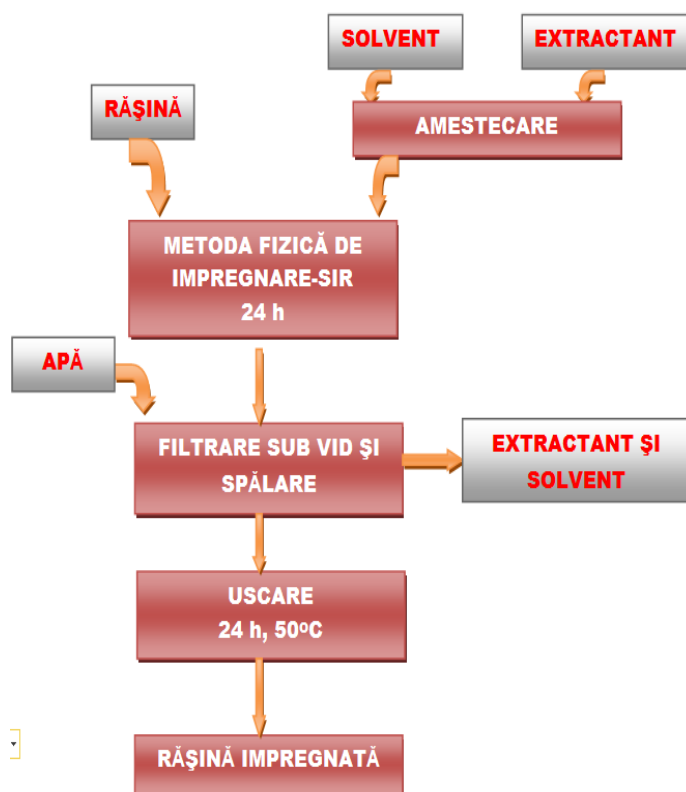


Figura 2. Schema de obținere a materialelor prin impregnare, utilizând metoda uscată de impregnare

Pentru impregnare s-a folosit 1g de polimer care a fost pus în contact static, timp de 24 de ore, cu 0,1 g/mL extractant (acid di 2-etilhexil fosforic-DEHPA) dizolvat în alcool etilic. După 24 ore solventul a fost îndepărtat prin evaporare lentă sub vid. Polimerul impregnat a fost spălat cu apă distilată și uscat timp de 24 de ore la temperatura de 50°C. Pentru a determina cantitatea de extractant (DEHPA) care s-a impregnat pe suportul polimeric, s-a luat o anumită cantitate de soluție filtrată, înainte de spălarea cu apă a polimerului impregnat și a fost titrată cu NaOH 0,1 M. Conținutul de DEHPA impregnat pe polimeri a fost de aproximativ 0,2-0,3 g DEHPA/g de rășină polimerică [23, 30, 35].

De asemenea pentru a stabili raportul optim între polimer și extractant, materialul obținut prin metoda SIR a fost preparat, utilizând patru rapoarte diferite de impregnare polimer:extractant(DEHPA) și anume: 1:0,05; 1:0,1; 1:0,15 și 1:0,2 și s-a constatat că raportul optim este de 0,1 g DEHPA/g polimer [24, 30, 36].

Astfel, în continuare toate studiile au fost efectuate, utilizând acest raport între polimer și extractant.

În [figura 3](#) este prezentată schema de impregnare utilizând metoda de obținere a materialelor prin impregnare în regim dinamic, pe coloană.



Figura 3. Schema de obținere a materialelor prin impregnare, utilizând metoda de impregnare în regim dinamic, pe coloană

Suportul polimeric este introdus într-o coloană după imersarea acestuia în solvent [\[20, 21, 25\]](#).

Extractantul este dizolvat în alcool etilic și introdus într-o coloană de sticlă, cu diametrul de 4 cm și înălțimea de 15 cm, cu un debit de curgere de 0,1 L/h, până când concentrația acestuia la intrarea și ieșirea din coloană este aceeași. Materialul rezultat este spălat cu apă distilată, filtrat utilizând o pompă de vid și uscat la temperatura de 50°C, timp de 24 ore [\[9\]](#).

Această metodă prezintă avantajele unui timp scurt de impregnare și a unei eficiențe ridicate, metodă care poate fi aplicată nu numai în laborator ci și la scară industrială.

- metoda de obținere a materialelor prin sinteză chimică, utilizând reacția „One-Pot” Kabatachnik-Fields [4, 38, 39, 132].

În studiile efectuate s-au obținut 10 materiale prin sinteză chimică.

Pentru sinteza acestor materiale s-a utilizat copolimer stiren-1% divinilbenzen (St-1%DVB) și copolimer stiren-15% divinilbenzen (St-15%DVB) grefat cu grupări amino, acid fenilfosfinic și fenilfosfonic, benzaldehidă și propionaldehidă la diferite rapoarte molare.

În [tabelele 3-5](#) sunt prezentate caracteristicile copolimerilor funcționalizați cu grupări aminofosfinice ([tabelul 3](#)) și cu grupări aminofosfonice ([tabelul 4 și 5](#)).

În [figura 4](#) sunt prezentate modalitățile de sinteză a materialelor cu grupări de acid aminofosfinice grefate pe copolimerul stiren-1% divinilbenzen (S2 și S4), iar în [figurile 5 și 6](#) sunt prezentate structurile copolimerilor obținuți [4, 38, 39].

Tabelul 3. Caracteristicile copolimerului stiren-divinilbenzen (St-DVB) funcționalizat cu grupări de acid aminofosfinic

Cod probă	Conținut de fosfor, %	Concentrația reziduală de grupări amino, mmoli grupări amino/g copolimer	Concentrația de ligand, mmoli acid aminofosfinic /g copolimer	Randament modificare, %
S1	4,60	0,07	1,39	95,2
S2	3,12	0,5	1,00	66,6
S3	3,80	0,47	1,17	71,43
S4	4,22	0,15	1,34	90,5
C1	2,03	0,88	0,66	42,7
C2	1,80	0,98	0,55	35,9

Tabelul 4. Caracteristicile copolimerilor „gel” stiren-1% divinilbenzen, funcționalizați cu grupări acide aminofosfonice (APA1 și APA2) [4]

Cod	P (%)	x	Y*	G _F ** (mmol acid aminofosfonic/g copolimer)	η _F *** (%)	M _{mf} ****
APA1	4,71	0,21	0,20	1,38	95,24	144
APA2	3,92	0,21	0,15	1,16	71,42	128

$$* y = \frac{\%P \cdot M_{mi}}{100 \cdot n_P \cdot A_P - \%P \cdot (M_{SFf} - M_{SFf})},$$

$$** G_F = \frac{y}{M_{mf}},$$

$$*** \eta_F = \frac{y}{x} \cdot 100,$$

$$**** M_{mf} = M_{mi} + y \cdot (M_{SFf} - M_{SFf}), \text{ unde } M_{mi} = r \cdot M_{DVB} + x \cdot M_{SFCH_2NH_2} + (1-r-x) \cdot M_S,$$

Tabelul 5. Caracteristicile copolimerilor „macroporoși” stiren-15% divinilbenzen, funcționalizați cu grupări acide aminofosfonice (APA3 și APA4) [4]

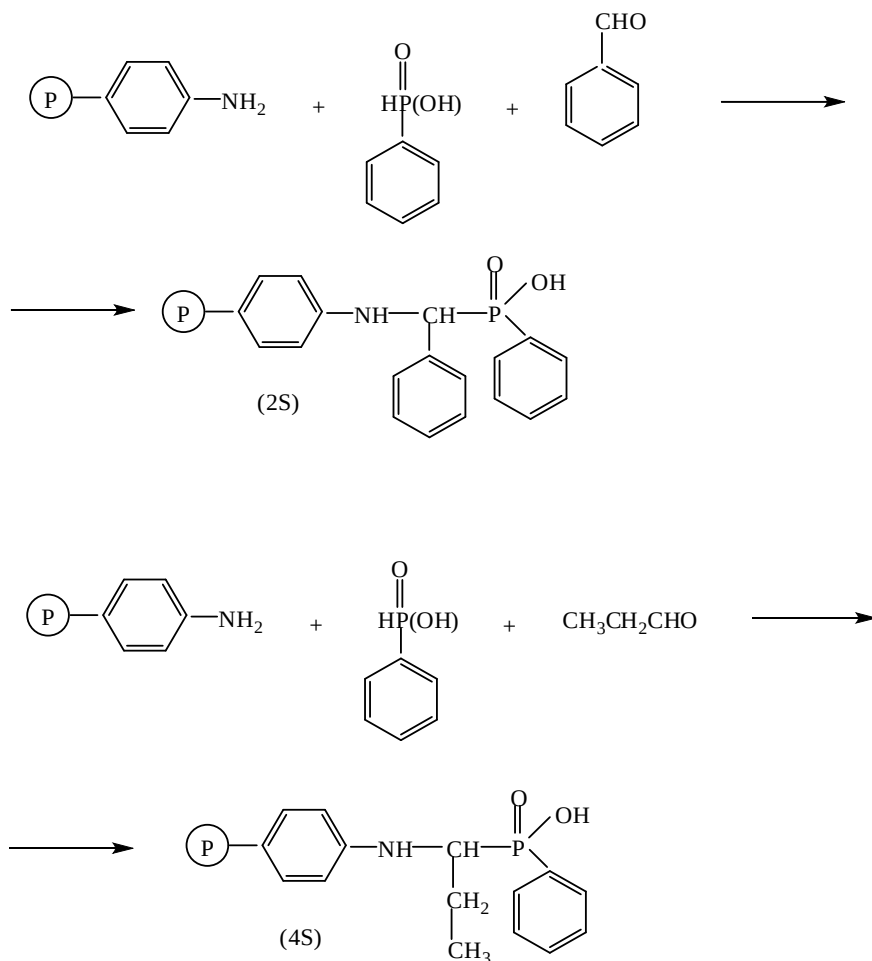
Cod	P (%)	x	y	z*	G _F ** (mmol acid aminofosfonic/g copolimer)	η _F *** (%)	M _{mf} ****
APA3	2,06	0,30	0,22	0,094	0,65	42,72	142,92
APA4	1,92	0,30	0,22	0,079	0,56	35,90	142,34

$$^* z = \frac{\%P \cdot M_{mi}}{100 \cdot n_P \cdot A_P - \%P \cdot (M_{SFf} - M_{SFi})},$$

$$^{**} G_F = \frac{z}{M_{mf}},$$

$$^{***} \eta_F = \frac{z}{y} \cdot 100,$$

$$^{****} M_{mf} = M_{mi} + z \cdot (M_{SFf} - M_{SFi}), \text{ unde } M_{mi} = r \cdot M_{DVB} + (x-y) \cdot M_{SFCH_2Cl_2} + y \cdot M_{SFCH_2NH_2} + (1-r-x) \cdot M_S$$

**Figura 4.** Prepararea grupărilor de acid aminofosfonice grefate pe copolimerul stiren-1% divinilbenzen S2 și S4 [39]

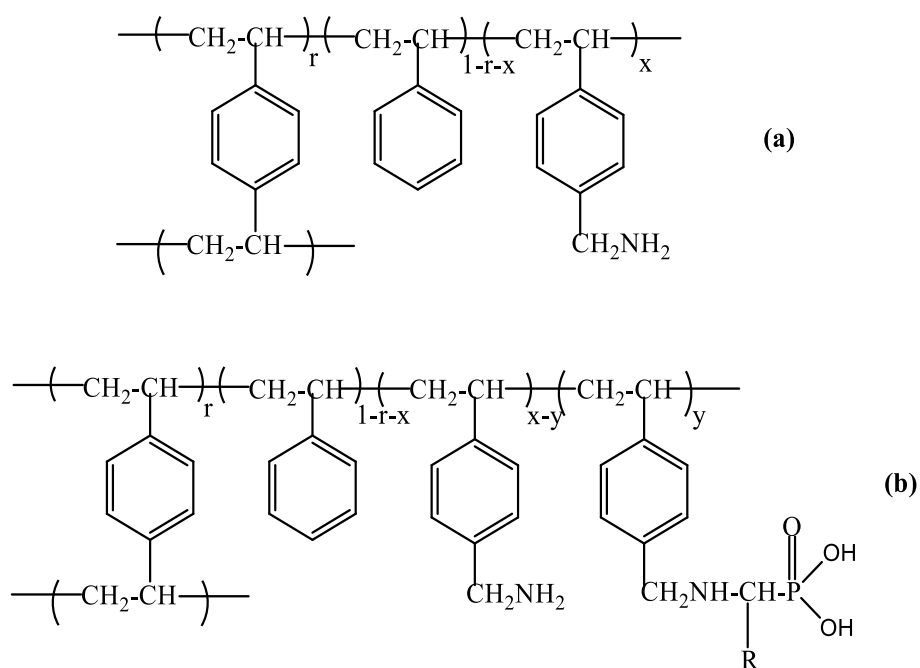


Figura 5. Structura copolimerului initial AP (a) și cea a colimerilor functionalizați (R:-C₆H₅=APA1 și R:-C₂H₅=APA2) (b) [4]

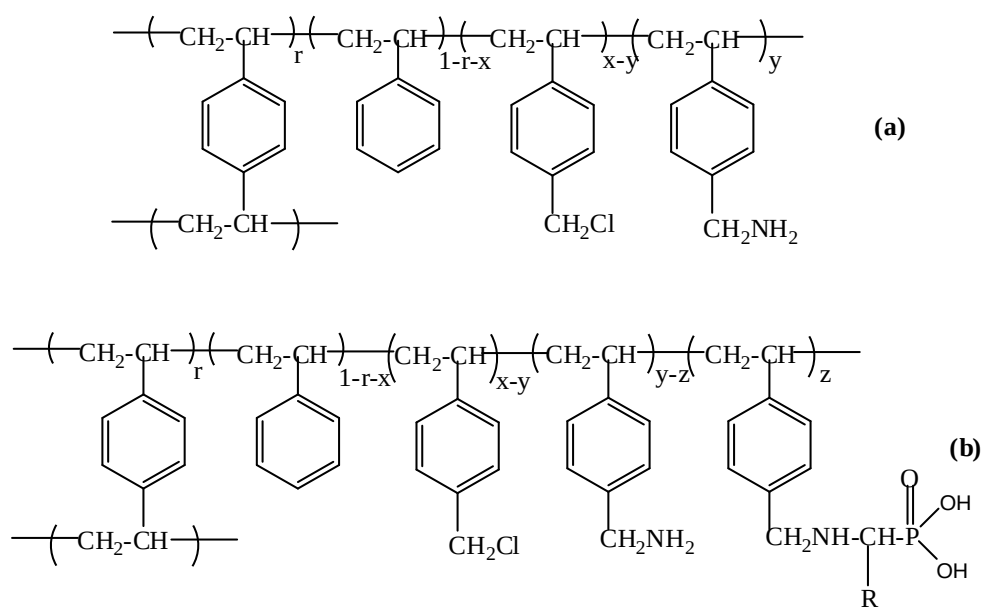


Figura 6. Structura copolimerului initial AP(a) și cea a colimerilor functionalizați (R:-C₆H₅=APA3 și R:-C₂H₅=APA4) (b) [4]

2.4. CARACTERIZAREA MATERIALELOR

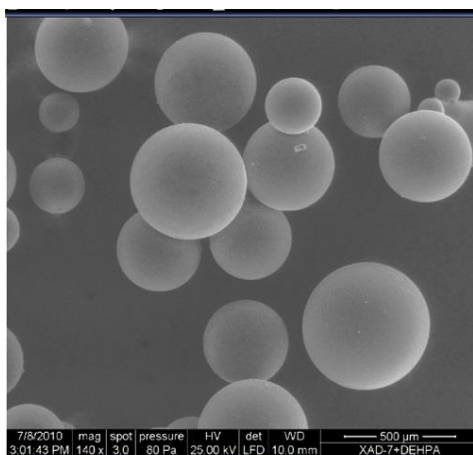
Materialele obținute au fost caracterizate fizico-chimic pentru a pune în evidență prezența grupărilor de acid di-(2-etilhexil)fosforic (DEHPA) pe suportul polimeric, precum și prezența grupărilor de acid aminofosfinic și aminofosfonic în cazul sintezei chimice a materialelor.

Toate acestea au fost puse în evidență prin metode fizico-chimice de analiză și anume: microscopie electronică de scanning (SEM), dispersie de raze X (EDX), spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) și analiză termică.

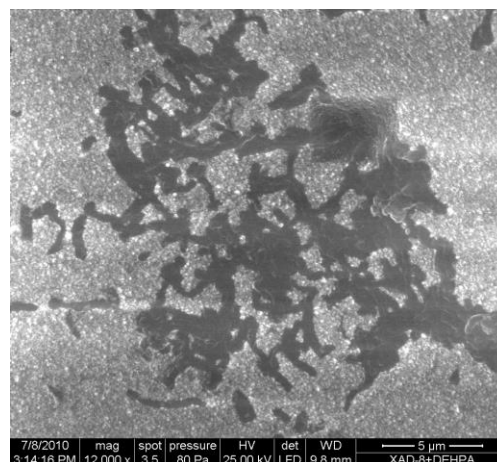
2.4.1. Caracterizarea materialelor obținute prin microscopie electronică de scanning (SEM)

Pentru a vizualiza caracteristicilor suprafețelor la magnificații diferite s-a efectuat microscopie electronică de scanning (SEM) materialelor obținute prin impregnare și a celor obținute prin sinteză chimică. Analizele s-au efectuat utilizând un microscop electronic de baleaj cuplat cu dispersie de raze X (SEM-EDX) de tip Quanta FEG 250.

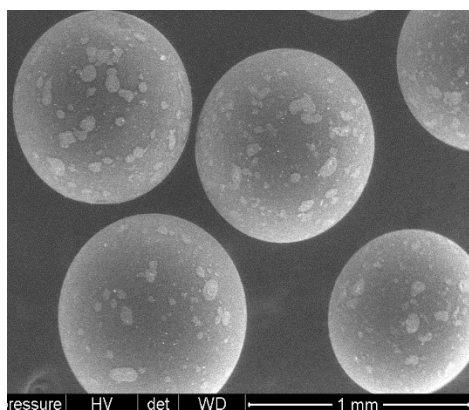
În [figura 7. a-e](#) sunt prezentate imaginile SEM ale materialelor obținute prin metoda de impregnare SIR.



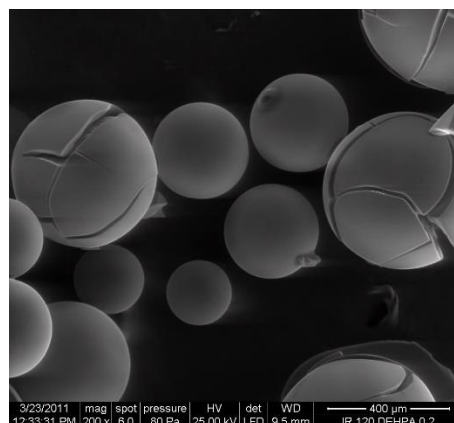
a. Imaginea SEM-XAD7-DEHPA



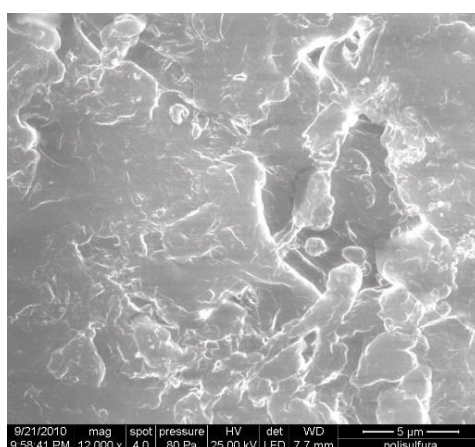
b. Imaginea SEM-XAD8-DEHPA



c. Imaginea SEM-XAD4-DEHPA



d. Imaginea SEM-IRA120(Na)-DEHPA



e. Imaginea SEM-PFs-DEHPA

Figura 7. Imaginile SEM ale polimerilor obținuți prin metoda de impregnare SIR [33, 133]

Din imaginile SEM ([figura 7. a-e](#)) se observă că materialul prezintă fisuri sau modificări structurale, sub formă de aglomerări, acest fapt se poate explica printr-o posibilă încărcare a suprafeței în urma funcționalizării prin impregnare cu grupări de fosfor. De asemenea legarea DEHPA pe suportul polimeric schimbă și morfologia perlelor de rășină polimerică.

În [figura 8](#) este prezentată imaginea SEM pentru materialele sintetizate prin reacție chimică și anume a copolimerilor stiren-1% divinilbenzen grefați cu grupări aminofosfinice.

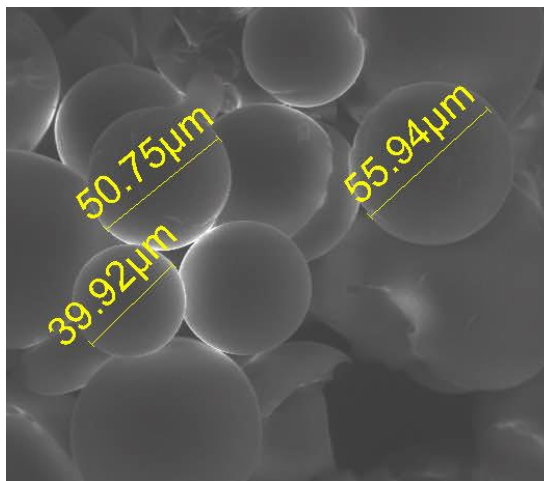
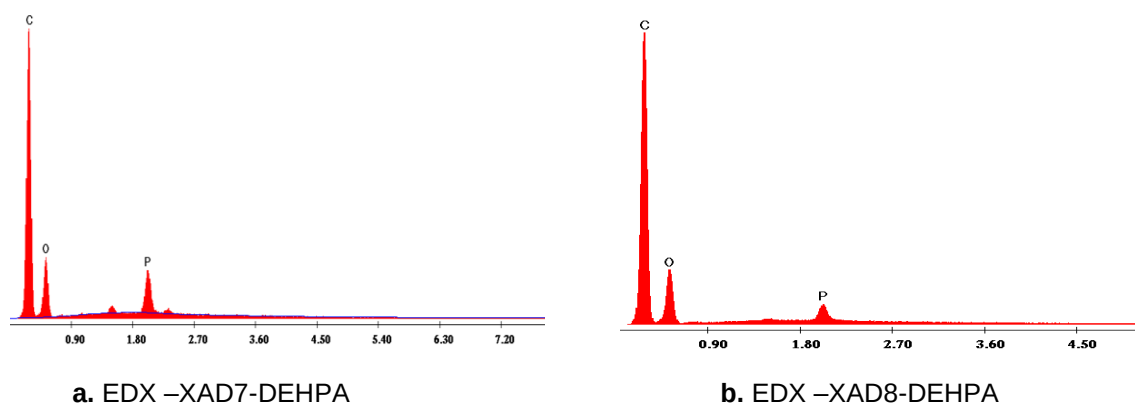


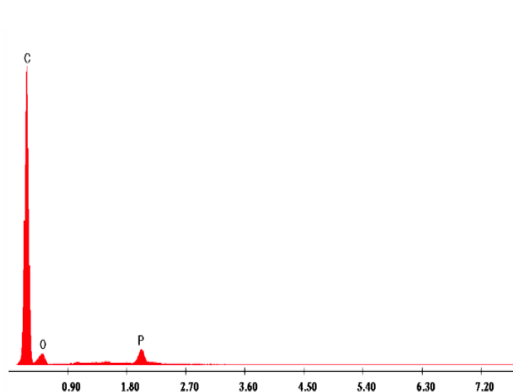
Figura 8. Imaginea SEM pentru copolimerii stiren-1% divinilbenzen grefați cu grupări aminofosfinice [39]

Se observă prezența unor microgranule pe suprafața suportului copolimeric, care pot fi atribuite grupărilor acidului aminofosfonic. Totodată se observă că particulele prezintă dimensiuni variate, de la 39 până la ~ 60 μm.

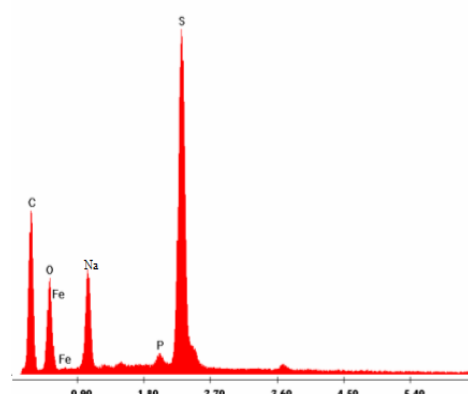
2.4.2. Caracterizarea materialelor obținute prin dispersie de raze X (EDX)

Pentru a evalua compoziția chimică a elementelor structurale submicronice (incluziuni, precipitate, fisuri), materialelor obținute prin metode fizico-chimice de funcționalizare și prin sinteză chimică li s-au efectuat spectre de dispersie de raze X – EDX. În figura 9. a-e sunt prezentate spectrele EDX ale materialelor obținute prin metoda de impregnare SIR.





c. EDX –XAD4-DEHPA



d. EDX –IRA120(Na)-DEHPA

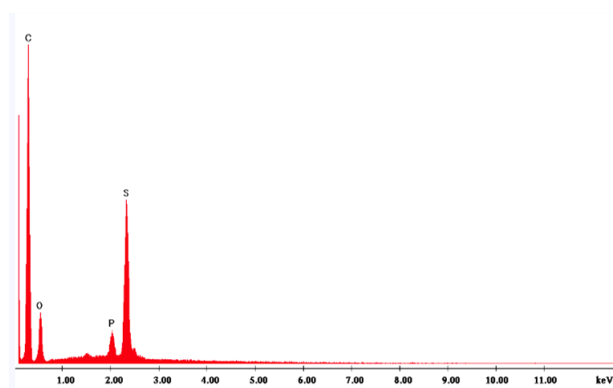
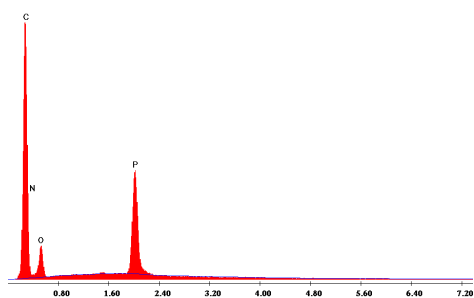
e. EDX PF₅-DEHPA

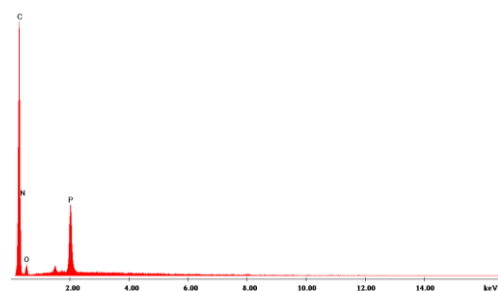
Figura 9. Spectrele de dispersie de raze X-EDX ale materialelor obținute prin metoda de impregnare SIR [24, 33, 36, 133]

Din spectrele de dispersie de raze X-EDX, se poate observa prezența picurilor caracteristice fosforului din acidul di-(2-etilhexil) fosforic, ceea ce confirmă faptul că suportul solid polimeric a fost funcționalizat.

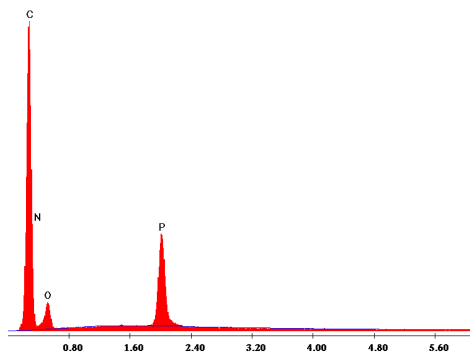
În figura 10. a-f sunt prezentate spectrele de dispersie de raze X-EDX ale polimerilor obținuți prin sinteză chimică.



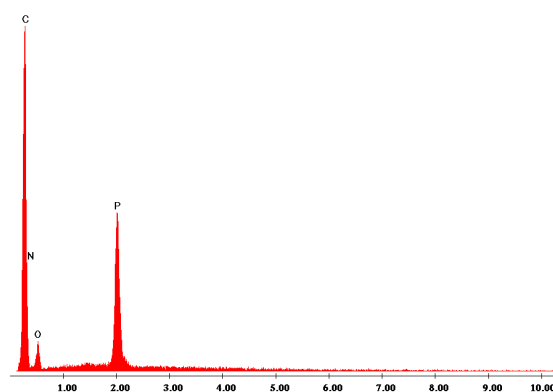
a. EDX –S1



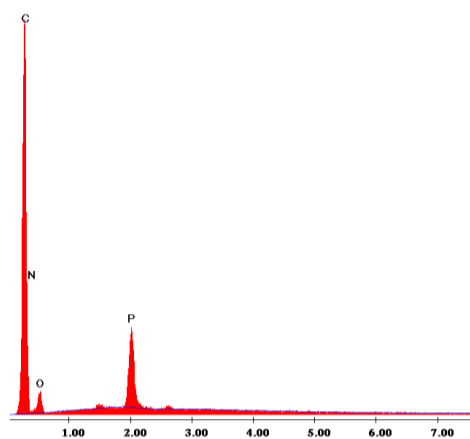
b. EDX-S2



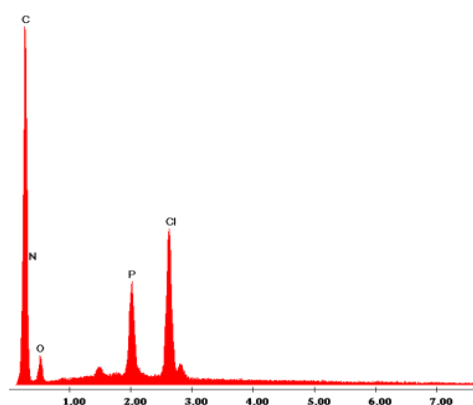
c. EDX –S3



d. EDX –S4



e. EDX –APA1



f. EDX-APA3

Figura 10. Spectrele de dispersie de raze X-EDX ale polimerilor obținuți prin sinteză chimică [4, 38, 39]

Din spectrele de dispersie de raze X (EDX) se poate observa prezența picurilor caracteristice fosforului din acidul fenilfosfinic și acidul fenilfosfinic utilizați la sinteză.

De asemenea acestea dovedesc, funcționalizarea cu grupe de acid aminofosfinic și aminofosfonic a suportului solid polimeric.

2.4.3. Caracterizarea materialelor obținute prin spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectrele în infraroșu FT-IR au fost efectuate utilizând spectrofotometrul de tip Shimadzu în domeniul de lungimi de undă între $4000-400\text{ cm}^{-1}$, cu rezoluție de 2 cm^{-1} și 40 de scanări utilizând pastile de KBr.

În [figura 11. a-c](#) sunt prezentate spectrele în infraroșu FT-IR pentru materialele obținute prin metoda SIR de funcționalizare a polimerilor de tip Amberlite XAD cu acid di-2- etil-hexil fosforic (DEHPA).

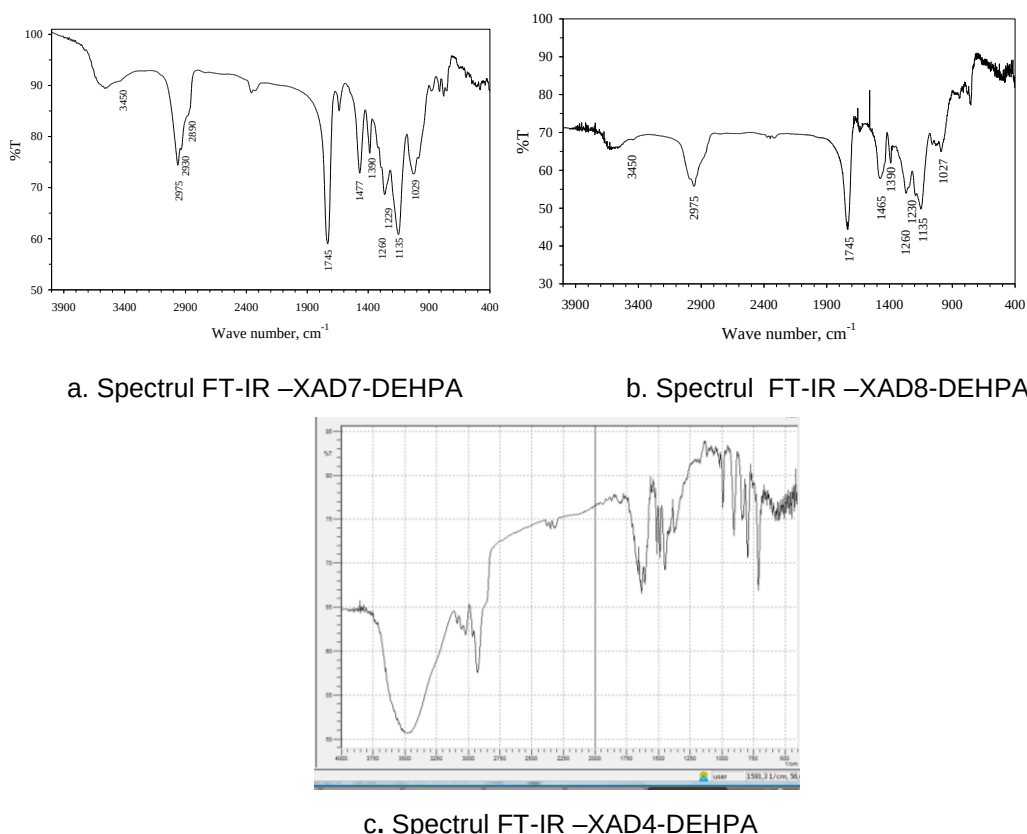


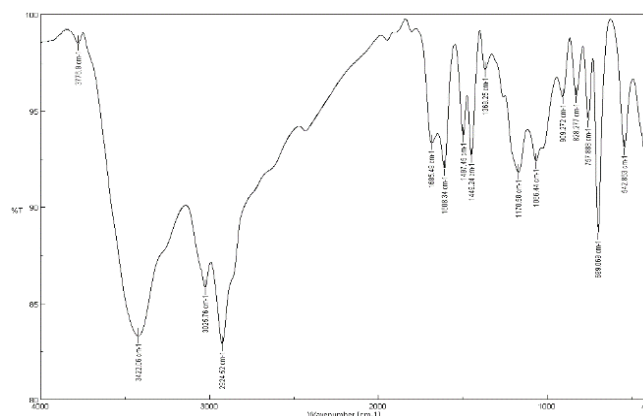
Figura 11. Spectrele în infraroșu, FT-IR ale materialelor obținute prin metoda SIR de funcționalizare a polimerilor de tip Amberlite XAD cu DEHPA [23, 33]

Din spectrul în infraroșu, FT-IR prezentat în [figura 11.a.](#) se remarcă frecvențele de vibrație a legăturii C-H, specifice esterului acrilic și anume la lungimile de undă 2975 cm^{-1} , 2890 cm^{-1} și 1477 cm^{-1} . Se mai remarcă la lungimea de undă 1735 cm^{-1} o bandă specifică legăturii C=O. Tot din spectrul FT-IR, se poate observa că la lungimea de undă 2340 cm^{-1} apar vibrații caracteristice legăturii P-OH; la lungimile de undă 1229 cm^{-1} și 1230 cm^{-1} apar vibrațiile caracteristice legăturii P=O și la lungimile de undă 1029 cm^{-1} și 980 cm^{-1} apar vibrațiile caracteristice grupării P-O-C, legături specifice acidului di-(2-dietil-hexil) fosforic-DEHPA, utilizat ca și extractant [23, 24].

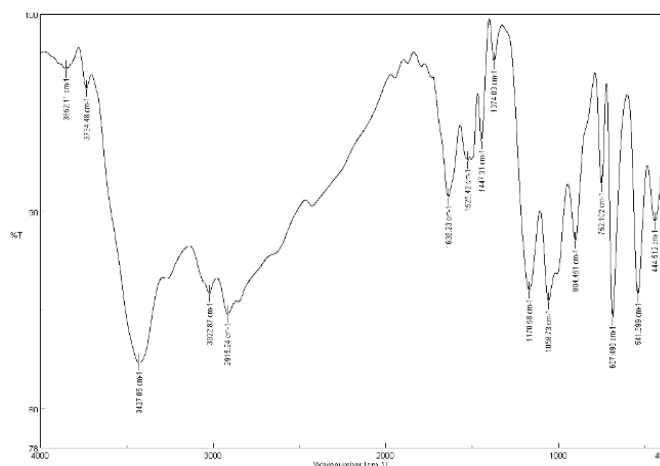
Din spectrul în infraroșu FT-IR prezentat în [figura 11.b.](#) specific rășinii XAD-8 impregnată cu DEHPA se remarcă picuri la lungimile de undă 1390 cm^{-1} , 1477 cm^{-1} și 2975 cm^{-1} , caracteristice vibrației grupării C-H; un pic la lungimea de undă 1745 cm^{-1} caracteristic grupării C=O. Se observă două benzi de adsorbție la lungimile de undă 1135 cm^{-1} și 1260 cm^{-1} atribuite grupărilor C-O. Faptul că rășina a fost funcționalizată cu grupări de fosfor din DEHPA, se poate constata din prezența picurilor specifice grupărilor P=O la lungimea de undă 1230 cm^{-1} și a grupărilor specifice grupărilor P-O-C la lungimea de undă 1027 cm^{-1} [33].

Din spectrul FT-IR prezentat în [figura 11.c.](#) pe lângă benzile caracteristice grupărilor C-H de la lungimile de undă 1389 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} și 2977 cm^{-1} se pot observa vibrațiile legăturilor caracteristice legăturii P-OH, la lungimea de undă 2350 cm^{-1} ; pentru legătura P=O apar vibrații la lungimile de undă 1229 și 1230 cm^{-1} și pentru legătura P-O-C apar vibrații la lungimile de undă 1025 cm^{-1} și 975 cm^{-1} . Din aceste date se confirmă faptul că polimerul a fost impregnat.

În [figura 12.a-b.](#) sunt prezentate spectrele FT-IR ale polimerilor cu grupări aminofosfinice și aminofosfonice obținuți prin sinteză chimică.



a. Spectrul FT-IR a polimerului de tip C



b. Spectrul FT-IR a polimerului de tip S

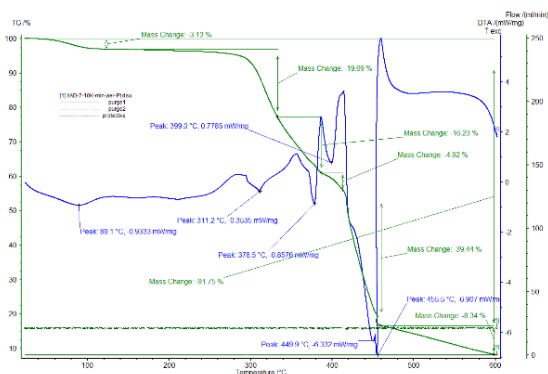
Figura 12. Spectrele în infraroșu FT-IR ale polimerilor cu grupări aminofosfinice și aminofosfonice obținuți prin sinteză chimică

Din spectrul FT-IR (figura 12) se remarcă frecvențele de vibrație a legăturii C-H, specifică divinilbenzenului și anume la lungimile de undă 3000 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} și 2915 cm^{-1} . Lungimile de undă la 1685 cm^{-1} , 1683 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} și 1525 cm^{-1} confirmă prezența formațiunilor caracteristice grupărilor amino. Din spectrul FT-IR, se poate observa vibrațiile caracteristice legăturilor P=O de la lungimera de undă 1170 și P-O--C de la lungimile de undă 1066 cm^{-1} , 1059 cm^{-1} , 909 cm^{-1} și 904 cm^{-1} , legături caracteristice acidului fosfinic și fosfonic utilizat la sinteză.

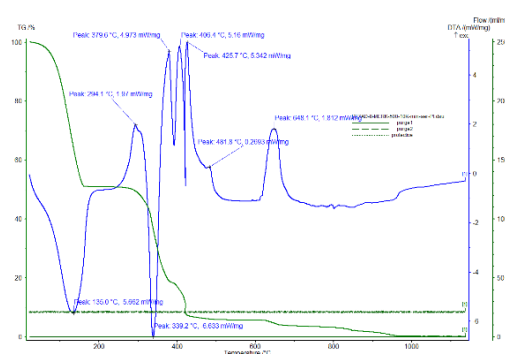
2.4.4. Caracterizarea materialelor obținute prin analiză termică

Din analiza termică se poate determina stabilitatea termică a polimerilor. Aceasta s-a efectuat utilizând balanța de analiză termică de tip TGA/SDTA 851-LF1100—Mettler cu viteză de încălzire de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ în atmosferă de azot în domeniul de temperatură de $25\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru polimerii obținuți prin funcționalizare prin metoda SIR și $25\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru polimerii sintetizați chimic.

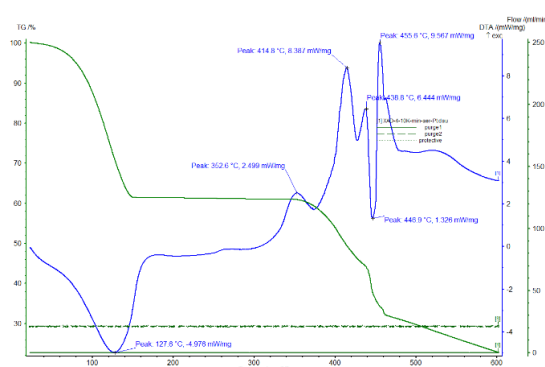
În figura 13. a-c. este prezentată comportarea termică a materialelor obținute prin modificare fizico-chimică, prin metoda SIR, pornind de la suporturi polimerice de tip Amberlite XAD și funcționalizați cu acid di-2 etilhexil fosforic (DEHPA).



a. TG-XAD7-DEHPA



b. TG-XAD8-DEHPA

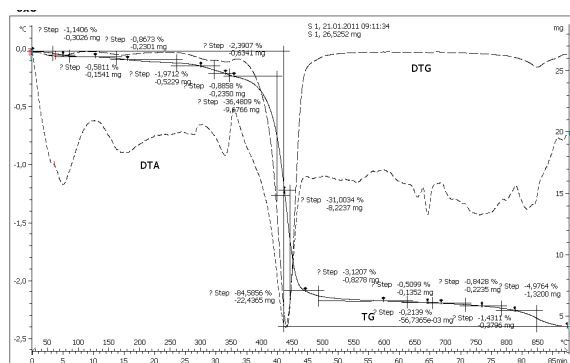


c. TG-XAD4-DEHPA

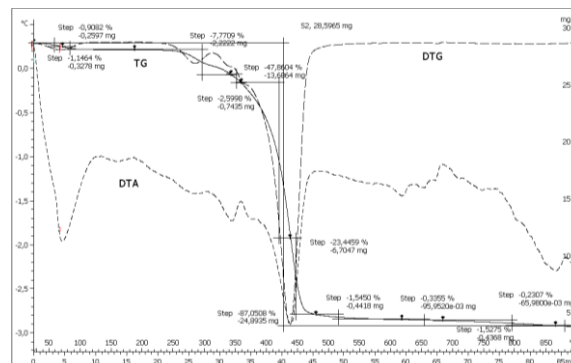
Figura 13. Analiza termică a materialelor obținute prin modificare fizico-chimică, prin metoda SIR, pornind de la suporturi polimerice de tip Amberlite XAD și funcționalizați cu acid di-2 etilhexil fosforic (DEHPA)

Din analiza termică a materialului XAD7-DEHPA (figura 13 a) se poate observa pierderea de masă. În prima etapă, în intervalul de temperatură 25-300°C, are loc o pierdere constantă de masă de ~23% atribuită evaporării fizice a apei adsorbită în polimer, dar și a apei de cristalizare. În etapa a doua, în intervalul de temperatură 300-400°C, are loc o pierdere constantă de masă de ~16%, care a fost atribuită depolarizării lanțurilor de polimerice și a degradării legărilor de C-H. În etapa a treia, în intervalul de temperatură 400-600°C, are loc o pierdere constantă de masă de ~54% care este atribuită degradării polimerului. Din analiza termică a materialelor XAD8-DEHPA (figura 13 b) și XAD4-DEHPA (figura 13 c) se observă faptul că gruparea acidului di-2 etilhexil fosforic (DEHPA) a modificat modul de descompunere termică.

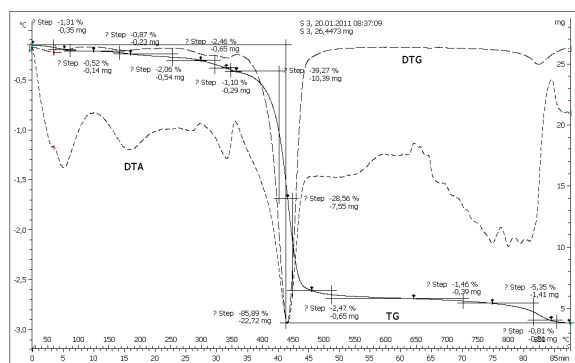
În figura 14. a-g. este prezentată analiza termică a mterialelor obținute prin sinteză chimică.



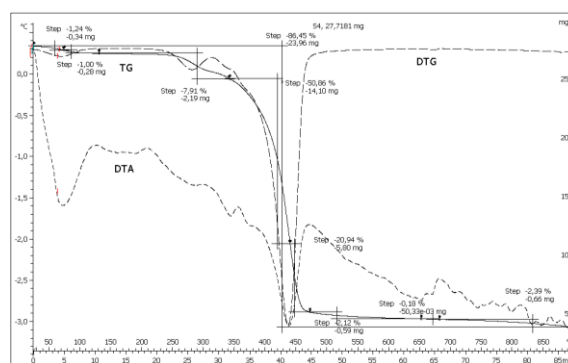
a. TG-S1



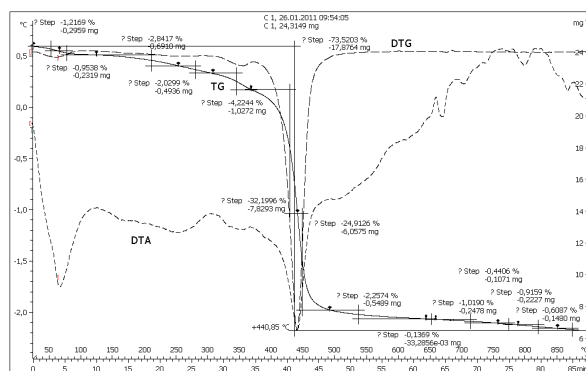
b. TG-S2



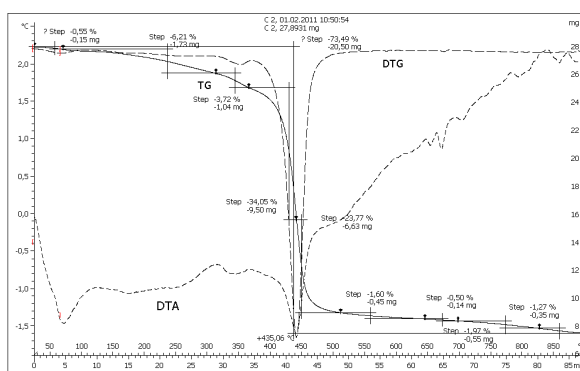
c. TG-S3



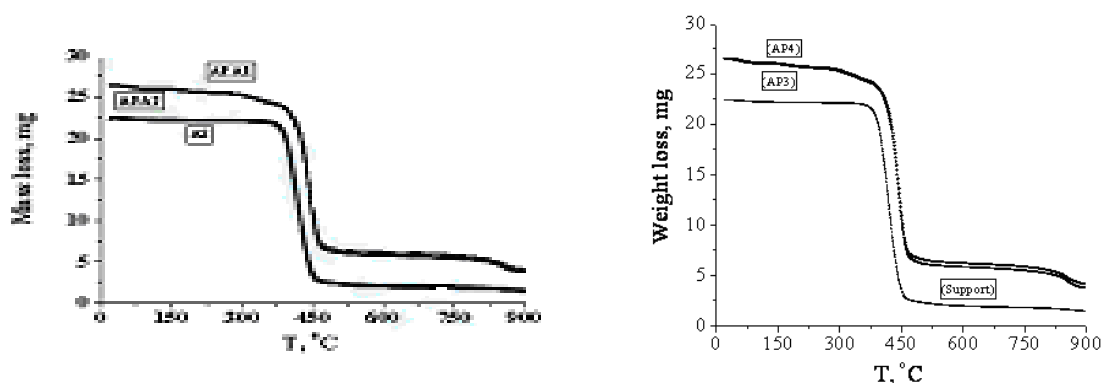
d. TG-S4



e. TG-C1



f. TG-C2



g. TG (a) suportul initial (AS), APA1 și APA2;

(h) suportul inițial (AC), APA3 și APA4

Figura 14. Analiza termică a materialelor obținute prin sinteză chimică [39, 40]

Din analiza termică a materialele de tip S (figura 14 a - d) se poate observa pierdere de masă. În prima etapă, în intervalul de temperatură 25-250°C, are loc o pierdere constantă de masa de ~3% atribuită evaporării fizice a apei adsorbită în polimer. În etapa a doua, în intervalul de temperatură 250-400°C, are loc o pierdere constantă de masa de ~12%, care a fost atribuită depolarizării lanțurilor de polistiren și a degradării legărilor de P-C din grupările pedante. În etapa a treia, în intervalul de temperatură 400-850°C, are loc o pierdere constantă de masă de ~72%, atribuită degradării divinilbenzenului [39].

Din analiza termică a materialelor AP (figura 14 g și h) se observă faptul că polimerii funcționalizați cu grupări aminofosfonice prezintă o stabilitate termică mai ridicată decât copolimerul simplu cu grupări amino utilizat ca suport, ceea ce arată faptul că gruparea acidului aminofosfonic a modificat modul de descompunere termică [4].

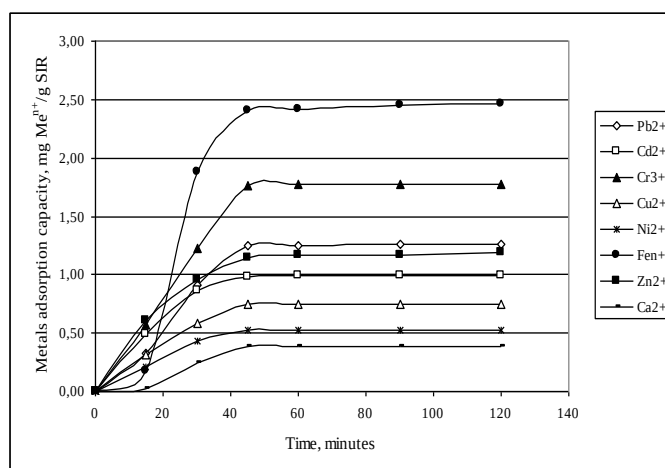
În urma caracterizării fizico-chimice a materialelor obținute, s-a constatat că indiferent de metoda utilizată, fie ea, fizico-chimică (funcționalizare/impregnare), fie sinteză chimică, materialele obținute au „primit” grupări pendante de azot, fosfor sau sulf, grupări care pot modifica în sens benefic performanțele absorbitive ale acestora.

În continuare s-au efectuat studii privind posibilele aplicații ale acestor materiale pentru îndepărtarea unor metale grele toxice prin adsorbție.

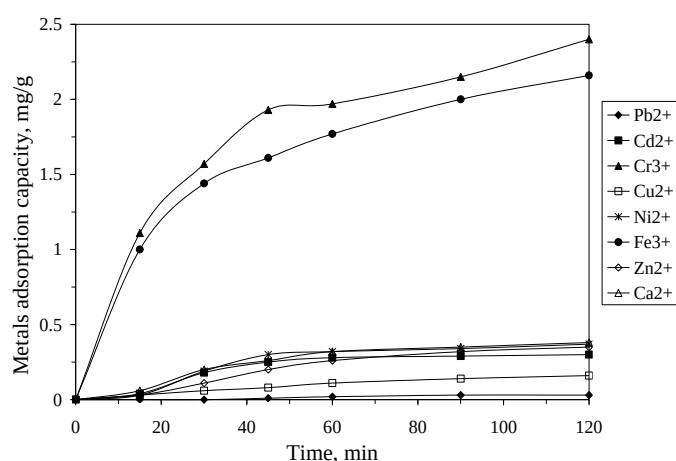
2.5. TESTAREA CAPACITĂȚII DE ADSORBȚIE A MATERIALELOR OBTINUTE PRIN METODA SIR, UTILIZÂND CA SUPORT RĂȘINI DE TIP AMBERLITE XAD

După obținerea și caracterizarea materialelor acestea au fost testate pentru a se stabili capacitățile de adsorbție în cazul eliminării unor ioni metalici bivalenți și trivalenți prezenți în ape. Pentru început s-au efectuat teste preliminare, care au stat la baza alegerii tipului de polimer utilizat ca suport în vederea proiectării și dezvoltării unui model experimental de reținere a ionilor metalici din ape.

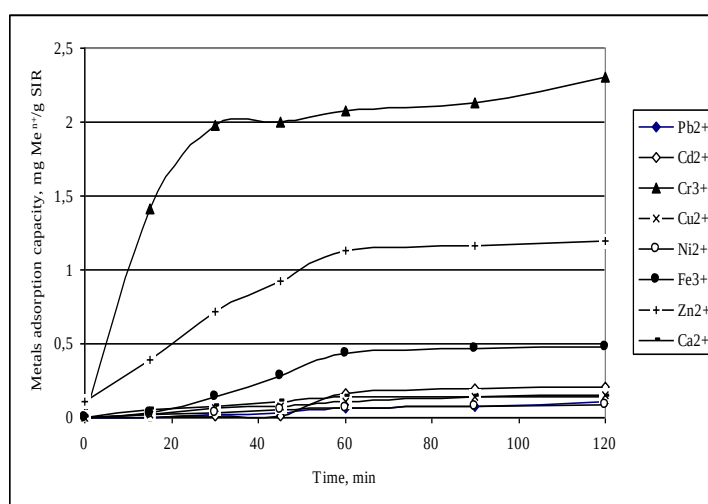
În [figura 15](#) este prezentată influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a ionilor metalici bivalenți și trivalenți (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{n+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}), prezenți în soluții apoase pe materiale obținute prin funcționalizarea polimerilor de tip Amberlite XAD, utilizați ca suport cu extractantul di-2-etilhexil fosforic (DEHPA), prin metoda SIR. Rezultatele au arătat că pentru ionii divalenți, timpul de contact necesar pentru a obține o capacitate maximă de adsorbție este de 45 minute, iar pentru ionii trivalenți de 120 minute.



a.XAD7-DEHPA



b. XAD8-DEHPA



c. XAD4-DEHPA

Figura 15. Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a ionilor metalici bivalenți și trivalenți pe materiale obținute prin funcționalizarea polimerilor de tip Amberlite XAD cu di-2etilhexil fosforic (DEHPA), prin metoda SIR [27, 33, 34, 133]

Totodată s-a constatat că indiferent de suportul utilizat pentru obținerea materialelor, toate au afinitate mai mare pentru ionii metalici trivalenți (Cr^{3+} și Fe^{n+}).

De asemenea s-a observat că polimerul de tip Amberlite XAD7 impregnat cu DEHPA prezintă afinitate mare în cazul tuturor ionilor metalici studiați, prezentând capacitate mare de adsorbție (între 0,5 și 2,5 mg Me^{n+}/g material), față de ceilalți polimeri, în cazul cărora pentru marea majoritate a ionilor metalici capacitatea de adsorbție se limitează la maxim 0,5 mg Me^{n+}/g material.

Din acest motiv, în continuare cercetările au avut la bază pentru obținerea materialelor, ca suporturi, polimerii cu matricea de tip ester acrilat și anume Amberlite XAD7 și Amberlite XAD8.

2.6. APLICAȚII ALE MATERIALELOR OBȚINUTE, CA MATERIALE CU PROPRIETĂȚI ADSORBANTE

Pe baza cercetărilor efectuate și a testărilor anterioare s-a constatat că materialele obținute, prezintă proprietăți adsorbante performante. Mai mult materialele obținute se adresează unor aplicații de nișă, ca de exemplu, îndepărtarea ionilor metalici din ape uzate, aceasta fiind o problemă pe plan mondial [9, 134-142].

Importanța acestui studiu din punct de vedere științific și tehnologic constă în necesitatea de a demonstra progresul, modelarea și controlul procesului de adsorbție a ionilor metalici prin găsirea de soluții practice, dar și prin aplicarea unor metode noi de modificare chimică a materialelor în vederea îmbunătățirii proprietăților adsorbante.

În acest sens s-au efectuat studii cinetice, de echilibru și termodinamice pentru a stabili performanțele de adsorbție a materialelor sintetizate prin funcționalizare cu grupări de azot, fosfor și sulf în vederea eliminării ionilor metalici din soluții apoase.

Au fost studiați o serie de parametri fizico-chimici și anume: pH-ul soluțiilor, cantitatea de material adsorbant, timpul de contact, concentrația inițială a ionilor metalici și temperatura.

pH-ul soluției a fost măsurat utilizând pH-metrul de tip CRISON MultiMeter MM41. Procesul de adsorbție s-a efectuat în regim static, utilizând un shaker de tip Julabo SW23, prin agitare cu o viteză de rotație de 200 rot/min. Pentru analiza ionilor metalici s-a utilizat spectrofotometrul Varian SpectrAA 280 FS.

Capacitatea de adsorbție a materialelor s-a calculat conform ecuației 1:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}, \quad (1)$$

unde: q_t (mg/g) reprezintă cantitatea de Me^{n+} adsorbită pe un gram de adsorbant la un anumit timp t ,
 C_0 și C_t reprezintă concentrația Me^{n+} din soluție în momentul inițial și la timpul t (mg/L),

V reprezintă volumul soluției (mL), iar
m cantitatea de material adsorbant utilizată (g).

Eficiența procesului sau gradul de eliminare al ionilor metalici Me^{n+} s-a calculat conform ecuației 2:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100, \quad (2)$$

unde: η (%) reprezintă gradul de eliminare/îndepărtare a ionilor metalici Me^{n+} ,
 C_0 și C_t (mg/L), reprezintă concentrația Me^{n+} din soluție în momentul inițial și la timpul t

Pentru a determina capacitatea maximă de adsorbție a materialelor obținute, datele obținute în momentul stabilirii echilibrului au fost modelate cu ajutorul ecuațiilor izotermelor Freundlich și Langmuir.

Forma liniară a izotermei Freundlich poate fi scrisă conform ecuației 3:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (3)$$

iar forma liniară a izotermei Langmuir poate fi scrisă conform ecuației 4:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}, \quad (4)$$

unde: C_e reprezintă concentrația reziduală a Me^{n+} în soluție la echilibru (mg/L),
 q_m capacitatea maximă de adsorbție (mg/g),
 K_F și $1/n$ sunt constante ce se referă la capacitatea de adsorbție relativă a adsorbantului și la intensitatea adsorbției,
 K_L este constanta Langmuir ce se referă la energia liberă de adsorbție [134, 143, 144].

Prin reprezentarea grafică a C_e/q_e funcție de C_e se obține o dreaptă din a cărei pantă se calculează constanta Langmuir K_L și capacitatea maximă de adsorbție a materialelor. Prin reprezentarea grafică a $\ln q_e$ funcție de $\ln C_e$ se obține o dreaptă din a cărei pantă se pot determina constantele K_F și $1/n$.

Valorile factorului R_L care este utilizat pentru a descrie caracteristicile izotermei Langmuir este descris de ecuația 5.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

($R_L > 1$ – adsorbție nefavorabilă, $R_L = 1$ – adsorbție liniară, $0 < R_L < 1$ – adsorbție favorabilă și $R_L = 0$ – adsorbție ireversibilă) [143].

Cu scopul de a determina cinetica adsorbției ionilor metalici pe materialele obținute, rezultatele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul modele cinetice și anume: modelul cinetic de pseudo-ordin-unu propus de Lagergren (1898) [143, 145, 146].

Modelul cinetic de pseudo-ordin-unu este dat de ecuația 6:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \text{ aceasta fiind forma liniară,} \quad (6)$$

iar pentru modelului cinetic de pseudo-ordin-doi forma liniară este dată de ecuația 7:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (7)$$

unde: q_t și q_e reprezintă cantitățile de metal pe un gram de adsorbant la timpul t , respectiv la timpul de echilibru (mg/g);

k_1 – constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin-unu (min^{-1}),

k_2 este constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin-doi ($\text{min}^{-1}(\text{mg/g})^{-1}$).

Constanta de viteză pentru modelul pseudo-ordin-unu se determină din reprezentarea liniară a $\ln(q_e - q_t)$ funcție de timp, iar constanta de viteză pentru modelul pseudo-ordin-doi este estimată din reprezentarea liniară a t/q_t funcție de timp.

Funcție de valorile constantelor și ale coeficienților de regresie (R^2) obținuți, se poate stabili modelul cinetic care descrie cel mai bine procesul de adsorbție. Astfel, cu cât R^2 este mai apropiat de valoarea 1, cu atât procesul de adsorbție este descris mai bine.

Comportamentul termodinamic al materialelor în timpul procesului de adsorbție s-a determinat din calculul energiei libere Gibbs (ΔG^0), care se poate calcula cu relația Gibbs-Helmoltz [134, 143-145] descrisă în ecuația 8:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

unde: ΔH^0 and ΔS^0 sunt variația entalpiei standard, respectiv variația entropiei standard.

Variațiile entalpiei și entropiei pot fi determinate din relația dintre constanta de echilibru (sau coeficientul de distribuție, K_d) și ΔH^0 descrisă de ecuația Clausius-Clapeyron (care arată modul în care constanta de echilibru variază cu temperatura):

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (9)$$

unde K_d poate fi determinată din următoarea ecuație [143, 146, 147]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{C_e \cdot m}, \quad (10)$$

unde: C_0 și C_e reprezintă concentrația Me^{n+} din soluție la momentul inițial și la echilibru, (mg/L), V reprezintă volumul soluției (mL), iar m cantitatea de material adsorbant utilizată (g).

Din reprezentarea grafică $\ln K_d$ funcție de $1/T$ se obține o dreaptă din a cărei pantă se determină entalpia și entropia, care ulterior vor fi utilizate pentru calculul energiei libere Gibbs.

2.6.1. Eliminarea ionilor metalici din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materialele obținute prin metoda SIR (Solvent Impregnated Resin)

2.6.1.1. Eliminarea zincului și cadmiului din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materialul XAD7-DEHPA

Deoarece din datele prezentate anterior privind testarea capacității de adsorbție a materialelor, a căror suport este polimerul de tip Amberlite XAD obținute prin metoda SIR, s-a constatat că în cazul materialului obținut din polimerul de tip Amberlite XAD7 impregnat cu DEHPA prezintă capacitate de adsorbție mare pentru ionii metalici bivalenți dar și pentru ionii metalici trivalenți spre deosebire de celelalte materiale care au afinitate mare doar pentru ionii metalici trivalenți (Cr^{3+} și Fe^{n+}), în continuare se va prezenta mecanismul de adsorbție al ionilor metalici de Zn^{2+} și Cd^{2+} din ape pe materialului XAD7-DEHPA [23].

Performanțele adsorbitive ale materialelor sunt date de capacitatea de adsorbție q_e (mg/g)-cantitatea de Me^{2+} adsorbit pe gram de adsorbant [10, 148, 149].

În [tabelul 6](#) sunt prezentate condițiile de desfășurare al procesului de adsorbție.

Tabelul 6. Condițiile de desfășurare al procesului de adsorbție

Materialul	Ionul metalic	Intervalul de pH	Raportul S:L	Intervalul concentrației inițiale a ionilor metalici , mg/L	Intervalul timpului de contact, min	Temperaturile de lucru, K
XAD7-D2EHPA	Cd^{2+}	1-8	0,1g:0,025L	5-40	5-120	298, 303, 318
	Zn^{2+}					

a. Efectul pH-ului și a timpului de contact

pH-ul soluțiilor reprezintă cea mai semnificativă variabilă, care are efect asupra afinității materialului pentru un anumit ion. Această influență a pH-ului este legată de forma ionului metalic în soluție, precum și de gruparea funcțională a extractantului.

Pe măsură ce pH-ul crește, ionul H^+ este deplasat din grupul funcțional al extractantului permițând astfel fixarea ionilor metalici pe material [9, 23, 150, 151].

În figura 16 este prezentată influența pH-ului asupra capacității de adsorbție a ionilor metalici bivalenți (Zn^{2+} , Cd^{2+}) pe materialul XAD7-D2EHPA și asupra eficienței procesului, la o concentrație inițială a ionilor metalici de $C_0=10\text{mg/L}$, un timp de contact de 2 ore și la temperatura de 25°C . S-a observat o creștere a capacității de adsorbție odată cu creșterea pH-ului, atingându-se maximul la $\text{pH}=4$ pentru ambii ioni metalici studiați. La această valoare a pH-ului s-au atins grade ridicate de îndepărtare a ionilor metalici, $\sim 85\%$ pentru Cd^{2+} și $\sim 96\%$ pentru Zn^{2+} .

Este cunoscut faptul că la $\text{pH}=8,85$ pentru Cd^{2+} și $\text{pH}=8,24$ pentru Zn^{2+} începe procesul de precipitare a hidroxizilor celor două metale, din această cauză procesul de adsorbție s-a efectuat până la $\text{pH}=8$, pentru a evita precipitarea [152, 153].

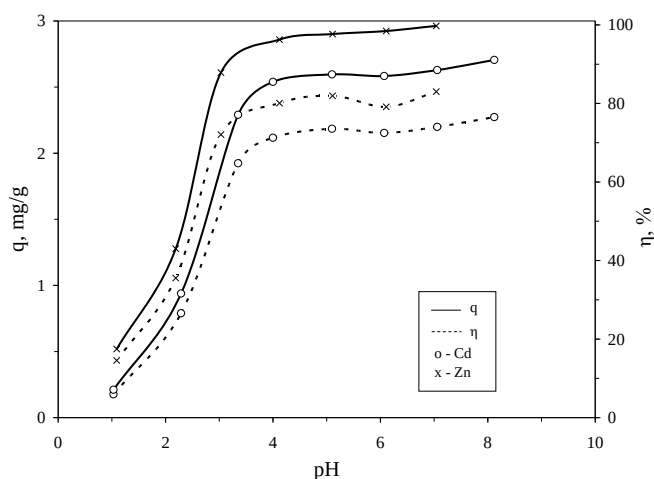


Figura 16. Influența pH-ului asupra capacității de adsorbției a Cd^{2+} și Zn^{2+} pe materialul XAD7-D2EHPA și asupra eficienței procesului, la o concentrație inițială Me^{2+} de $C_0=10\text{mg/L}$; timp de contact =2h și temperatura de 25°C [23]

În figura 17 este prezentată influența timpului de contact asupra procesului de eliminare a ionilor metalici bivalenți. Procesul a fost condus la pH=4 și la o concentrație inițială a ionilor metalici de 10 mg/L.

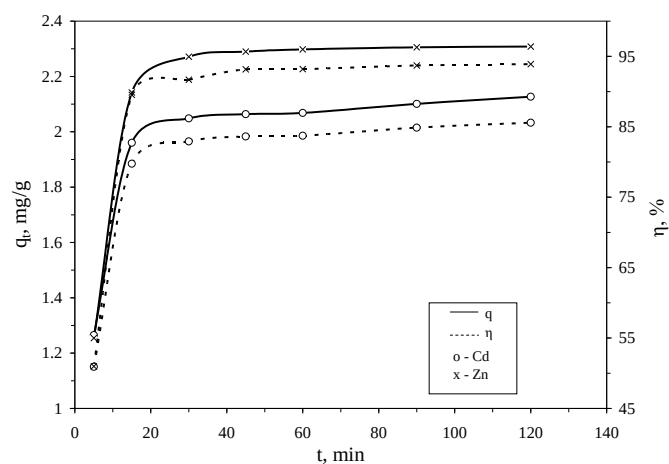


Figura 17. Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbției a Cd^{2+} și Zn^{2+} pe materialul XAD7-D2EHPA și asupra eficienței procesului, la o concentrație inițială Me^{2+} de $C_0=10\text{mg/L}$; pH=4 și temperatura de 25°C [23]

S-a constatat că, atât capacitatea de adsorbție, cât și eficiența procesului de îndepărtare a ionilor metalici au prezentat o creștere bruscă până la un timp de 30 de minute, după care au rămas constante. Această capacitate ridicată de adsorbție a materialului în primele 30 de minute se datorează disponibilității unui număr mare de puncte adsorbante pe suprafața materialului la începutul procesului. Astfel, atingerea echilibrului are loc atunci când ~ 92% din cantitatea inițială de ioni de Zn^{2+} și ~ 83% din cantitatea inițială de ioni de Cd^{2+} a fost adsorbită în sistem.

Pentru studiile de echilibru s-a utilizat un timp de contact de 30 min.

b. Studii de echilibru

Izotermele de echilibru reprezintă relația dintre cantitatea de ioni metalici adsorbită pe gram de adsorbant, la echilibru (q_e) și concentrația rămasă în faza apoasă (C_e).

În vederea optimizării procesului de adsorbție este important să se descrie modul în care soluția interacționează cu materialul [154].

Izotermele de adsorbție a Zn^{2+} și Cd^{2+} pe materialul XAD7-D2EHPA sunt prezentate în [figura 18](#).

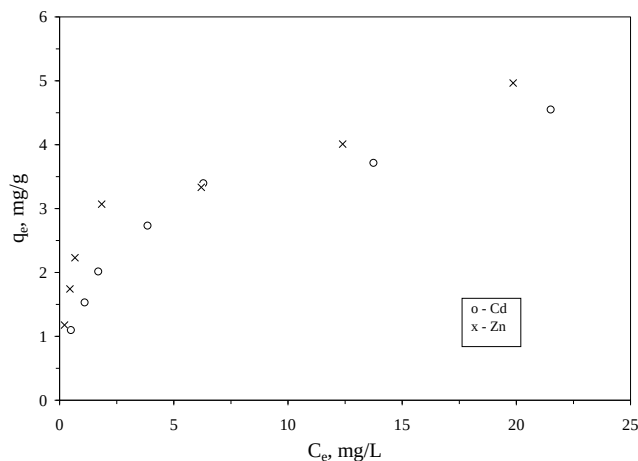


Figura 18. Izotermele de adsorbție a Zn^{2+} și Cd^{2+} pe materialul XAD7-D2EHPA [23]

Cantitatea de ioni metalici adsorbiți pe unitatea de masă a rășinii impregnate a crescut odată cu creșterea concentrației inițiale a ionului metalic.

La concentrații de echilibru ridicate capacitatea de adsorbție se apropie de o valoare constantă care reprezintă capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental (saturarea grupărilor active, care sunt disponibile pentru interacțiunea cu ionii metalici pe materialul adsorbant). Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul izotermelor Langmuir și Freundlich.

Prin reprezentarea grafică a $\ln q_e$ funcție de $\ln C_e$ se obține o dreaptă din a cărei pantă se pot determina constantele K_F și $1/n$ ([figura 19.a](#)), iar prin reprezentarea grafică a C_e/q_e funcție de C_e se obține o dreaptă din a cărei pantă se calculează constanta Langmuir K_L și capacitatea maximă de adsorbție a materialelor ([figura 19.b](#)).

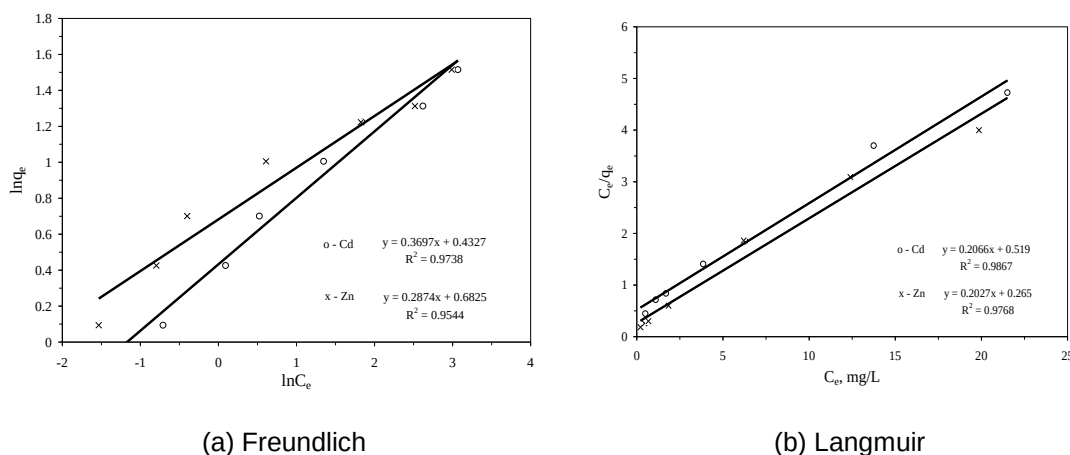


Figura 19. Izotermele de adsorbție Freundlich și Langmuir a ionilor de Cd^{2+} și Zn^{2+} pe materialul XAD7-D2EHPA [23]

Reprezentarea liniară a izotermei Freundlich (figura 19.a) prezintă coeficienți de corelare foarte mici sugerând o restricție a utilizării acestei izoterme. Constanta K_F și $1/n$ obținute din reprezentarea liniară sunt prezentate în tabelul 7.

Parametri calculați, precum și coeficienții de corelare (R^2) pentru îndepărtarea ionilor metalici bivalenți prin adsorbție pe materialul XAD7-D2EHPA sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7. Parametrii izotermelor Langmuir și Freundlich

Adsorbantul	$q_{m, \text{exp}}$, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Izoterma Freundlich			Izoterma Langmuir		
		K_F , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2	K_L , $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$q_{m, \text{calc}}$, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
XAD7-D2EHPA (Cd^{2+})	4,55	1,54	0,3697	0,9738	0,398	4,84	0,9867
XAD7-D2EHPA (Zn^{2+})	4,97	1,98	0,2874	0,9544	0,765	4,93	0,9768

Valorile lui $1/n < 1$ arată un proces de adsorbție favorabil ionilor metalici bivalenți pe materialul XAD7-D2EHPA.

De asemenea și valorile factorului R_L calculate pentru întreg intervalul de concentrații studiat au fost mai mari decât 0 și mai mic decât 1, acest lucru sugerând din nou faptul că procesul de adsorbție este favorabil [148, 155].

S-a constatat că izoterma Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție. Capacitatea maximă de adsorbție a materialului XAD7-DEHPA a fost de $\sim 5,0 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$ material și de $\sim 4,5 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{g}$ de material.

c. Studii cinetice

Cinetica procesului adsorbție descrie gradul de îndepărtare al ionilor metalici bivalenți și este una dintre cele mai importante caracteristici ce definește eficiența procesului de adsorbție [131, 136, 156].

Cu scopul de a determina mecanismul ce controlează procesul de adsorbție, au fost studiate modelele cinetice de pseudo-ordin unu și de pseudo-ordin doi. Modelul cinetic de pseudo-ordin unu și de pseudo-ordin doi sunt prezentate în figura 20. a-b. Constantele modelului cinetic de pseudo-ordin doi k_2 și q_e au fost calculate din panta dreptei și ordonata la origine a reprezentării liniare a t/q_t funcție de timp (figura 20 b.). Valorile experimentale și cele calculate ale capacității de echilibru q_e , a constantei de viteză k_2 și coeficienții de corelare R^2 obținuți sunt prezentate în tabelul 8.

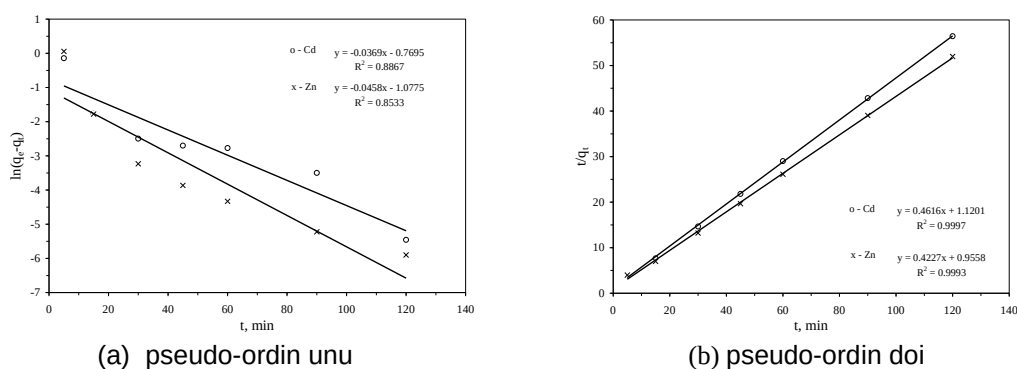


Figura 20. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin unu (a) și pseudo-ordin doi (b) [23]

Tabelul 8. Parametrii modelului cinetic de pseudo-ordin unu și pseudo-ordin doi

Ionul metalic	q_e , mg/g experimental	modelul pseudo-ordin unu			modelul pseudo-ordin doi		
		k_1 , min^{-1}	q_e , mg/g	R^2	k_2 , $\text{min}^{-1}(\text{mg/g})^{-1}$	q_e , mg/g	R^2
Cd^{2+}	2,13	0,0369	0,463	0,8867	0,189	2,17	0,9997
Zn^{2+}	2,31	0,0458	0,340	0,8533	0,186	2,37	0,9993

Din datele experimentale obținute s-a constatat că modelul cinetic de pseudo-ordin doi descrie cel mai bine cinetica procesului de adsorbție. Valorile calculate pentru q_e sunt în concordanță cu cele obținute experimental, reprezentarea grafică prezintă o bună liniaritate având coeficientul de regresie R^2 mai mare de 0.99.

d. Studii termodinamice

În general, concentrația inițială a ionilor metalici în soluție apoasă și temperatura au un efect puternic asupra valorii coeficientului de distribuție la echilibru (K_d), astfel că acesta poate fi utilizat ca o măsură comparativă a eficienței diferitelor materiale cu proprietăți adsorbante.

Valoarea coeficientului de distribuție (K_d) reprezintă cantitatea de Me^{2+} îndepărtată pe gram de material adsorbant împărțită la valoarea concentrației sale în faza lichidă. Dependența de temperatură a procesului de adsorbție este asociată cu parametri termodinamici. Considerațiile termodinamice ale unui proces de adsorbție sunt necesare pentru a stabili dacă procesul este spontan sau nu.

Parametri termodinamici cum sunt energia liberă Gibbs (ΔG°), entalpia standard (ΔH°) și entropia standard (ΔS°) pot fi estimați utilizând relația Gibbs-Helmoltz [136, 157].

Parametri termodinamici în cazul adsorbției ionilor metalici pe materialele studiate au fost determinați din panta dreptei și ordonata la origine a reprezentării liniare a $\ln K_d$ funcție de $1/T$ (figura 21). Valorile lui ΔG° , ΔH° și ΔS° sunt date în tabelul 9.

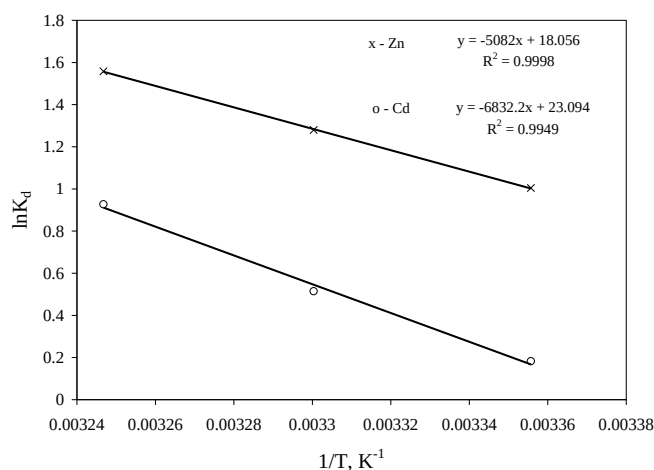


Figura 21. Influența temperaturii asupra procesului de adsorbție a ionilor de Zn^{2+} și Cd^{2+} pe XAD7-DEHPA [23]

Tabelul 9. Parametrii termodinamici pentru adsorbția a ionilor de Zn^{2+} și Cd^{2+} pe XAD7-DEHPA

Ionul metalic	ΔH° , kJ/(mol)	ΔS° , kJ/(mol K)	ΔG° , kJ/mol			R^2
			298 K	303 K	308 K	
Cd^{2+}	56,8	0,192	- 0,416	- 1,376	- 2,336	0,9949
Zn^{2+}	42,25	0,15	- 2,45	- 3,2	- 3,95	0,9998

Valorile negative ale ΔG° și valorile pozitive ale ΔH° indică faptul că adsorbția ionilor metalici pe material este un proces spontan și endoterm.

Cu cât valorile lui ΔG° sunt mai negative cu atât procesul de adsorbție implică o mai mare forță motrice.

Valorile ΔH° sunt suficient de mari pentru a asigura o interacțiune puternică între ionii bivalenți și material. Valorile pozitive ale entropiei indică o descreștere a spațiilor libere la interfața solid-lichid în timpul adsorbției Me^{2+} pe material.

Creșterea capacității de adsorbție a materialului la temperaturi mai mari poate fi datorată extinderii mărimii porilor și/sau activării suprafeței adsorbantului [131, 136].

2.6.1.2. Eliminarea cromului din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materialele de tip XAD7-DEHPA și XAD8-DEHPA

Pe baza testelor efectuate s-a constatat că materialele cu suport de tip Amberlite XAD impregnate cu DEHPA prezintă afinitate mai mare pentru ionii metalici trivalenți (Cr^{3+} și Fe^{3+}), în continuare voi dezvolta mecanismul procesului de adsorbție al cromului pe materialele XAD7 și XAD8 impregnate cu DEHPA, fiind cunoscut faptul că acesta este un metal foarte toxic pentru mediul înconjurător și sănătate [158].

În scopul stabilirii eficienței materialelor XAD7-DEHPA și XAD8-DEHPA în procesul de adsorbție a cromului, s-a studiat influența unor parametri fizico-chimici: pH-ul, raportul S:L, timpul de contact, concentrația inițială a cromului [24, 25, 30].

În tabelul 10 sunt prezentate condițiile de lucru ale procesului de adsorbție a cromului pe materialele XAD7-DEHPA și XAD8-DEHPA.

Tabelul 10. Condițiile de lucru ale procesului de adsorbție a cromului pe materialele obținute

Materialul	Ionul metalic	pH-ul	Raportul S:L	Intervalul de concentrații inițiale a Cr^{3+} , mg/L	Intervalul de timp de contact, min	Temperatura de lucru, K
XAD7-DEHPA	Cr^{3+}	1-5	0,05-0,2g: 25mL	5-40	5-180	298, 308, 318
XAD8-DEHPA		1-5,5	0,05-0,2g: 25mL	5-40	5-120	298, 308, 318

a. Efectul pH-ului

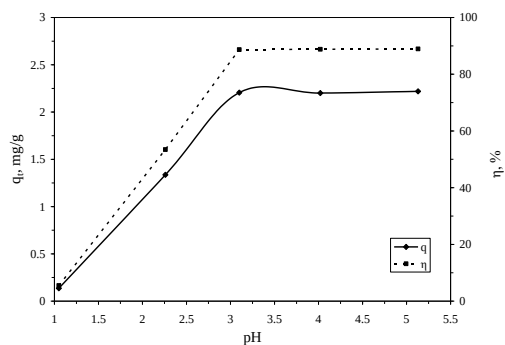
Pentru a stabili efectul pH-ului asupra procesului de adsorbție al cromului, pentru început, s-a stabilit pH-ul teoretic la care începe precipitarea $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [24, 30].

Pentru aceasta s-au efectuat mai multe iterații, până când diferența dintre două valori succesive ale pH-ului este mai mică decât o valoare predefinită (am considerat 0,01 unități de pH). Rezultatele obținute au fost următoarele:

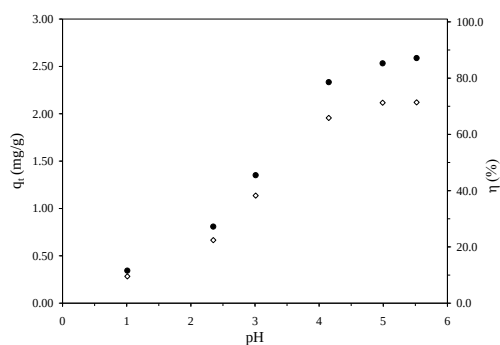
iteratie 1	$\text{pH}_1 = 5.170$	$\alpha_1 = 0.04968$	$[\text{OH}^-]_2 = 4.04 \cdot 10^{-9}$	$\text{pH}_2 = 5.607$
iteratie 2	$\text{pH}_2 = 5.607$	$\alpha_2 = 0.01670$	$[\text{OH}^-]_3 = 5.81 \cdot 10^{-9}$	$\text{pH}_3 = 5.764$
iteratie 3	$\text{pH}_3 = 5.764$	$\alpha_3 = 0.01088$	$[\text{OH}^-]_4 = 6.71 \cdot 10^{-9}$	$\text{pH}_4 = 5.826$
iteratie 4	$\text{pH}_4 = 5.826$	$\alpha_4 = 0.00912$	$[\text{OH}^-]_5 = 7.11 \cdot 10^{-9}$	$\text{pH}_5 = 5.852$
iteratie 5	$\text{pH}_5 = 5.852$	$\alpha_5 = 0.00846$	$[\text{OH}^-]_6 = 7.29 \cdot 10^{-9}$	$\text{pH}_6 = 5.863$
iteratie 6	$\text{pH}_6 = 5.863$	$\alpha_6 = 0.00819$	$[\text{OH}^-]_7 = 7.37 \cdot 10^{-9}$	$\text{pH}_7 = 5.868$

După 6 iterații a rezultat că valoarea pH-ului pentru începutul precipitării $\text{Cr}(\text{OH})_3$ este $\text{pH} = 5,86$. Efectul pH-ului asupra capacității de adsorbție și asupra gradului de eliminare a ionilor de Cr^{3+} în cazul utilizării ca materiale XAD7-DEHPA și XAD8-DEHPA. este prezentat în figura 22. a-b [24, 30], constatându-se că pentru ambele materiale capacitatea de adsorbție și gradul de eliminare a ionilor de crom cresc în intervalul de $\text{pH}=1-3$, pentru XAD7-DEHPA și în intervalul de $\text{pH}=1-4$, pentru XAD8-DEHPA. La $\text{pH}>3$ pentru XAD7-DEHPA și la $\text{pH}>4$ pentru XAD8-DEHPA, capacitatea de adsorbție și gradul de eliminare a ionilor Cr^{3+} rămân constante. Totodată s-a constatat că pH-ul optim pentru adsorbția ionilor de Cr^{3+} în cazul utilizării materialului XAD7-DEHPA este $\text{pH} \sim 3$ (figura 22. a), când gradul de eliminare a ionilor de Cr^{3+} din soluțiile apoase este $\sim 89\%$, iar în cazul utilizării pentru adsorbții materialul

XAD8-DEHPA este pH~5,5 (figura 22.b), obținându-se un grad de eliminare a ionilor Cr^{3+} din soluțiile apoase de ~90%.



(a) XAD7-DEHPA



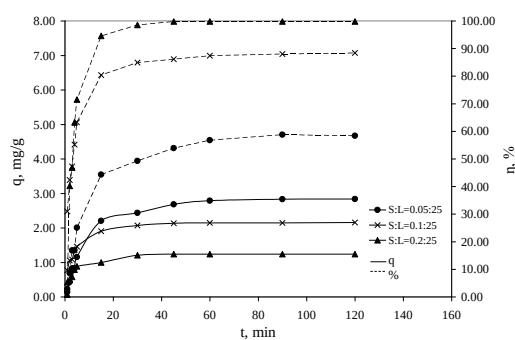
(b) XAD8-DEHPA

Figura 22. Efectul pH-ului asupra capacității de adsorbție și asupra gradului de eliminare a ionilor Cr^{3+} pe (a)-XAD7-DEHPA și (b)-XAD8-DEHPA [24, 30]

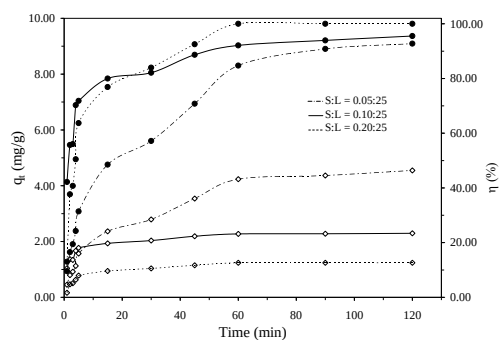
b. Efectul raportului solid/lichid (S/L)

Dozajul de material adsorbant este un parametru important atunci când scopul este acela de a obține o absorbție cantitativă a ionilor metalici.

În figura 23.a-b. este prezentată capacitatea de adsorbție și eficiența procesului de eliminare a ionilor de Cr^{3+} funcție de timp la trei rapoarte solid/lichid diferite.



(a)XAD7-DEHPA [25]



(b)XAD8-DEHPA [30]

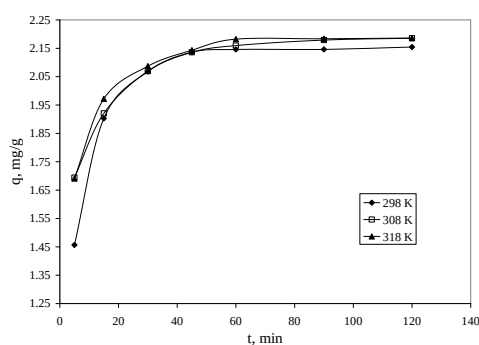
Figura 23. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție și a gradului de eliminare a Cr^{3+} pe materialele impregnate (a)-XAD7-DEHPA și (b)-XAD8-DEHPA la trei rapoarte solid/lichid

Eficiența eliminării ionilor de crom din soluții apoase, respectiv capacitatea de adsorbție, crește rapid în primele 45 de minute de contact pentru XAD7-DEHPA și 60 de minute pentru XAD8-DEHPA la toate cele trei rapoarte S/L (0,05g/25 mL; 0,1g/25 mL și 0,2 g/25 mL), constatându-se că cele mai mari capacități de adsorbție s-a obținut pentru raportul S/L=0,1g:25mL.

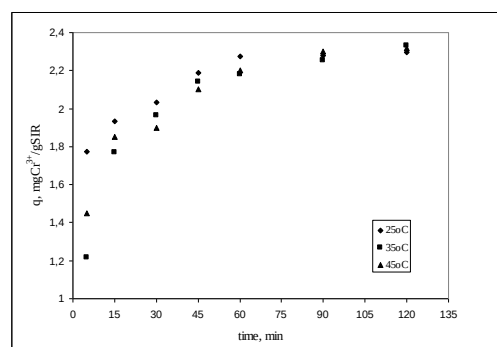
S-a stabilit de asemenea că timpul de contact la care se obține capacitatea maximă de adsorbție este de 60 de minute pentru XAD7-DEHPA, când gradul de eliminare a ionilor de Cr^{3+} este ~90% și de 90 de minute pentru XAD8-DEHPA, când s-a obținut un grad de eliminare de ~90%.

c. Efectul temperaturii

Efectul temperaturii de lucru asupra capacității de adsorbție și asupra gradului de eliminare a ionilor de Cr^{3+} la diferiți timpi de agitare sunt prezentate în [figura 24. a-b](#), observându-se o creștere mică a capacității adsorbție odată cu creșterea temperaturii. Echilibrul se atinge după 60 de minute pentru ambele materiale indiferent de temperatura de lucru. În concluzie, temperatura influențează foarte puțin procesul de adsorbție a cromului și din motive economice nu este necesar să se lucreze la temperaturi mai mari de 25°C.



(a)XAD7-DEHPA [21]



(b)XAD8-DEHPA [30]

Figura 24. Efectul temperaturii de lucru asupra capacității de adsorbție a materialelor (a)-XAD7-DEHPA și (b)-XAD8-DEHPA

d. Studii de echilibru

Izotermele de adsorbție a Cr^{3+} sunt foarte importante pentru analiza procesului de adsorbție (figura 25. a-b).

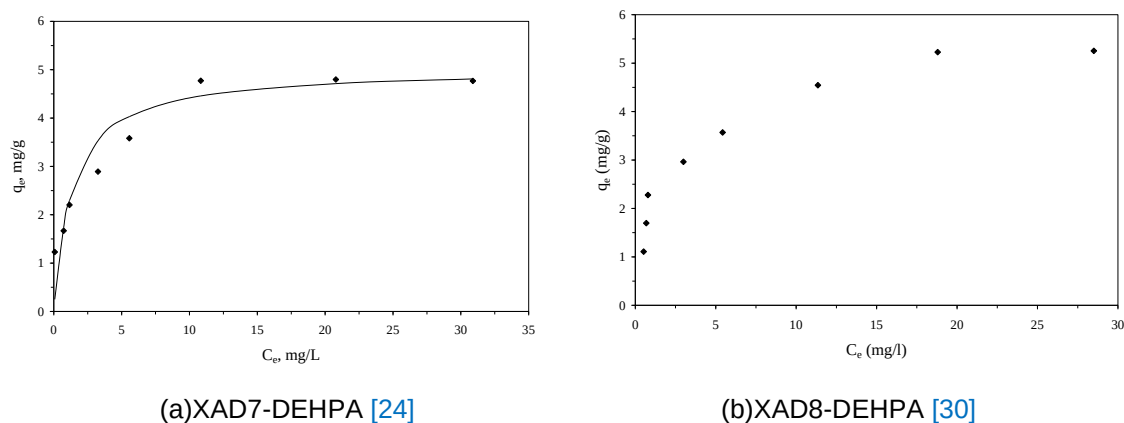
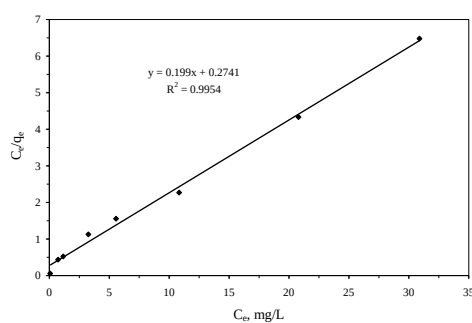


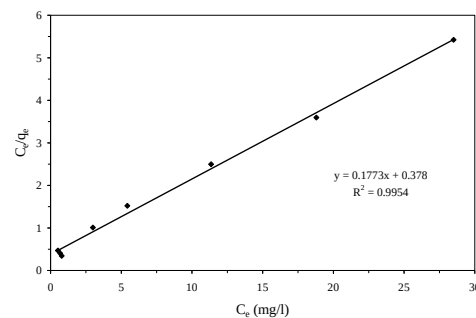
Figura 25. Izotermele de adsorbție a ionilor de Cr^{3+} pe materialele (a)XAD7-DEHPA și (b) XAD8-DEHPA

Capacitatea de adsorbție crește odată cu creșterea concentrației de echilibru a ionilor de Cr^{3+} . La concentrații mai mari de echilibru, capacitatea de adsorbție atinge o valoare constantă care reprezintă capacitatea maximă de adsorbție a ionilor de Cr^{3+} pe materiale, valoare care este determinată experimental: $q_{m\text{exp-XAD7-DEHPA}} = 4,8$ mg/g și 5,25 mg /g pentru XAD8-DEHPA.

Aceste valori ale capacității de adsorbție pentru ambele materiale este apropiată de valoarea calculată cu ajutorul modelului Langmuir. Izoterma de adsorbție Freundlich a avut un coeficient de regresie mai mic $R^2=0,9536$ pentru XAD7-DEHPA și $R^2=0,9118$ pentru XAD8-DEHPA, acest fapt sugerând o restricție în aplicarea acesteia. În figura 26.a-b este prezentată izoterma de adsorbție Langmuir deoarece aceasta a descris mai bine procesul de adsorbție, iar în tabelul 11 sunt prezentați parametri izotermelor Langmuir și Freundlich [9, 134, 136].



(a) XAD7-DEHPA [24]



(b) XAD8-DEHPA [30]

Figura 26. Izotermele de adsorbție Langmuir a ionilor de Cr^{3+} pe materialele

(a) XAD7-DEHPA și (b) XAD8-DEHPA

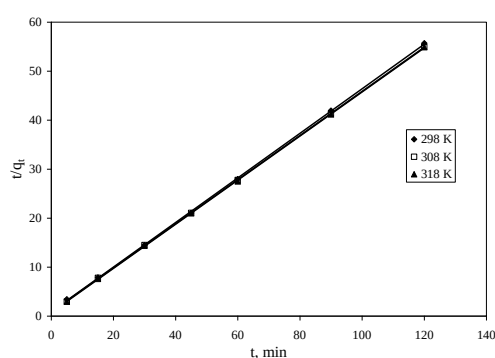
Tabelul 11. Parametrii izotermelor Langmuir și Freundlich

Izoterma Freundlich			Izoterma Langmuir		
K_F , mg/g	$1/n$	R^2	K_L , L/mg	$q_{m \text{ calc}}$, mg/g	R^2
XAD7-DEHPA					
2,188	0,2548	0,9536	0,726	5,02	0,9954
XAD8-DEHPA					
1,90	0,341	0,9118	0,469	5,64	0,9954

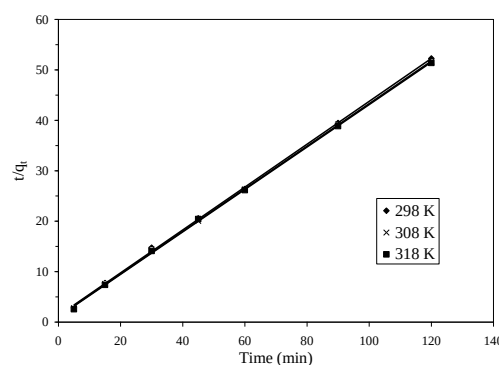
Valorile lui $1/n < 1$ din aceste studii arată că adsorbția ionilor de Cr^{3+} pe materialele impregnate este un proces favorabil. De asemenea și valorile factorului R_L care este utilizat pentru a descrie caracteristicile izotermei Langmuir ($R_L > 1$, nefavorabilă ; $R_L = 1$, lineară ; $0 < R_L < 1$, favorabilă și $R_L = 0$, ireversibilă). În studiile efectuate R_L a fost mai mare decât 0 și mai mic decât 1, acest lucru sugerând faptul că adsorbția cromului pe materialele impregnate este favorabilă [148, 155].

e. Studii cinetice

Pentru a stabili cinetica procesului de adsorbție a Cr^{3+} pe materialele impregnate s-au utilizat modele cinetice de pseudo-ordin unu și de pseudo-ordin doi prezentate în figura 27.a-b și tabelul 12. Deoarece s-a demonstrat că procesul de adsorbție are loc după modelul cinetic de pseudo-ordin doi se va prezenta grafic doar acesta.



(a)XAD7-DEHPA [21]



(b)XAD8-DEHPA [30]

Figura 27. Reprezentarea liniară a modelului cinetic pseudo-ordin doi (a) XAD7-DEHPA și (b) XAD8-DEHPA

Tabelul 12. Parametrii cinetici pentru adsorbția ionilor de Cr^{3+} pe materialul XAD-DEHPA

Parametrii	$q_{e,exp}$, mg/g	modelul pseudo-ordin unu			Modelul pseudo-ordin doi		
Temp., K		$q_{e,calc}$, mg/g	k_1 min ⁻¹	R ²	$q_{e,calc}$, mg/g	k_2 min ⁻¹ (mg/g) ⁻¹	R ²
XAD7-DEHPA							
298	2,15	0,524	0,0565	0,9306	2,20	0,22	0,9999
308	2,18	0,375	0,0326	0,9254	2,22	0,24	0,9999
318	2,19	0,325	0,0362	0,8586	2,22	0,27	0,9999
XAD8-DEHPA							
298	2,31	0,5671	0,0332	0,9390	2,35	0,1428	0,9994
308	2,33	0,6074	0,0373	0,9705	2,37	0,1565	0,9997
318	2,34	0,5785	0,0383	0,9793	2,38	0,1696	0,9996

Coeficienții de corelare pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu sunt mai mici decât pentru modelul cinetic de pseudo-ordin doi. De asemenea din calculul capacității de adsorbție la echilibru pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu pentru toate cele trei temperaturi valorile obținute pentru $q_{e,calc}$ nu sunt egale cu valorile obținute experimental $q_{e,exp}$, spre deosebire de modelul cinetic de pseudo-ordin doi unde valorile sunt aproape egale la toate cele trei temperaturi. Acest fapt arată că cinetica procesului de eliminare a ionilor de crom pe materialele de tip XAD este descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi, care se bazează pe ipoteza că etapa

de determinantă poate fi adsorbție chimică sau chemosorbție care implică forțele de valență prin schimbul de electroni între adsorbent și adsorbant.

f. Studii termodinamice

În general, condițiile experimentale cum sunt concentrația ionilor metalici și temperatura de lucru au un puternic efect asupra valorii coeficientului de distribuție la echilibru K_d .

Astfel, în [tabelul 13](#) sunt prezentați parametri termodinamici calculați pentru adsorbția Cr^{3+} pe materialele XAD7-DEHPA și XAD8-DEHPA. Calculul acestor parametri au la bază relația Gibbs-Helmoltz [\[136, 157\]](#), observându-se că pentru ambele materiale valorile energiei libere Gibbs sunt negative, acest lucru sugerând că adsorbția Cr^{3+} este un proces fizic spontan. În cazul ambelor materiale valorile energiei libere Gibbs (ΔG°) sunt negative și apropiate la toate cele trei temperaturi studiate, acest lucru sugerând că procesul poate fi condus la temperaturi mai scăzute, ceea ce este avantajos din punct de vedere economic [\[143, 159, 160\]](#).

Tabelul 13. Parametrii termodinamici calculați pentru adsorbția Cr^{3+} pe materialele XAD7-DEHPA și XAD8-DEHPA

Materialul	Tempertura,K	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , J/mol·K
XAD7-DEHPA	298	-1,06	0,22	4,31
	308	-1,11		
	318	-1,15		
XAD8-DEHPA	298	-2,62	5,96	0,0288
	308	-2,91		
	318	-3,19		

Valorile pozitive ale entropia standard (ΔS°) indică un proces de adsorbție endoterm, care decurge spontan, dar și o descreștere a spațiilor libere la interfața solid-lichid în timpul adsorbției Cr^{3+} pe material. Creșterea capacităților de adsorbție a materialului la temperaturi mai mari poate fi datorată extinderii mărimii porilor și/sau activării suprafeței adsorbantului [\[131, 136\]](#).

g. Optimizarea procesului de eliminare a cromului din soluții apoase prin design factorial

Pentru a optimiza procesul de eliminare a cromului din soluții apoase și a stabili performanțele procesului de adsorbție a acestuia pe materialul XAD7-DEHPA, s-a realizat modelarea experimentelor, utilizând design-ul factorial. Statistica și metodele statistice joacă un rol important în planificarea, conducerea, analiza și interpretarea datelor rezultate în urma determinărilor experimentale. Atunci când mai multe variabile influențează o anumită caracteristică a unui proces cea mai bună strategie este aceea de a proiecta un experiment, astfel încât la finalul acestora să se poată trage concluzii fiabile și eficiente din punct vedere economic [161-163].

Experimentele factoriale își dovedesc cu precădere eficiența acolo unde se dorește studierea influenței exercitate de doi sau mai mulți factori asupra unei funcții obiectiv. Specificitatea experimentelor factoriale este aceea că ele studiază simultan efectele provocate asupra unei funcții obiectiv de către nivelele tuturor factorilor de influență.

Pentru modelarea experimentelor s-a utilizat soft-ul de statistică MINITAB15, cu ajutorul căruia s-au stabilit cei mai importanți parametri, necesari pentru determinarea modelului matematic a procesului de eliminare a cromului prin adsorbție.

Pentru aceasta s-au utilizat două tipuri de experimente și anume: experimente neliniare și experimente liniare [21, 25].

Ținta factorial design-ului a fost aceea de a determina parametri care au o influență semnificativă asupra procesului de adsorbție și asupra eficienței procesului și de a găsi valorile de setare ale parametrilor principali (pH, raport S/L, timp de contact, concentrație inițială și temperatură) în vederea stabilirii rezultatelor procesului la valorile dorite.

➤ Experimentele neliniare-Response Surface Methodology (RSM)

Obiectivul principal al tehnicii experimentelor neliniare -RSM a fost acela de optimizare a două răspunsuri ale procesului chimic, în cazul nostru adsorbția și anume: capacitate de adsorbție (q , mg/g) și eficiența procesului (η , %) funcție de modificările

variabilelor de intrare: raport S/L, timp de contact și concentrație inițială. Factorii de control al design-ului compus central s-au distribuit aleator prin seturi de experimente.

În **tabelul 14** sunt prezentați coeficienții de regresie pentru capacitatea de adsorbție și eficiența procesului de adsorbție, observându-se că raportul solid/lichid și concentrația inițială au un rol semnificativ asupra capacității de adsorbție. Integrarea celui de-al doilea ordin (Raport*Raport) are de asemenea un efect semnificativ asupra procesului de adsorbție, influențând capacitatea de adsorbție și eficiența procesului.

Tabelul 14. Coeficienții de regresie pentru capacitatea de adsorbție și eficiență

Parametri	Capacitate de adsorbție, mg/g				Eficiență, %			
	Coef	SE Coef	T	P	Coef	SE Coef	T	P
Timp	0.004899	0.04542	0.108	0.916	0.4138	0.7353	0.563	0.586
Raport S/L	-0.340298	0.04542	-7.492	<u>0.000</u>	1.2482	0.7353	1.697	0.120
Conc.	0.329556	0.04542	7.255	<u>0.000</u>	-3.0064	0.7353	-4.089	<u>0.002</u>
Timp*Timp	0.083461	0.07453	1.120	0.289	2.2219	1.2065	1.842	0.095
Rap*Rap	0.153461	0.07453	2.059	<u>0.066</u>	3.8869	1.2065	3.222	<u>0.009</u>
Conc*Conc	0.078461	0.07453	1.053	0.317	3.7019	1.2065	3.068	<u>0.012</u>
Timp*Rap	0.000000	0.09576	0.000	1.000	-0.2200	1.5502	-0.142	0.890
Timp*Conc	0.006667	0.09576	0.070	0.946	0.2200	1.5502	0.142	0.890
Rap*Conc.	-0.186668	0.09576	-1.949	0.080	0.1133	1.5502	0.073	0.943
S=0.1016		R- Sq=92.2 %	R-Sq(adj) =85.2%		S=1.644	R- Sq=85.2%	R-Sq(adj) =69.4%	

Modelul matematic al capacității de adsorbție este unul bun, obținându-se un coeficient de regresie $R^2 > 92\%$. Analiza variației pentru capacitate de adsorbție a arătat faptul că aceasta este bună pentru o regresie lineară. În ecuația 11 este prezentat modelul matematic pentru capacitatea de adsorbție (q):

$$q = 10,0602 - 0,1369 \cdot t - 382,5759 \cdot (S/L) + 0,2230 \cdot C + 0,0006 \cdot t \cdot t + 25576,6891 \cdot (S/L) \cdot (S/L) + 0,0131 \cdot C \cdot C + 0,0002 \cdot t \cdot C - 31,1111 \cdot (S/L) \cdot C \quad (11)$$

unde: t-timpul de contact, S/L-raport solid/lichid, C-concentrația inițială

În cazul eficienței procesului de adsorbție a cromului pe materialul XAD7-DEHPA, concentrația are un efect semnificativ și iterațiile de ordin doi (Raport*Raport) și (Conc*Conc) au de asemenea un rol semnificativ. Modelul matematic al procesului de adsorbție în acest caz este bine descris, valoarea coeficientului de regresie fiind $R^2=85\%$. Analiza variației pentru eficiența procesului a arătat faptul că aceasta este bună pentru o regresie pătratică, iar modelul matematic pentru eficiență (η) este prezentat în ecuația 12:

$$\eta = 355,6127 - 3,5733 \cdot t - 8394,3503 \cdot (S/L) - 7,8202 \cdot C + 0,0148 \cdot t \cdot t + 647815,9588 \cdot (S/L) \cdot (S/L) + 0,6170 \cdot C \cdot C - 7,3333 \cdot t \cdot (S/L) + 0,0073 \cdot t \cdot C + 18,8889 \cdot (S/L) \cdot C \quad (12)$$

Cu ajutorul softului MINITAB s-au reprezentat curbele de contur și de suprafață ale modelului matematic rezultat pentru capacitatea de adsorbție (figura 28.a-b) și eficiența procesului (figura 29.a-b) funcție de parametri de control al procesului de adsorbție.

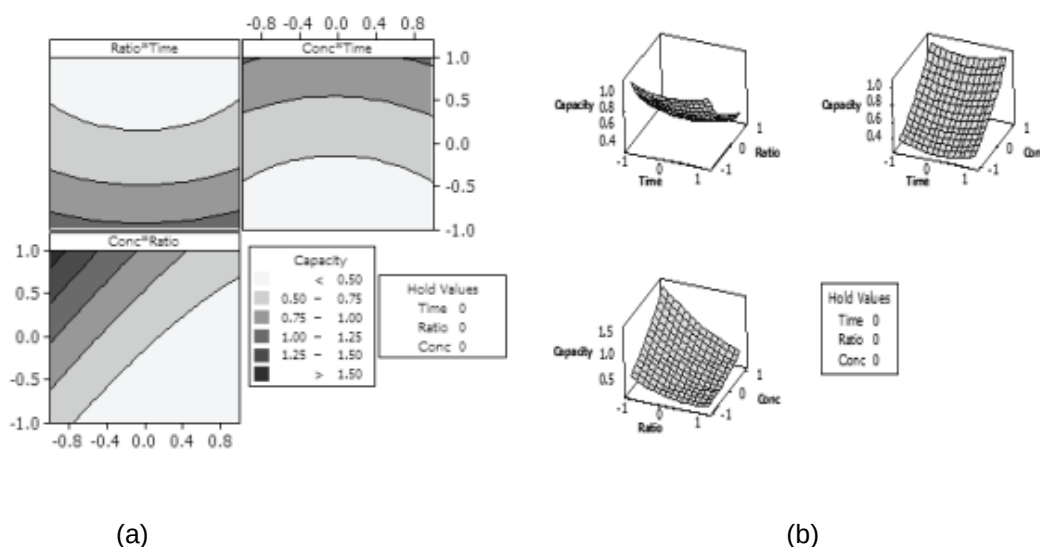


Figura 28. Curbele de contur (a) și de suprafață (b) ale modelului matematic pentru capacitatea de adsorbție (q) funcție de parametri de control ai procesului de eliminare a cromului [25]

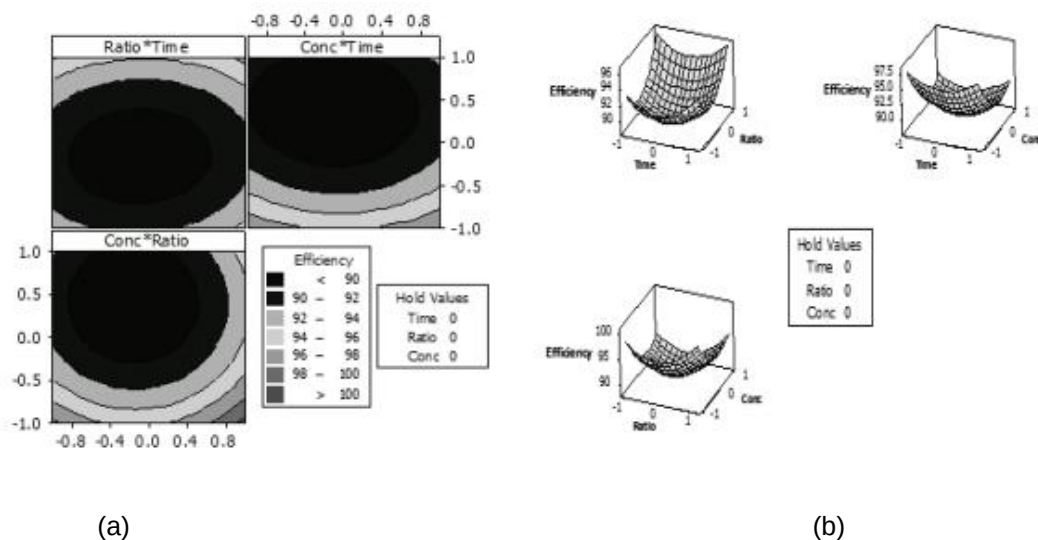


Figura 29. Curbele de contur (a) și de suprafață (b) ale modelului matematic pentru eficiența procesului de adsorbție (η) funcție de parametri de control ai procesului de eliminare a cromului [25]

Curbele de contur și de suprafață ale modelului matematic din figura 28. a-b prezintă mici nelinearități și suprafețele prezintă un nivel minim. S-au obținut valori mari pentru capacitatea de adsorbție (q) la timpuri de contact și concentrații inițiale mari și rapoarte S/L mici.

Conform figurii 29. a-b. s-a constatat că pentru a se obține valori cât mai mari ale eficienței procesului de adsorbție a ionilor de crom este necesar ca raportul solid/lichid să fie mare, iar timpul de contact și concentrația inițială să fie minime.

Scopul este de a se obține valori maxime pentru factorii de control, adică pentru capacitatea de adsorbție și pentru eficiența procesului.

Pentru a găsi valorile de setare ale factorilor de control în acest caz, în figura 30 este reprezentată o suprapunere a curbelor de contur pentru cei doi factori de control, zona albă, prezentând valorile de setare ale factorilor de control pentru obținerea valorilor dorite.

Diagrame similare pot fi construite pentru toți factorii de control.

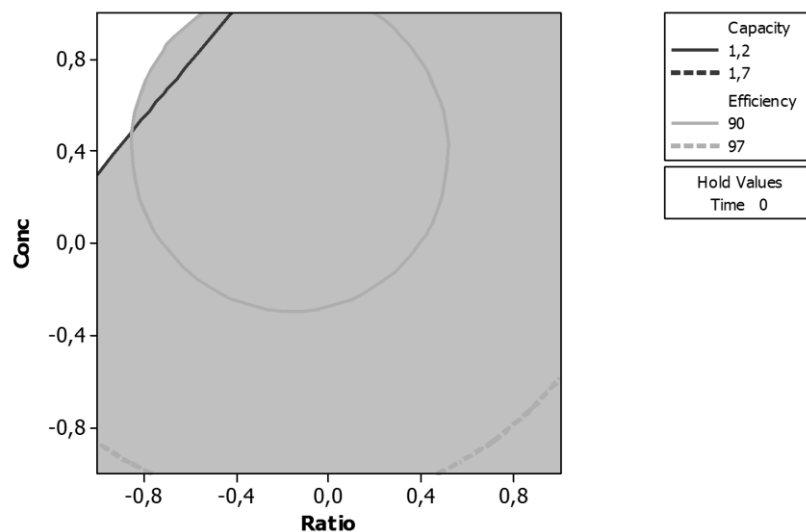


Figura 30. Curbele de contur suprapuse a capacității de adsorbție și eficiența procesului de adsorbție [25]

Softul MINITAB 15 oferă posibilitatea optimizării globale a procesului chimic, în cazul nostru adsorbția cromului, pentru a găsi cea mai bună setare a factorilor de control și pentru a maximiza capacitatea de adsorbție și eficiența procesului. Rezultatul optimizării este prezentat în figura 31 și tabelul 15.

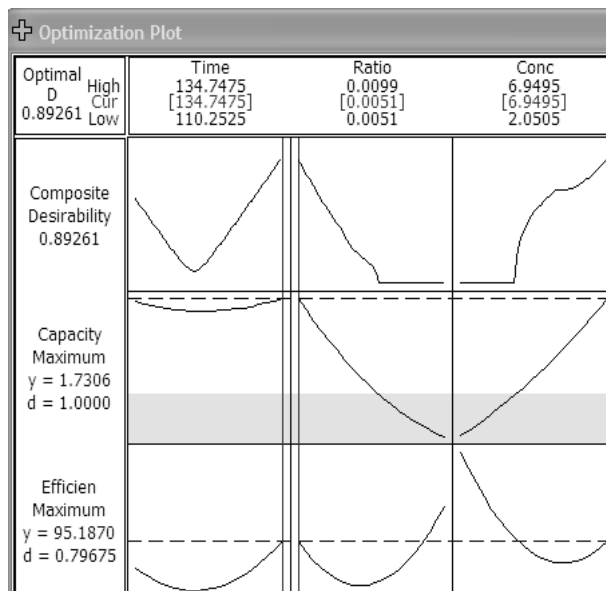


Figura 31. Optimizarea procesului de adsorbție a cromului [25]

Valorile dorite pentru capacitatea de adsorbție și eficiența procesului sunt realizate în proporție de circa 90% și anume: pentru capacitatea de adsorbție sunt realizate în proporție de 100% și pentru eficiența procesului sunt realizate în proporție de aproximativ 80%. Valorile setate pentru factorii de control (timpul de contact, raportul S/L și concentrația inițială) în vederea obținerii valorilor dorite pentru capacitatea de adsorbție și eficiența procesului sunt prezentate ca soluție globală în [tabelul 15](#).

Tabelul 15. Răspunsul optimizării procesului de adsorbție a cromului

Parametri	Minim	Ținta
Capacitate de adsorbție, mg/g	1	1,3
Eficiența procesului, %	92	96,0
Soluția globală		
Timp, min	134,748	
Raport S/L	0,0050505	
Concentrație,mg/L	6,9495	
Răspunsul prezis		
Capacitate de adsorbție, mg/g	1,7306	
Eficiența procesului, %	95,1878	

Conform [figurii 31](#) se observă că soluția optimă cere un timp maxim (în intervalul de timp utilizat în experiment), de asemenea se mai poate constata și faptul că există posibilitatea de a folosi un timp minim de contact, obținându-se valori asemănătoare pentru capacitatea de adsorbție și eficiența procesului. Prin reducerea timpului se poate crește capacitatea de producție a procesului.

Astfel, în [figura 32](#) s-a aplicat modelul matematic a procesului chimic, utilizându-se un timp minim de contact ($t=110\text{min}$), obținându-se valori pentru capacitatea de adsorbție aproximativ egale cu cele obținute în cazul utilizării unui timp maxim de contact ($t=134,7\text{min}$) și anume $q \sim 1,7 \text{ mg/g}$, iar eficiența procesului a fost de 93% față de 95%.

Reducerea timpului de contact este benefică din punct de vedere economic.

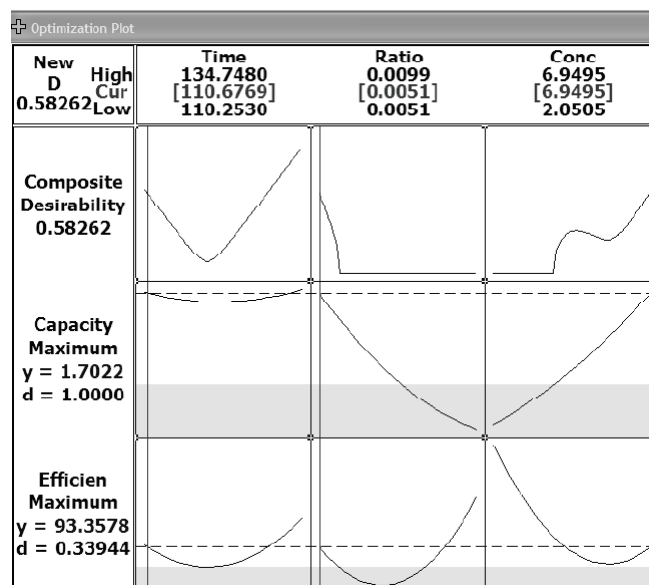


Figura 32. Optimizarea procesului prin reducerea timpului [25]

➤ Experimentele liniare

Experimentele liniare ca și cele neliniare au fost folosite pentru optimizarea procesului de eliminare a cromului din soluții apoase prin adsorbție [164].

Experimentele liniare au fost efectuate utilizând softul MINITAB 15. Pentru optimizarea procesului s-au luat în studiu 5 parametri numiți factori de control ai procesului și anume: pH-ul, timpul de contact, raportul S/L și concentrația inițială [21], urmărindu-se impactul acestora asupra capacității de adsorbție (figura 33).

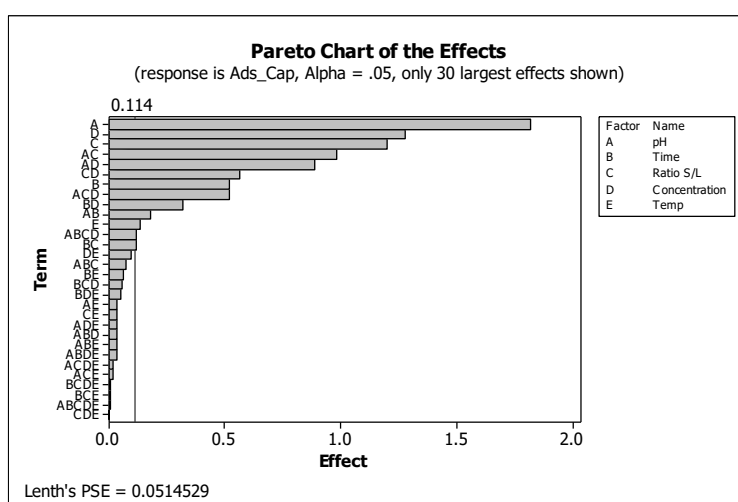


Figura 33. Impactul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție [21]

Un impact semnificativ asupra capacității de adsorbție, dar și asupra eficienței procesului de adsorbție o au în următoarea ordine pH-ul, timpul de contact, raportul S/L, concentrația inițială și în cele din urmă temperatura de lucru. Principalele efecte ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție și asupra eficienței procesului sunt prezentate în [figura 34. a-b](#).

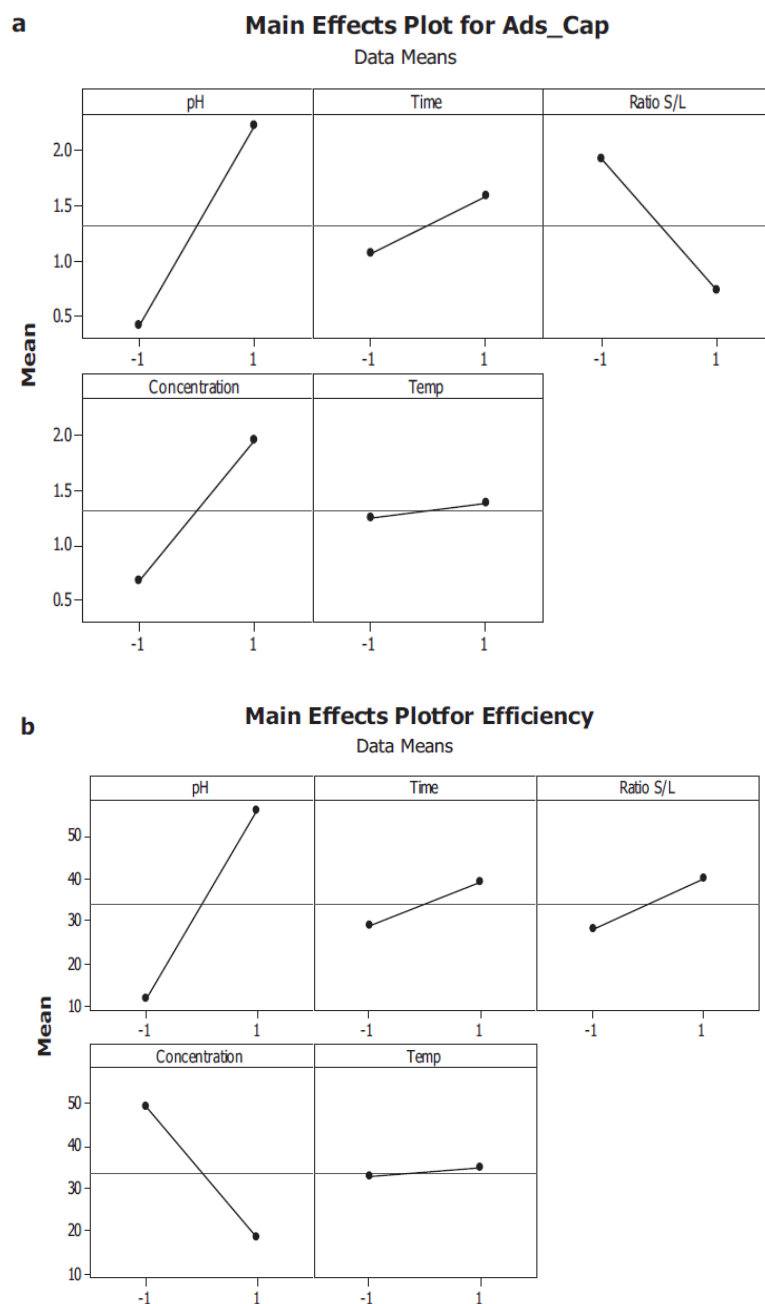


Figura 34. Principalele efecte ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție (a) și asupra eficienței procesului (b) [21]

De menționat faptul că, pH-ul are o influență puternic pozitivă asupra capacității de adsorbție și asupra eficienței procesului. Raportul S/L are un efect negativ asupra capacității de adsorbție, dar o influență pozitivă asupra eficienței procesului. Concentrația inițială are o influență pozitivă asupra capacității de adsorbție, dar un efect puternic negativ asupra eficienței procesului, timpul de contact are un efect ușor pozitiv asupra ambelor răspunsuri, iar temperatura de lucru are un efect pozitiv foarte slab asupra ambelor răspunsurilor. Datele obținute prin modelarea procesului de adsorbție sunt într-o strânsă corelare cu rezultatele obținute din studiile de adsorbție realizate în laborator [21, 24].

Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție și eficiența procesului) sunt prezentate în figura 35.a-b.

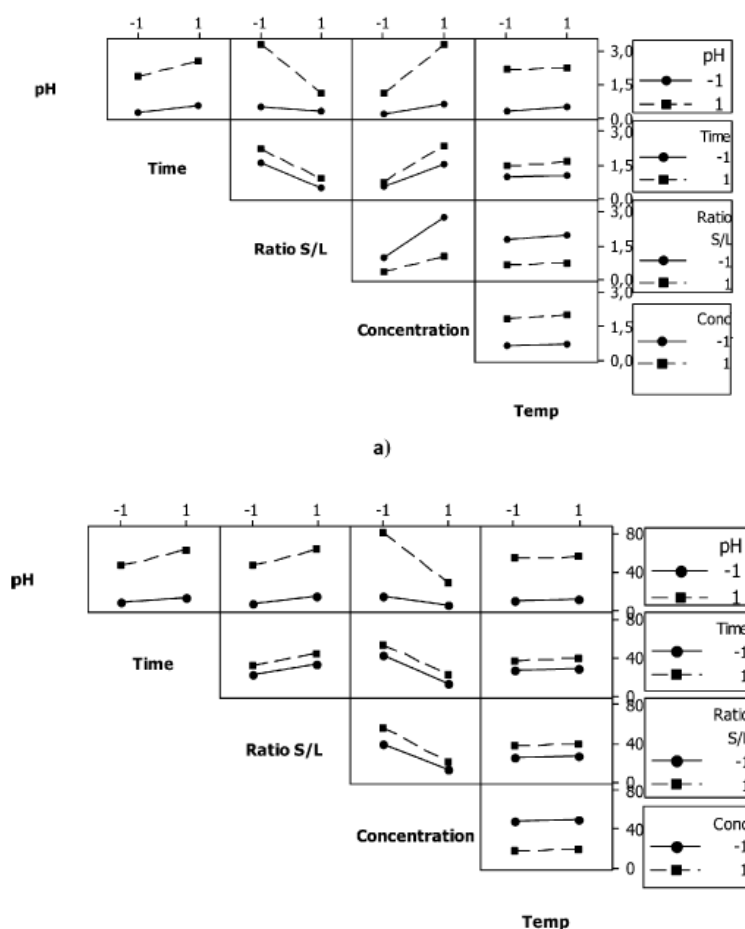


Figura 35. Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție (a) și eficiență (b) [21]

Interacțiunile apar atunci când dreptele din [figura 35. a-b](#) nu sunt paralele. Astfel, o puternică deviație de la paralelism pune în evidență o puternică interacție între factorii de control. În [figura 35. a](#) se poate observa o interacție semnificantă între pH și raportul S/L, pH și concentrația inițială pentru parametrul de răspuns-capacitate de adsorbție, respectiv între pH și concentrația inițială pentru parametrul de răspuns-eficiența procesului de adsorbție. Este important de știut faptul că aceste interacții pot masca efectele principale ale factorilor de control, de aceea trebuie acordată o atenție deosebită acestora.

În [figura 36](#) sunt exemplificate curbele de contur și de suprafață pentru doi dintre factorii de control (pH și concentrația inițială) în cazul în care mărimea de ieșire sau răspunsul este capacitatea de adsorbție.

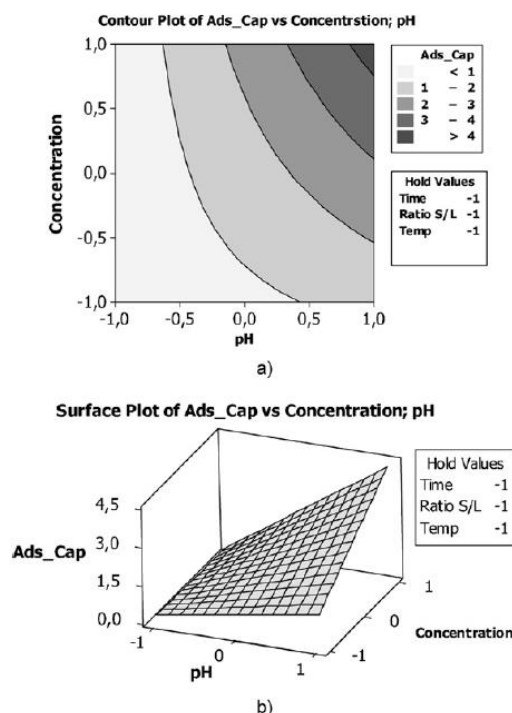


Figura 36. Curbele de contur și de suprafață pentru pH și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție [\[21\]](#)

Pentru valori mai mari ale capacității de adsorbție ar trebui alese valori mai mari pentru pH, acest lucru fiind imposibil de realizat deoarece la valori mari ale pH-ului are loc precipitarea cromului și nu adsorbție acestuia. De asemenea, pentru obținerea unor valori mari ale capacității de adsorbție sunt necesare valori mari ale concentrației inițiale [\[21\]](#).

În același mod, s-au făcut toate curbele de contur și de suprafață pentru toți factorii de control (figura 37).

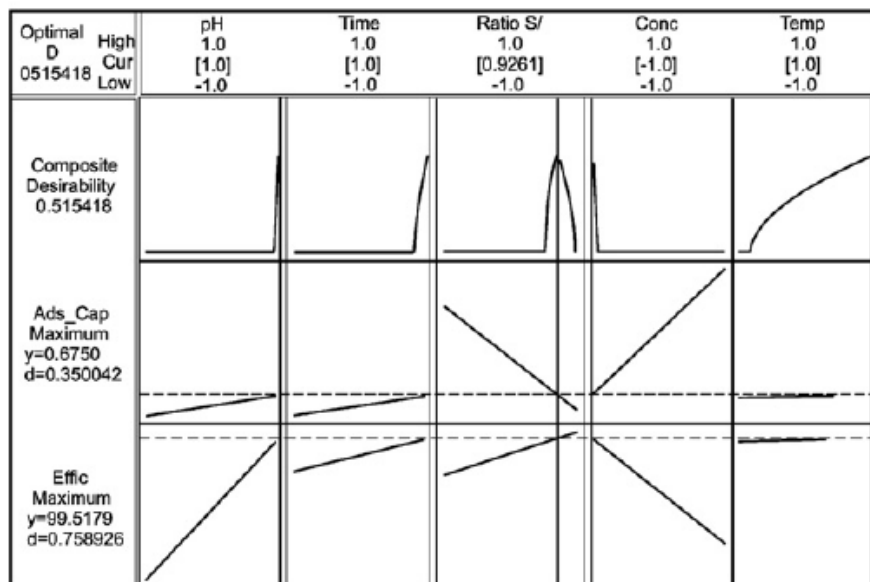


Figura 37. Optimizarea răspunsului procesului chimic [21]

Această estimare de optimizare a procesului chimic va asigura o capacitate de adsorbție de aproximativ 0,65 mg/g, în proporție de 35% și o eficiență a procesului de adsorbție în proporție de 75%. Pentru obținerea acestor rezultate este necesar ca pH-ul, timpul, temperatura și raportul S/L să fie la nivelul ridicat al domeniului investigat iar concentrația inițială trebuie să fie la nivelul scăzut al acesteia.

Pentru că în realitate procesele sunt în general neliniare există posibilitatea ca valorile răspunsurilor de proces să nu poată fi atinse.

Din experimentele neliniare și liniare efectuate s-a constatat că modelul neliniar se pretează cel mai bine procesului de eliminare a cromului din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materialul XAD7-DEHPA.

Totodată planificarea experimentelor au ajutat la stabilirea setărilor optime ale unor procese chimice, cu un consum minim de timp și costuri.

2.6.1.3. Eliminarea cuprului din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materiale de tip microcapsule de polisulfonă (PSf)-DEHPA

În scopul stabilirii performanțelor adsorbitive ale materialului de tip PSf-DEHPA obținut prin funcționalizare prin metoda SIR, s-a studiat influența unor parametri fizico-chimici: timpul de contact și concentrația inițială a ionilor de Cu^{2+} asupra capacității de adsorbție a materialului [37].

În [tabelul 16](#) sunt prezentate condițiile de lucru ale procesului de adsorbție a cuprului pe materialul PSf-DEHPA.

Tabelul 16. Condițiile de lucru ale procesului de adsorbție a cuprului pe materialul PSf-DEHPA.

Materialul	Ionul metalic	pH-ul	Raportul S:L	Intervalul concentrației inițiale a ion Cu^{2+} , mg/L	Intervalul timpului de contact, min
PSf-DEHPA	Cu^{2+}	5	0,1g:0,025L	5-40	5-360

a. Influența timpului de contact și studii cinetice

Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a materialul PSf-DEHPA în procesul de eliminare a ionilor de Cu^{2+} din soluții apoase este prezentată în [figura 38](#), constatându-se că echilibrul este atins după un timp de contact de 300 de minute.

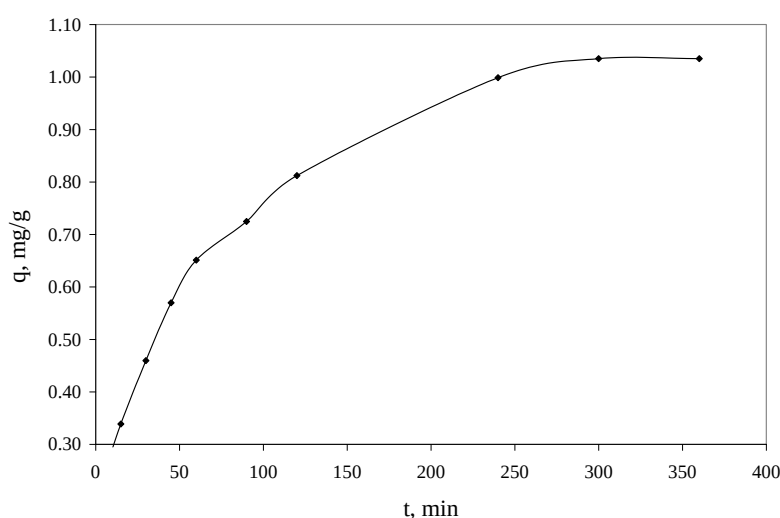


Figura 38. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a PSf-DEHPA

$m=0,1\text{g}$, $v=25\text{mL}$, $C_0=10\text{mg/L}$ Cu^{2+} , $\text{pH}=5$ [37]

Cinetica procesului adsorbție descrie gradul de îndepărtare al ionilor metalici bivalenți și este una dintre cele mai importante caracteristici ce definește eficiența procesului de adsorbție [9, 131, 135, 136].

S-au studiat modele cinetice de pseudo-ordin unu și de pseudo-ordin doi prezentate în figura 39.a-b și tabelul 17.

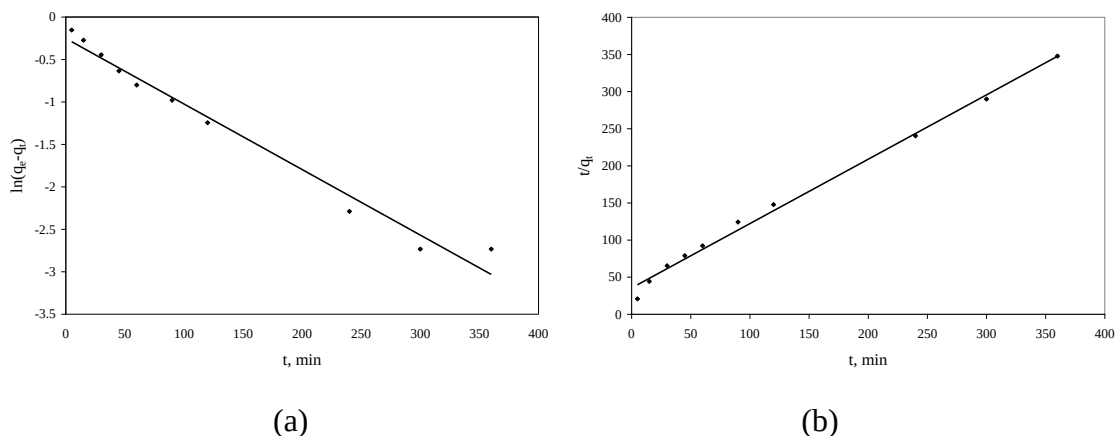


Figura 39. Reprezentarea liniară a modelului cinetic pseudo-ordin unu (a) și pseudo-ordin doi (b) [37]

Tabelul 17. Parametrii cinetici pentru adsorbția ionilor de Cu^{2+} pe PS-DEHPA

$q_e, \text{ exp, mg/g}$	Modelului cinetic pseudo-ordin unu			Modelului cinetic pseudo-ordin doi		
	$q_e, \text{ calc, mg/g}$	$k_1, \text{ min}^{-1}$	R^2	$q_e, \text{ calc, mg/g}$	$k_2, \text{ min}^{-1}(\text{mg/g})^{-1}$	R^2
1,1	0,78	0,00077	0,9783	1,15	0,0213	0,994

De remarcat coeficientul de corelare al modelului cinetic de pseudo-ordin unu care este mai mic ($R^2=0,9783$) decât coeficientul de corelare al modelului cinetic de pseudo-ordin doi care este aproape 1 ($R^2=0,994$). Totodată capacitatea de adsorbție calculată la echilibru ($q_{e, \text{ calc}}=0,78 \text{ mg/g}$) în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin unu nu este apropiată de valoarea capacității de adsorbție obținută experimental ($q_{e, \text{ exp}}=1,1 \text{ mg/g}$). În cazul modelului cinetic de pseudo-ordin doi valorile teoretice ale capacității de adsorbție ($q_{e, \text{ calc}}=1,15 \text{ mg/g}$) sunt apropiate de valorile obținute experimental ($q_{e, \text{ exp}}=1,1 \text{ mg/g}$). Acest fapt demonstrează faptul că cinetica procesului de eliminare a ionilor de Cu^{2+} prin adsorbție pe materialul PSf-DEHPA este descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi. Aceasta sugerează faptul că procesul poate fi adsorbție chimică sau chemosorbție implicând forțele de valență prin partajare sau schimbul de electroni între adsorbant și adsorbat.

b. Influența concentrației inițiale a ionilor de Cu^{2+} și studii de echilibru

Izotermele de adsorbție au o mare influență pentru analiza și optimizarea procesului de adsorbție. Izotermele Langmuir și Freundlich au fost studiate cu scopul de a stabili capacitatea maximă de adsorbție a materialului în vederea eliminării ionilor de Cu^{2+} .

Izotermele de adsorbție stabilesc relația dintre presiunea de echilibru sau concentrație și cantitatea de ion metalic adsorbită pe unitatea de masă de material adsorbant, la temperatură constantă. Izoterma de adsorbție a ionilor de Cu^{2+} este prezentată în [figura 40](#).

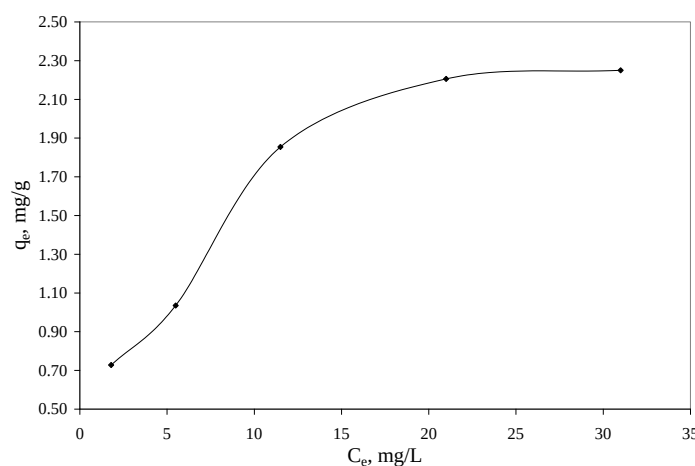


Figura 40. Izoterma de adsorbție a ionilor de Cu^{2+} pe materialul PSf-DEHPA [\[37\]](#)

Capacitatea de adsorbție crește odată cu creșterea concentrației de echilibru, până atinge valoare constantă, stabilindu-se ca fiind concentrația de echilibru. Capacitatea maximă de adsorbție a cuprului determinată experimental este de 2,25 mg/g. Această valoare a capacității de adsorbție este apropiată de valoarea calculată cu ajutorul modelului Langmuir.

În [figura 41.a-b](#) sunt prezentate izotermele de adsorbție Freundlich și Langmuir iar în [tabelul 18](#) sunt prezentați parametri izotermelor pentru adsorbția Cu^{2+} pe materialul PSf-DEHPA.

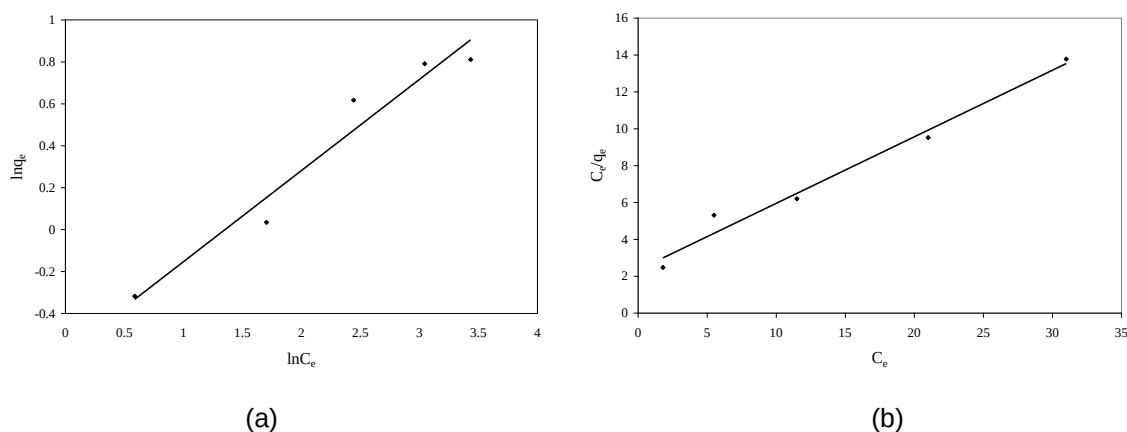


Figura 41. Izotermele de adsorbție (a) Freundlich și (b) Langmuir a ionilor de Cu^{2+} pe materialul PSf-DEHPA [37]

Tabelul 18. Parametrii izotermelor pentru adsorbția Cu^{2+} pe materialul PS-DEHPA

Izoterma Freundlich			Izoterma Langmuir		
K_F , mg/g	$1/n$	R^2	K_L , L/mg	q_m , mg/g	R^2
0,55	0,4348	0,9539	0,152	2,8	0,9794

Pentru a reprezenta datele obținute experimental s-a folosit liniaritatea izotermelor Langmuir și Freundlich și s-a constatat că datele au fost bine interpretate de izoterma Langmuir. Izoterma de adsorbție Freundlich a avut un coeficient de regresie mai mic ($R^2=0,9539$), acest fapt sugerând o restricție în aplicarea acesteia.

Valoarea lui R_L între 0 și 1 indică o adsorbție favorabilă a ionilor de Cu^{2+} pe materialul PSf-DEHPA.

Capacitatea maximă de adsorbție a Cu^{2+} calculată din modelul Langmuir a fost de 2,8 mg/g.

2.6.1.4. Eliminarea cesiului din soluții apoase, utilizând materiale de tip Amberjet UP1400 și Amberlite IR120-Na

Ca urmare a accidentelor nucleare de la Cernobîl din 1986, Fukushima în 2011 și alte accidente nucleare și de testare nucleară, cesiu radioactiv ^{137}Cs a fost dispersat în mediu, contaminând factorii de mediu (aer, apă, sol) [165, 166].

Cesiu radioactiv poate fi de asemenea introdus în mediu cu deșeurile rezultate de la centralele nucleare [167-173], din diferite industrii, cum ar fi fabricarea de semiconductori, electrozi selectivi, convertoare termoionice, celule fotoelectrice și tuburi cu vid [174], din conservarea alimentelor și medicină (aplicații radionuclizilor de cesiu în imagistică și radioterapie, sterilizarea accesoriilor medicale etc.) [170, 174].

Cesiul este toxic pentru sănătatea oamenilor, afectând celulele roșii din sânge și țesuturile moi provocând chiar decesul dacă este ingerat.

Expunerea la izotopul ^{137}Cs cauzează în special cancer tiroidian [172, 175].

Având în vedere problemele pe care le cauzează cesiul, în ultimii ani, s-a acordat o atenție deosebită, atât dezvoltării de noi metode pentru determinarea concentrațiilor scăzute de cesiu [171], cât și de îndepărtare a acestuia prin adsorbție pe diverse materiale, cum ar fi: solurile și mineralele din soluri [165, 166, 176], membrane polimerice cu diferiți eteri coroană [170], suport de silice funcționalizat cu diferiți extractanți [168, 172, 174], silicat de magneziu [177, 178], zeoliți sintetici [179], rășini de tipul formaldehidă resorcinol [169] sau schimb ionic, utilizând schimbători de ioni de tipul vanadat nano-zirconiu [167] etc.

Datorită problemelor cauzate de poluarea cu cesiu, studiile s-au focusat pe eliminarea cesiului din soluții apoase, utilizând materiale cu capacități adsorbante.

Astfel, au fost investigate performanțele absorbante a două rășini, Amberjet UP1400 și Amberlite IR120-Na, în procesul de îndepărtare a Cs^+ din soluții apoase.

Rășina Amberjet UP1400 are matricea de copolimer stiren-divinilbenzen, având gruparea funcțională de acid sulfonic, în forma H^+ și rășina Amberlite IR120-Na cu matricea de copolimer stiren-divinilbenzen cu o grupare funcțională - acid sulfonic, sub formă de Na^+ .

Experimentele de adsorbție au fost efectuate cu scopul de a urmări influența parametrilor: catitatea de rășină, timpul de contact, concentrația inițială a ionilor de Cs^+ și temperatura de lucru asupra procesului de adsorbție [35].

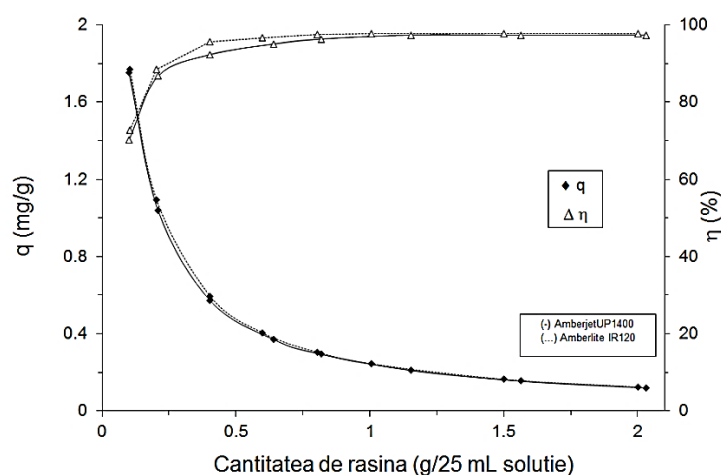
În [tabelul 19](#) sunt prezentate condițiile în care au fost efectuate studiile.

Tabelul 19. Condițiile de lucru ale procesului de eliminare a cesiului pe cele două rășini [35]

Rășina utilizată	Ionul metalic	Raportul S:L	Intervalul concentrației inițiale a Cs^{1+} , mg/L	Intervalul de timpului de contact, min	Temperaturile, K
Amberjet UP1400	Cs^{1+}	0,1-2g: 25mL	5-300	5-240	298, 308, 318
Amberlite IR120					

a. Efectul raportului solid/lichid (S/L)

În figura 42 este prezentat efectul cantității de rășină asupra capacității de adsorbție și asupra gradului de eliminare a ionilor de Cs^{+} , observându-se că pe măsură ce cantitatea de rășină crește, capacitatea de adsorbție a materialelor adsorbante scade, ceea ce este evident, întrucât ne raportăm la un gram de material.

**Figura 42.** Efectul cantității de rășină asupra capacității de adsorbție și asupra gradului de eliminare a ionilor de Cs^{+} [35]

Pe de altă parte, gradul de eliminare a Cs^{+} a crescut odată cu creșterea cantității de rășină, atingând 97,3% pentru raportul S/L=1 g /25 mL pentru Amberjet UP1400 și 97,5% pentru raportul S/L~ 0,8 g/25 mL pentru Amberlite IR120.

b. Efectul timpului de contact și al temperaturii

Efectul timpului de contact asupra procesului de adsorbție a Cs^+ pe rășinile Amberjet UP1400 și Amberlite IR120 la trei temperaturi distincte este prezentat în figura 43.a-b, observându-se că pentru ambele materiale, procesul are loc în trei etape, similar cu alte cazuri raportate de către unii cercetători [180].

În prima etapă, până la un timp de contact de 15 minute, atât capacitatea de adsorbție cât și gradul de îndepărtare au crescut brusc din cauza adsorbției rapide a Cs^+ . Această etapă este atribuită difuziei, etapă în care cele mai disponibile straturi adsorbante de pe suprafața materialului adsorbant sunt ocupate foarte rapid. În a doua etapă, până la 120 de minute pentru Amberjet UP1400 și până la 60 de minute pentru Amberlite IR120-Na, adsorbția Cs^+ a scăzut treptat în timp, până la atingerea echilibrului. Această fază de tranziție este atribuită fie difuziei externe prin stratul (filmul) de la interfața adsorbant-soluție, fie difuziei interne în porii particulei adsorbantului. A treia etapă reprezintă etapa de echilibru în care îndepărtarea materialului adsorbant devine aproape nesemnificativă, datorită epuizării pozițiilor active ale adsorbției. La atingerea echilibrului, ~ 97% din cantitatea inițială Cs^+ a fost adsorbită pe ambele materiale.

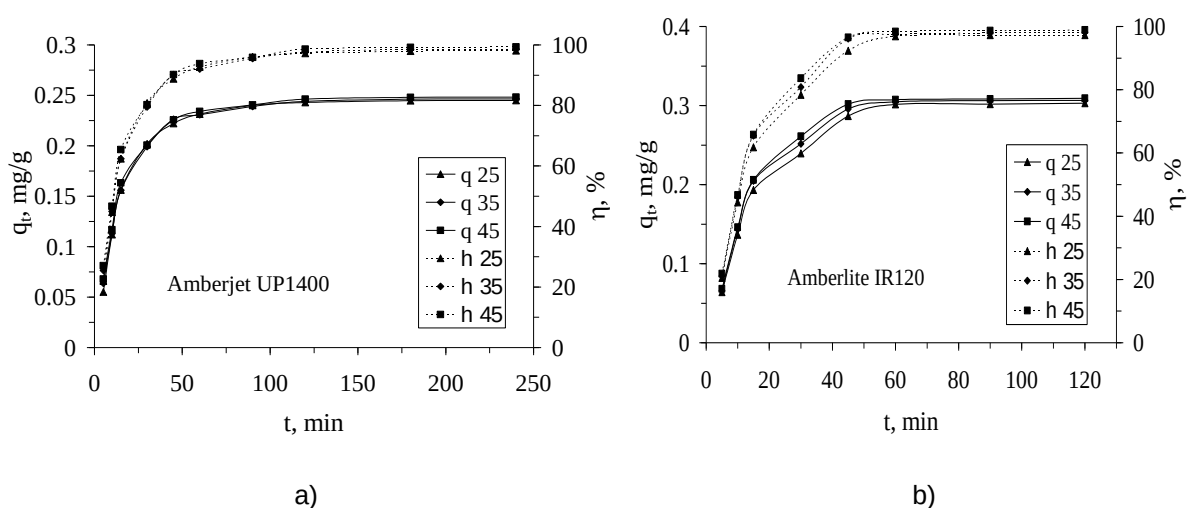


Fig. 43. Efectul timpului de contact și al temperaturii asupra capacității de adsorbție și a gradului de eliminare a Cs^+ [35]

Pentru studiile de echilibru, a fost ales un timp de contact 150 minute pentru Amberjet UP1400 și un timp de contact de 90 de minute pentru Amberlite IR120.

Din [figura 43](#) se remarcă faptul că atât capacitatea de adsorbție cât și gradul de eliminare a Cs^+ au crescut ușor odată cu creșterea temperaturii de la 298 K până la 318 K. Timpul de contact maxim necesar eliminării Cs^+ este comparabilă cu unele rezultate menționate în literatura de specialitate, care raportează timpii de echilibru de 60-120 minute [\[172, 176, 179\]](#) dar și de 240 minute [\[167\]](#) și chiar de 240 de ore [\[175\]](#).

c. Studii cinetice

Studiile cinetice au fost realizate cu scopul de a stabili mecanismul procesului de adsorbție. În scopul de a stabili mecanismul procesului de adsorbție a Cs^+ pe materialele Amberjet UP1400 și Amberlite IR120 rezultatele experimentale au fost analizate cu ajutorul modelelor cinetice de pseudo-ordin unu și de pseudo-ordin doi [\[23, 30, 180\]](#).

În [figura 44. a-b](#) este prezentat modelul cinetic de pseudo-ordin doi pentru ambele materiale deoarece acesta descrie cel mai bine cinetica procesului. Din panta dreptei s-a calculat constanta de pseudo-ordin doi (k_{s2}) și capacitatea de adsorbție la echilibru (q_e) pentru toate temperaturile studiate. Valorile constantelor de echilibru, coeficienții de regresie (R^2) și erorile estimate obținute pentru ambele materiale sunt prezentate în [tabelul 20](#) pentru Amberjet UP1400 și [tabelul 21](#) pentru Amberlite IR120-Na.

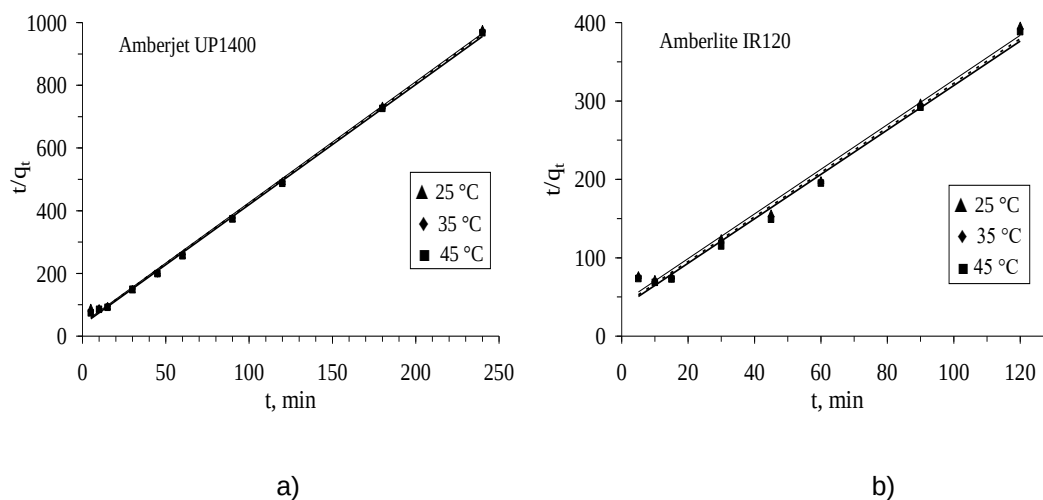


Figura 44. Modelul cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția ionilor de Cs^+ pe rășini [\[35\]](#)

Tabelul 20. Parametrii cinetici pentru adsorbția Cs^+ pe rășina de tip Amberjet UP1400

Temp, °C	$q_{e,exp}$, mg/g	Modelul cinetic de pseudo-ordin unu				Modelul cinetic de pseudo-ordin doi			
		$q_{e,calc}$, mg/g	k_{s1} , min^{-1}	R^2	χ^2	$q_{e,calc}$, mg/g	k_{s2} , $\text{min}^{-1}(\text{mg/g})^{-1}$	R^2	χ^2
25	0,245	0,0861	0,0153	0,7812	1,15	0,259	0,367	0,9978	0,019
35	0,247	0,0904	0,0170	0,7535	1,09	0,260	0,381	0,9987	0,012
45	0,248	0,0925	0,0200	0,8786	1,05	0,261	0,401	0,9989	0,011

Tabelul 21. Parametrii cinetici pentru adsorbția Cs^+ pe rășina de tip Amberlite IR120-Na

Temp, °C	$q_{e,exp}$, mg/g	Modelul cinetic de pseudo-ordin unu				Modelul cinetic de pseudo-ordin doi			
		$q_{e,calc}$, mg/g	k_{s1} , min^{-1}	R^2	χ^2	$q_{e,calc}$, mg/g	k_{s2} , min^{-1}	R^2	χ^2
25	0,303	0,196	0,0442	0,8886	0,30	0,351	0,193	0,9890	0,015
35	0,307	0,173	0,0399	0,8651	0,50	0,352	0,210	0,9884	0,019
45	0,309	0,190	0,0517	0,9082	0,34	0,353	0,219	0,9885	0,020

Din datele obținute s-a constatat că pentru ambele materiale coeficienții de corelare pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu au fost mult mai mici decât cei pentru modelul cinetic de pseudo-ordin doi, care s-au apropiat de valoarea 1. De asemenea, pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu a existat o diferență mare între valorile capacităților de adsorbție determinate experimental ($q_{e,exp}$) și cele calculate din studiile cinetice ($q_{e,calculat}$). În cazul modelelor cinetice de pseudo-ordin doi capacitățile de adsorbție la echilibru determinate teoretic, sunt apropiate de cele determinate experimental, la toate temperaturile. Totodată, în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin unu, valorile erorilor estimate χ^2 au fost foarte mari, ceea ce înseamnă că datele experimentale nu se potrivesc cu modelul cinetic. Acest fapt demonstrează că cinetica procesului de îndepărtare a ionilor de Cs^+ prin adsorbție pe materialele Amberjet UP1400 și Amberlite IR120 este bine descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi. Pentru ambele rășini, constanta k_{s2} a crescut odată cu creșterea temperaturii (tabelele 20 și 21) acest lucru demonstrează faptul că procesul de adsorbție este unul endoterm.

d. Studii de echilibru

Studiile izotermelor de adsorbție au fost efectuate pentru a determina capacitatea maximă de adsorbție q_m (mg/g) a materialelor de tip Amberjet UP1400 și Amberlite IR120-Na asupra procesului de eliminare a ionilor de Cs^+ . Capacitatea

maximă de adsorbție este un parametru important pentru proiectarea unui sistem de adsorbție.

Izotermele de adsorbție a Cs^+ pentru cele două materialele sunt prezentate în figura 45. a-b.

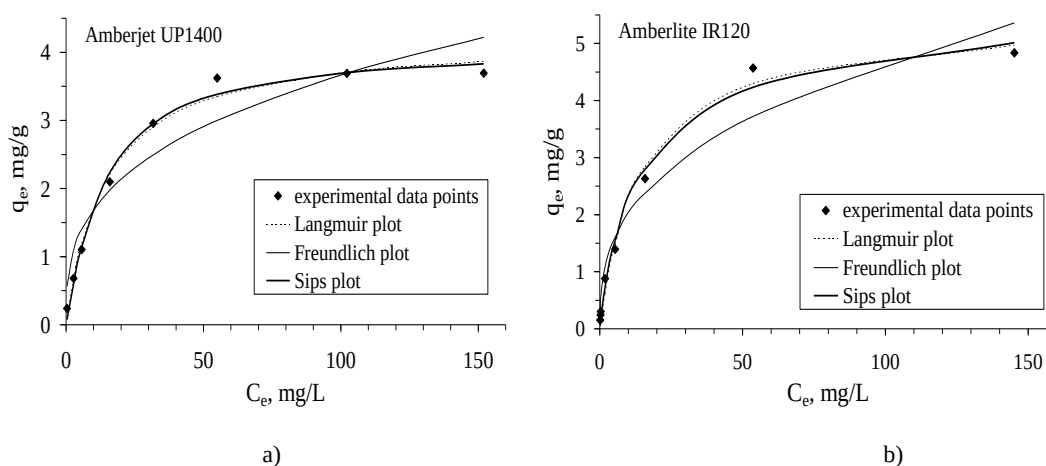


Figura 45. Izotermele de adsorbție a Cs^+ pe (a) Amberjet UP1400 și (b) Amberlite IR120-Na [35]

La concentrații mari de echilibru, capacitatea de adsorbție se apropie de valoare constantă. Această valoare reprezintă capacitatea maximă de adsorbție determinată experimental pentru Amberjet UP1400, $q_m, \text{exp} > 3,7 \text{ mg/g}$ și pentru Amberlite IR120-Na, $q_m, \text{exp} > 4,8 \text{ mg/g}$. Izotermele de adsorbție studiate au fost Freundlich, Langmuir și Sips. Izoterma Sips este o derivată a izotermelor Freundlich și Langmuir.

Izoterma Sips poate fi descrisă de ecuația 13 [175, 181]:

$$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}} \quad (13)$$

unde: q_s (mg/g) reprezintă capacitatea maximă de adsorbție,
 K_s (mg/g) este constanta referitoare la capacitatea de adsorbție a adsorbantului
 n_s - este factorul de eterogenitate.

Parametri izotermelor pentru adsorbția cesiului pe cele două materiale sunt prezentați în tabelul 22.

Tabelul 22. Parametri izotermelor Freundlich, Langmuir și Sips pentru adsorbția ionilor de Cs^+ pe materialele Amberjet UP1400 și Amberlite IR120-Na

Materiale	$q_{m,exp}$ mg/g	Izoterma Freundlich			Izoterma Langmuir			Izoterma Sips			
		K_F mg/g	$1/n$	χ^2	K_L L/mg	q_m mg/g	χ^2	K_s	q_s mg/g	$1/n_s$	χ^2
Amberjet UP1400	3,69	0,781	0,336	1,02	0,0686	4,24	0,12	0,0557	4,09	1,11	0,16
Amberlite IR120	4,83	0,862	0,367	1,18	0,0683	5,47	0,41	0,0828	5,78	0,878	0,24

În cazul adsorbției Cs^+ pe Amberjet UP1400, izoterma Langmuir se potrivește cel mai bine cu datele obținute experimental, având cele mai mici erori spre deosebire de celelalte două izoterme studiate.

Capacitatea maximă de adsorbție a acestui material este de 6,36 mg/g pentru rășina uscată. Adsorbția Cs^+ pe materialul Amberlite IR120-Na este mai bine descrisă de izoterma Sips, în care se obțin cele mai mici erori.

Valoarea factorului de eterogenitate $1/n_s$ se apropie de 0,9 și indică faptul că eterogenitatea suprafeței materialului Amberlite IR120-Na este foarte scăzută. Acest lucru sugerează faptul că mecanismul de adsorbție se apropie de adsorbție monostrat.

Capacitatea maximă de adsorbție a materialului Amberlite IR120-Na este de 8,67 mg/g pentru rășina uscată aceasta fiind mai mare decât cea a materialului de tip Amberjet UP1400.

Valorile R_L și R_S indică caracteristicile esențiale ale izotermelor Langmuir și Sips: $R_L (R_S) > 1$, nefavorabil; $R_L (R_S) = 1$, linear; $0 < R_L (R_S) < 1$, favorabil și $R_L (R_S) = 0$, ireversibil. Valorile R_L și R_S au fost calculate pentru întregul interval de concentrație studiat și sa dovedit a fi mai mare decât 0 și mai mic decât 1, ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție a fost favorabil.

Pentru ambele materiale, valorile R_L și R_S au scăzut odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor de Cs^+ aceasta indicând faptul că adsorbția a fost mai favorabilă pentru concentrații inițiale mai mari ale adsorbitului.

e. Studii termodinamice

Parametri termodinamici în cazul adsorbției ionilor de Cs^+ pe rășinile Amberjet UP 1400 și Amberlite IR120-Na au fost determinați din panta dreptei și ordonata la origine a reprezentării liniare a $\ln K_d$ funcție de $1/T$ (figura 46). Valorile lui ΔG° , ΔH° și ΔS° sunt prezentate în tabelul 23.

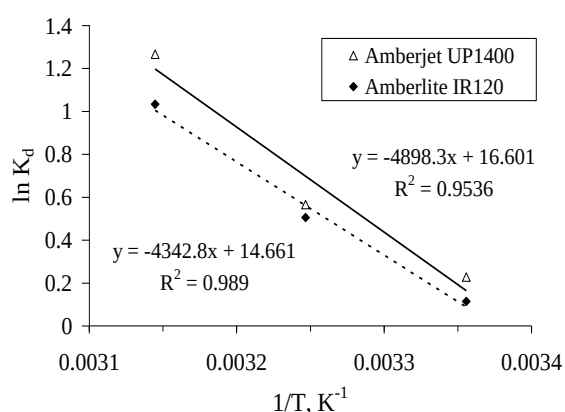


Figura 46. Influența temperaturii asupra procesului de adsorbție a ionilor de Cs^+ pe rășinile Amberjet UP 1400 și Amberlite IR120-Na [35]

Tabelul 23. Parametri termodinamici pentru adsorbția a ionilor de Cs^+ pe rășinile Amberjet UP1400 și Amberlite IR120-Na

Temperatura, K	Amberjet UP1400				Amberlite IR120			
	K_d , L/g	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/(mol K)	K_d , L/g	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/(mol K)
298	1,26	-0,40	40,7	0,138	1,12	-0,25	36,1	0,122
308	1,76	-1,78			1,66	-1,47		
318	3,55	-3,16			2,81	-2,67		

Valoarea pozitivă a ΔH° indică faptul că adsorbția a fost un proces endoterm. Acest lucru este confirmat și de faptul că valoarea capacității de adsorbție a ambelor material adsorbante crește ușor odată cu creșterea temperaturii (tabelul 20 și 21). Valoarea pozitivă a lui ΔS° sugerează o creștere a dezordinii la interfața solid/soluție în timpul procesului de adsorbție, iar valoarea scăzută a ΔS° indică faptul că nu există schimbări remarcabile în entropie [167, 182].

Valorile negative ale energiei Gibbs (ΔG°) confirmă fezabilitatea procesului și natura spontană a adsorbției ionilor de Cs^+ pe rășinile Amberjet UP1400 și Amberlite IR120-Na. Pe măsură ce temperatura crește de la 298K la 318K, valorile lui ΔG° devin mai negative, ceea ce sugerează faptul că procesul de adsorbție a fost favorizat la temperaturi mai ridicate.

2.6.2. Eliminarea ionilor metalici Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluții apoase prin adsorbție, utilizând materialele obținute prin sinteză chimică

Materialele obținute prin sinteză chimică, utilizând reacția „One–Pot” Kabatachnik–Fields au fost testate în vederea eliminării ionilor metalici de cupru și nichel din soluții apoase [183].

În acest sens, s-a studiat influența unor parametri fizico-chimici (timp de contact, concentrația inițială a ionilor metalici bivalenți și temperatura) asupra capacității de adsorbție a materialelor obținute prin sinteză chimică.

În [tabelul 24](#) sunt prezentate abrevierile și compozițiile materialelor obținute prin sinteză chimică, acestea fiind obținute utilizând rapoarte diferite de fosfor, dar și rapoarte diferite între polimerul utilizat și grupările funcționale (–N și –P) [4, 38, 39, 184-186].

Tabelul 24. Abrevierile și compozițiile materialelor obținute prin sinteză chimică

Abreviere material	Componența materialelor	Conținut de fosfor, %	Concentrația de ligand, mmoli acid aminofosfinic (aminofosfonic)/g copolimer
S1	St-15%DVB-acid fenilfosfinic-benzaldehidă	4,60	1,39
S2	St-1%DVB-acid fenilfosfinic-benzaldehidă	3,12	1,00
S3	St-15%DVB-acid fenilfosfinic-propionaldehidă	3,80	1,17
S4	St-1%DVB-acid fenilfosfinic-propionaldehidă	4,22	1,34
C1	St-15%DVB (suport comercial)-acid fenilfosfinic-propionaldehidă	2,03	0,66

Tabelul 24. Abrevierile și compozițiile materialelor obținute prin sinteză chimică-continuare-

C2	St-15%DVB-(suport comercial)- acid fenilfosfinic-benzaldehidă	1,80	0,55
APA1	„gel” -St-1%DVB-acid fosforos-benzaldehidă	4,71	1,38
APA2	gel” - St-1%DVB-acid fosforos-propionaldehidă	3,92	1,16
APA3	„macroporoși” - St-15%DVB-acid fosforos-benzaldehidă	2,06	0,65
APA4	„ macroporoși” -St-15%DVB-acid fosforos-propionaldehidă	1,92	0,56

Pentru adsorbția cuprului din soluții apoase s-au testat materialele de tipul S și cele de tipul C, iar pentru adsorbția nichelului s-au testat materialele de tipul APA (APA1-APA4) și S2 și S4.

În vederea eliminării ionilor bivalenți de Cu^{2+} și Ni^{2+}) utilizând ca materiale adsorbante, materialele obținute prin sinteză chimică, s-a studiat influența unor parametri fizico-chimici (timpul de contact și concentrația inițială a ionilor bivalenți) asupra capacității de adsorbție a materialelor.

În [tabelul 25](#) sunt prezentate condițiile în care a decurs procesul de adsorbție.

Tabelul 25. Condițiile de lucru ale procesului de eliminare a Cu^{2+} și Ni^{2+} pe materialele sintetizate [\[38,39\]](#)

Material	Ionii metalici	pH	Raportul S:L	Intervalul concentrației inițiale a ionilor metalici, mg/L	Intervalul de timp de contact, min	Temperatura, °C
S1-S4 C1,C2	Cu^{2+}	5	0,1-25mL	5-40	5-360	(25±1)
APA1-APA4 S2, S4	Ni^{2+}	7,3				

Pentru a stabili performanțele de adsorbție a materialelor în procesul de îndepărtare a ionilor metalici de Cu^{2+} și Ni^{2+} din apă, s-au efectuat studii de echilibru și cinetice.

a. Influența timpului de contact și studii cinetice

Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a materialelor obținute în vederea eliminării ionilor metalici de Cu^{2+} și Ni^{2+} este prezentat în figura 47.a-b și figura 48.-b.

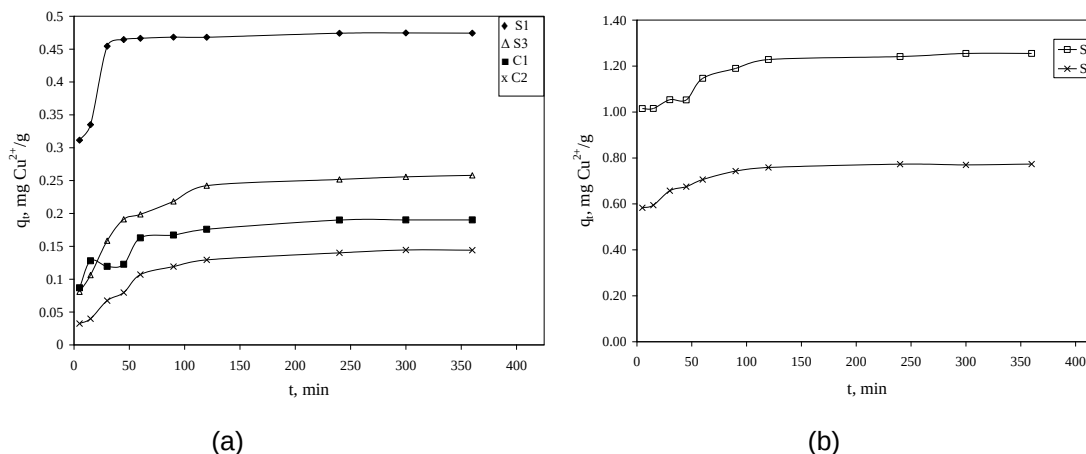


Figura 47. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a ionilor de Cu^{2+} pe materialele (a)-S1,S3 și C1,C2 și (b)-S2, S4, la $C_0 = 10$ mg/L și temperatura $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ [38, 39]

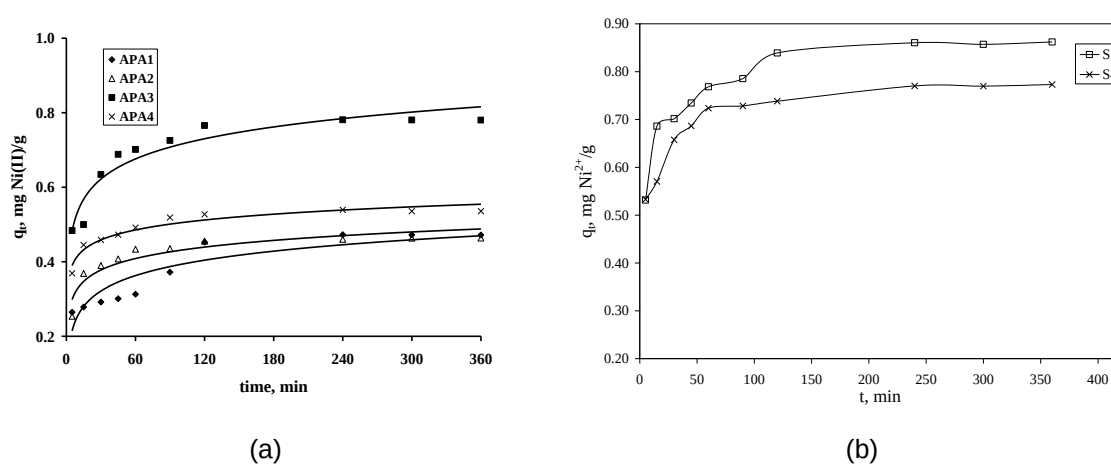


Figura 48. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a ionilor de Ni^{2+} pe materialele (a)- APA1-APA4 și (b)-S2, S4, la $C_0 = 10$ mg/L și temperatura $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ [4, 39]

Trebuie menționat faptul că în cazul ambilor ioni metalici studiați capacitățile de adsorbție ale tuturor materialelor adsorbante prezentate au crescut odată cu creșterea

timpul de contact până la un timp de 120 de minute, după care au rămas constante atingându-se echilibrul.

Din figura 47 se observă că în cazul materialelor sintetizate de tipul S se obțin capacități de adsorbție a Cu^{2+} mai mari decât în cazul materialelor obținute din polimer comercial (C). De asemenea se observă că materialele de tipul S2 și S4 au cele mai mari capacități de adsorbție.

Din figura 48 se observă că materialele de tip S prezintă capacități de adsorbție a Ni^{2+} mai mari decât în cazul materialelor de tip APA. Materialul APA1 are cea mai mare capacitate de adsorbție.

Cinetica procesului de adsorbție descrie gradul de îndepărtare al ionilor bivalenți și este una dintre cele mai importante caracteristici ce definește eficiența procesului de adsorbție.

Pentru a exprima cinetica procesului de adsorbție a ionilor de Cu^{2+} și Ni^{2+} pe toate materialele obținute prin sinteză chimică s-au utilizat modele cinetice de pseudo-ordin unu și de pseudo-ordin doi. Deoarece s-a demonstrat că procesul de adsorbție are loc după modelul cinetic de pseudo-ordin doi se va prezenta doar acesta (figura 49. a-b și figura 50.a-b).

Parametri cinetici pentru adsorbția ionilor metalici de Cu^{2+} și Ni^{2+} pe toate materialele studiate sunt prezentați în tabelul 26.

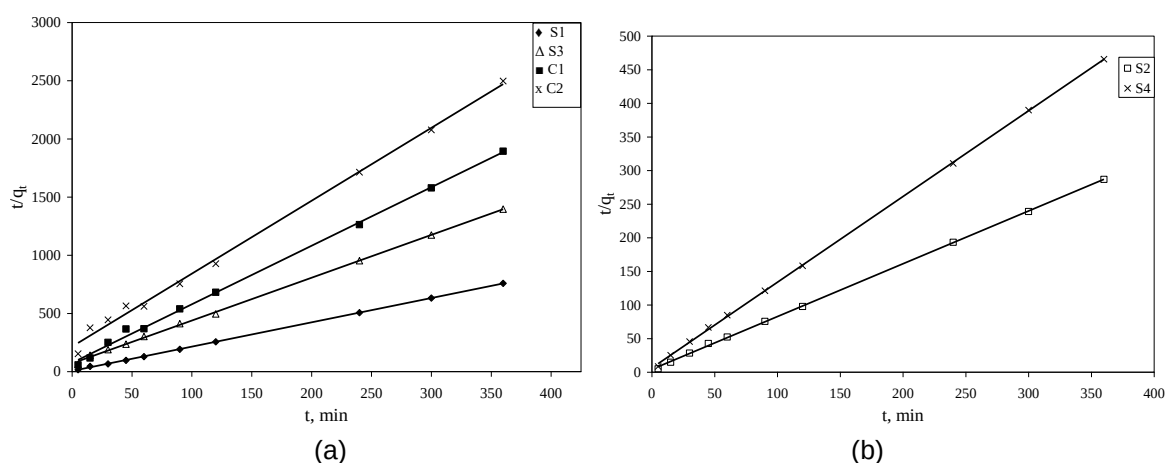


Figura 49. Modelul cinetic de pseudo-ordin doi pentru procesul de adsorbția ionilor de Cu^{2+} pe materialele (a)-S1,S3 și C1,C2 și (b)-S2, S4 [38, 39]

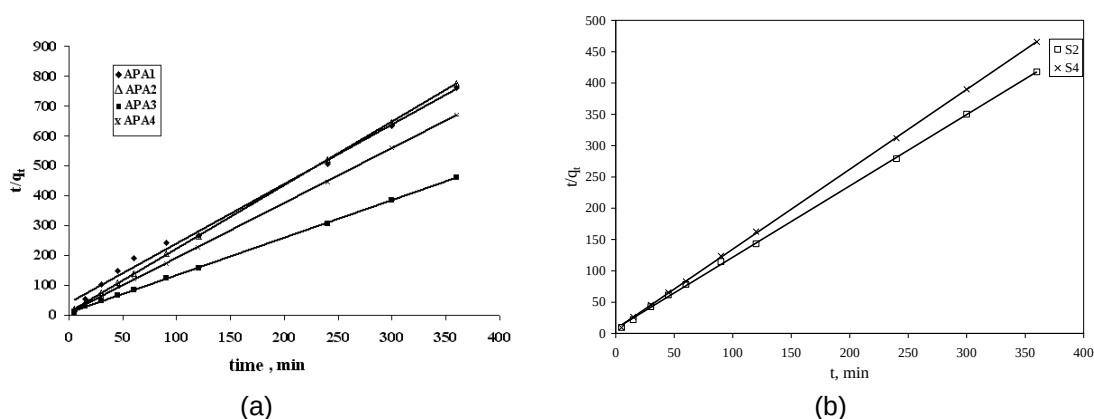


Figura 50. Modelul cinetic de pseudo-ordin doi pentru procesul de adsorbția ionilor de Ni^{2+} pe materialele (a)-APA1-APA4 și (b)-S2, S4 [4, 39]

Tabelul 26. Parametrii cinetici pentru adsorbția ionilor metalici de Cu^{2+} și Ni^{2+} pe toate materialele studiate

Material	$q_{e, \text{exp}}$, mg/g	Modelul de pseudo-ordin unu			Modelul de pseudo-ordin doi		
		$q_{e, \text{calc}}$, mg/g	k_1 , min^{-1}	R^2	$q_{e, \text{calc}}$, mg/g	k_2 , $\text{min}^{-1}(\text{mg/g})^{-1}$	R^2
Cu ²⁺							
S1	0,48	0,046	0,0142	0,8152	0,48	0,783	0,9999
S2	1,26	0,256	0,0124	0,9590	1,27	0,146	0,9997
S3	0,20	0,079	0,0070	0,8842	0,20	0,335	0,9977
S4	0,78	0,141	0,0097	0,8838	0,78	0,259	0,9998
C1	0,26	0,137	0,0119	0,9695	0,27	0,194	0,9992
C2	0,15	0,093	0,0089	0,9375	0,16	0,182	0,9959
Ni ²⁺							
S2	0,87	0,222	0,0128	0,9346	0,88	0,169	0,9997
S4	0,78	0,176	0,0129	0,9640	0,78	0,235	0,9999
APA1	0,48	0,254	0,0147	0,9083	0,50	0,099	0,9990
APA2	0,47	0,105	0,0134	0,9422	0,47	0,393	0,9999
APA3	0,79	0,199	0,0127	0,9004	0,80	0,180	0,9998
APA4	0,55	0,097	0,0069	0,7928	0,54	0,414	0,9998

Din datele obținute s-a constatat că toți coeficienții de corelare pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu au fost mult mai mici decât cei pentru modelul cinetic de pseudo-ordin doi care s-au apropiat de valoarea 1.

De asemenea pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu a existat o diferență mare între valorile capacităților de adsorbție determinate experimental ($q_{e, \text{exp}}$) și cele calculate din studiile cinetice ($q_{e, \text{calculat}}$).

În cazul modelelor cinetice de pseudo-ordin doi capacitățile de adsorbție la echilibru determinate teoretic, sunt apropiate de cele determinate experimental. Acest lucru arată că cinetica procesului de îndepărtarea prin adsorbție a ionilor metalici de

Cu^{2+} și Ni^{2+} pe materialele sintetizate este descris de modelul cinetic de pseudo-ordin doi, ceea ce sugerează că etapa determinantă poate fi adsorbție chimică sau chemosorbție care implică forțele de valență prin partajarea sau schimbul de electroni între adsorbant și adsorbat.

În cazul adsorbției ionilor de Cu^{2+} dar și a ionilor de Ni^{2+} materialele sintetizate de tip S prezintă o capacitate de adsorbție mai mare decât materialele comerciale de tip C și materialele de tip APA.

Toate materialele studiate prezintă o eficiență mai mare în cazul adsorbției ionilor de Ni^{2+} decât în cazul adsorbției ionilor de Cu^{2+} .

b. Influența concentrației inițiale a ionilor metalici de Cu^{2+} și Ni^{2+} și studii de echilibru

Izotermele de adsorbție pentru Cu^{2+} respectiv Ni^{2+} sunt prezentate în [figurile 51.a-b](#) și [52.a-b](#).

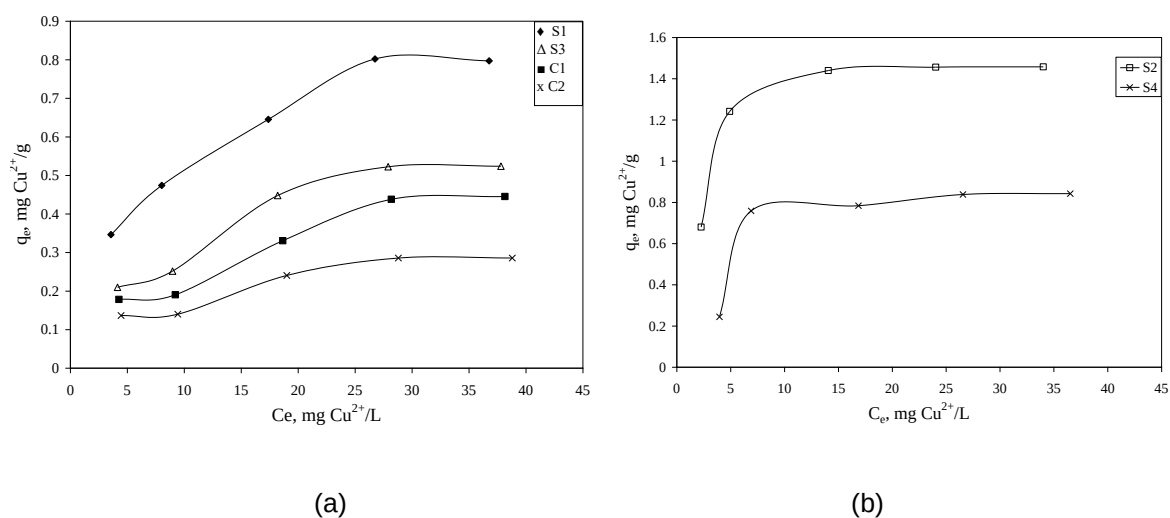


Figura 51. Izotermele de adsorbție a ionilor de Cu^{2+} pentru materialele (a)-S1,S3 și C1,C2 și (b)-S2, S4, $T=25\pm 1^\circ\text{C}$, $C_0 = 5-40$ mg/L și timpul de contact de 240 minute [38, 39]

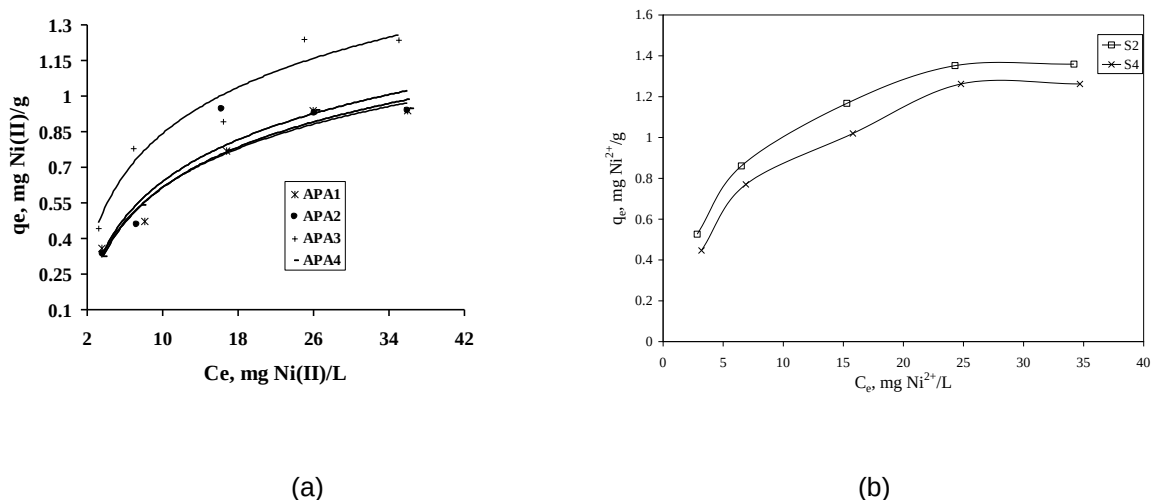


Figura 52. Izotermele de adsorbție a ionilor de Ni²⁺ pe materialele (a)-APA1-APA4 și (b)-S2, S4 [4, 39]

Din figurile 51 și 52 se observă că odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor de Cu²⁺, respectiv a ionilor de Ni²⁺ capacitatea de echilibru crește, pentru toate materialele studiate după care atinge o valoare constantă.

Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul izotermelor Langmuir și Freundlich. Prin reprezentarea grafică a $\ln q_e$ funcție de $\ln C_e$ se obține o dreaptă din a cărei pantă se pot determina constantele K_F și $1/n$, iar prin reprezentarea grafică a C_e/q_e funcție de C_e se obține o dreaptă din a cărei pantă se calculează constanta Langmuir K_L și capacitatea maximă de adsorbție a materialelor.

Deoarece din prelucrarea datelor experimentale rezultă coeficienții de corelare foarte mici, în cazul izotermei Freundlich, s-a impus o restricție privind utilizarea acesteia.

Din acest motiv în continuare voi prezenta doar izoterma Langmuir pentru adsorbția Cu²⁺ respectiv a Ni²⁺ pentru toate materialele studiate (figura 53.a-b și figura 54.a-b).

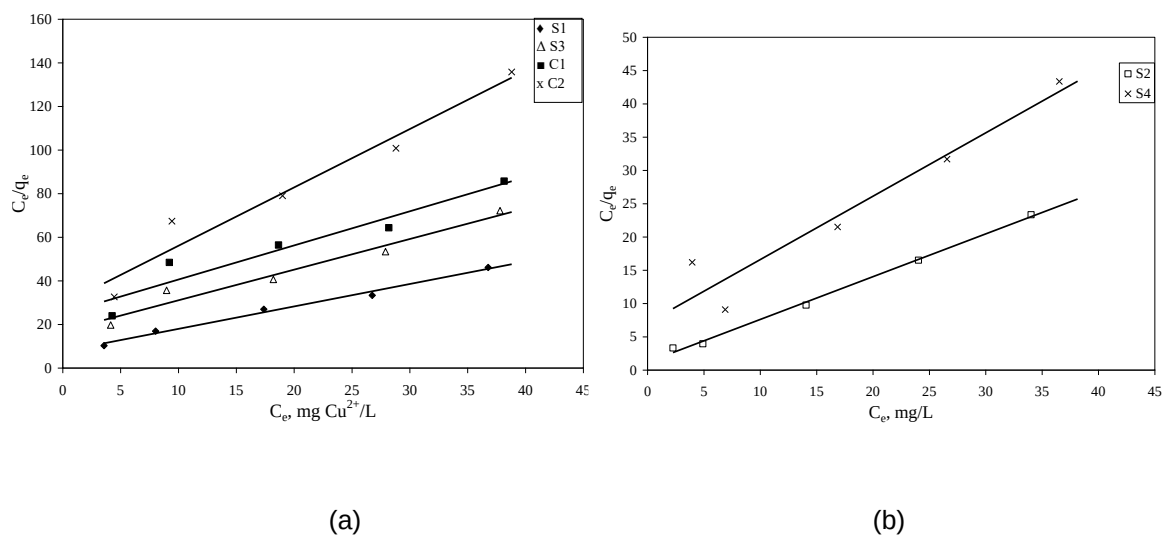


Figura 53. Izoterma Langmuir pentru adsorbția ionilor de Cu^{2+} pentru materialele (a)-S1,S3 și C1,C2 și (b)-S2 [38, 39]

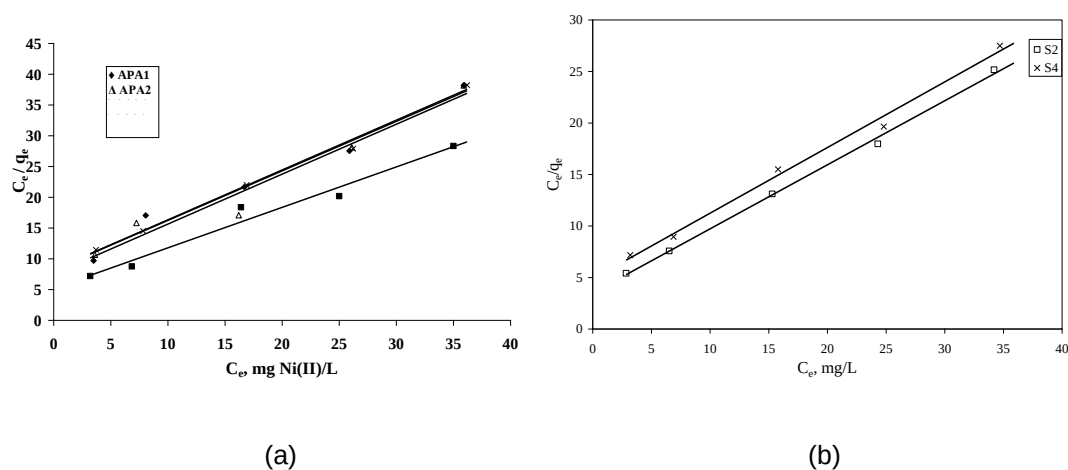


Figura 54. Izoterma Langmuir pentru adsorbția ionilor de Ni^{2+} pentru materialele (a)-APA1-APA4 și (b)- S2, S4 [4, 39]

În [tabelul 27](#) sunt prezentați parametri izotermelor de adsorbție Freundlich și Langmuir pentru adsorbția ionilor de Cu^{2+} și Ni^{2+} pe toate materialele studiate.

Tabelul 27. Parametri izotermelor de adsorbție Freundlich și Langmuir pentru adsorbția ionilor de Cu^{2+} și Ni^{2+} pe toate materialele studiate

Material	q _{m, exp} , mg/g	Izoterma Freundlich			Izoterma Langmuir		
		K _F , mg/g	1/n	R ²	K _L , L/mg	q _{m, calc} , mg/g	R ²
Cu ²⁺							
S1	0,8	0,216	0,3795	0,9842	0,134	0,97	0,9901
S2	1,46	0,667	0,2532	0,7558	0,540	1,56	0,9968
S3	0,45	0,079	0,4802	0,9212	0,689	0,64	0,9163
S4	0,84	0,195	0,4534	0,6212	0,134	1,05	0,9244
C1	0,52	0,103	0,4691	0,9436	0,084	0,71	0,9602
C2	0,29	0,068	0,4039	0,8997	0,092	0,37	0,9530
Ni ²⁺							
S2	1,36	0,381	0,3876	0,9552	0,177	1,61	0,9977
S4	1,26	0,295	0,4378	0,9536	0,131	1,57	0,9934
APA1	0,94	0,200	0,4539	0,9676	0,978	1,24	0,9770
APA2	0,94	0,186	0,9922	0,9024	0,111	1,23	0,9564
APA3	1,23	0,300	0,4154	0,9371	0,126	1,52	0,9710
APA4	0,95	0,185	0,4833	0,9673	0,098	1,24	0,9937

Izoterma Freundlich prezintă coeficienți de corelare foarte mici, sugerând o restricție a utilizării acestei izoterme. Valorile lui $1/n < 1$ arată o adsorbție favorabilă a ionilor de bivalenți pe materialele studiate. S-a observat că materialele adsorbante de

Valorile R_L au fost calculate pe întreg intervalul de concentrații studiat pentru toate materiale și s-a găsit a fi mai mare decât 0 și mai mic decât 1, acest lucru sugerând adsorbție favorabilă. Se poate constata că polimerii de tipul (APA3 și APA4), care au fost obținuți din copolimerul comercial macroporos (AC) are o capacitate de adsorbție mai mare decât polimerii (APA1 și APA2) care au fost obținuți din copolimerul (AS), datorită consistenței de gel a acestuia. Cele mai bune performanțe de adsorbție au fost obținute cu materialul sintetizat de tipul S2. În acest caz capacitatea maximă de adsorbție a ionilor de Cu^{2+} a fost de 1,46 mg/g și pentru Ni^{2+} a fost de 1,36 mg/g.

-/-

O alimentare cu apă sustenabilă reprezintă o necesitate stringentă în prezent. Pe lângă cantitățile de apă necesare în agricultură, calitatea apei este fundamentală pentru viața omului și pentru întregul sistem ecologic al planetei. La ora actuală în toate țările dezvoltate, tratamentele de tratare aplicate pentru compușii biodegradabili sunt cel mai adesea bazate de procese biologice însă principala problemă rămasă se

referă la compușii non-biodegradabili care provin adesea din activități industriale sau agricole. Din categoria acestor compuși non-biodegradabili fac parte și metalele grele care sunt periculoase pentru sănătatea oamenilor și pentru mediul înconjurător. Printre metodele folosite în tratarea apelor uzate, procesul de adsorbție este considerat mai adecvat datorită simplității sale, ușurinței în utilizare și costurilor reduse în aplicare.

Astfel, scopul principal al acestei teze de abilitare a fost obținerea unor generații de materiale noi, necesitând costuri cât mai reduse, care să poată fi utilizate ca materiale adsorbante, precum și găsirea unor metode pentru diminuarea concentrațiilor de ioni metalici din apele uzate.

Din studiile efectuate s-a demonstrat că toate materialele obținute prezintă performanțe reprezentative pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape, eficiența fiind mai ridicată în cazul materialelor obținute prin metoda fizică de funcționalizare - Solvent Impregnated Resin-SIR.

-//-

(b-ii) PROPUNERE DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE

1. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere profesionale

În prezent sunt șef de lucrări în cadrul Departamentului Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului-CAICAM al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

Activitatea didactică o desfășor, în cadrul acestui departament, predând disciplinele pentru programul de studii de licență: Protecția mediului; Controlul calității factorilor de mediu; Impactul instalațiilor industriale asupra mediului, discipline predate pentru anul IV specializările ISAPM și IPMI.

Pentru buna desfășurare a disciplinelor predate, am elaborat 3 materiale publicate în edituri recunoscute de către Consiliul Național al Cercetării Științifice-CNCS și anume: publicarea a **2 cărți de specialitate**: Cornelia Muntean, Adina Negrea, Lavinia Lupa, **Mihaela Ciopec**, *Analiză chimică și fizico-chimică cu aplicații în protecția mediului*, Editura Politehnica Timișoara, 2009, ISBN: 978-973-625-973-

9; Adina Negrea, **Mihaela Ciopec**, *Protectia mediului*, Editura Politehnica, Timișoara, 2013, , ISBN: 978-606-554-697-4; și **1 îndrumător** de laborator: **Mihaela Ciopec**, Adina Negrea, *Protecția mediului. Lucrări practice*, Editura Politehnica Timișoara, 2016, ISBN: 978-973-625-964-7.

Alături de aceste cărți publicate imi propun elaborarea de noi materiale didactice, care vor fi adaptate cerințelor pieței, îmbunătățind continui conținutul informativ al acestora, cunoscând totodată și standardele de calitate impuse.

În acest context îmi propun să îmbunătățesc continui activitatea de predare și materialul didactic necesar studenților. Orele de laborator vor fi corelate cu orele de curs și proiect, astfel încât lucrările practice să valideze și să întărească cunoștințele dobândite și să deschidă noi direcții.

De asemenea am ca și obiectiv permanent îmbunătățirea activității didactice prin implementarea tendințelor existente la nivel național și internațional, atât în domeniul Ingineriei Chimice, cât și al Protecției Mediului.

Îmi doresc ca fiecare student să fie implicat în activitatea de cercetare, fiind convinsă că astfel, absolvenții se vor integra mai ușor pe piața forței de muncă.

Competențele unui absolvent de facultate sunt elementele necesare oricărui individ pentru formare și dezvoltare personală, muncă și incluziune socială (un „profil de formare european” care vizează competențe considerate în mod egal ca importante și aflate în interconexiune).

Competențele absolvenților ar trebui să fie: abilitatea de a exprima și interpreta concepte, fapte și opinii, dar și de a interacționa într-un mod adecvat și creativ într-o varietate de contexte sociale și culturale, în educație și formare, la muncă, acasă, în timpul liber.

Împreună cu membrii colectivului de specialitate din cadrul departamentului am în vedere completarea pregătirii specialiștilor din domenii conexe privind ingineria chimică și protecția mediului, în special. Totodată voi încerca atragerea de fonduri publice și private pentru dezvoltarea laboratoarelor prin achiziționarea de echipamente performante, obiecte de inventar, materiale consumabile și material documentar.

De asemenea îmi propun să organizez o serie de cursuri facultative și postuniversitare pentru specialiștii din mediul economic, cât și a specialiștilor din domeniu.

Nu în ultimul rând, împreună cu colegii din facultate, mă voi implica în promovarea specializărilor facultății, în atragerea de viitori studenți și masteranzi.

Pentru **dezvoltarea competențelor didactice** imi propun:

- îmbunătățirea continuă a activității de predare și a materialul didactic necesar studenților
- publicarea unor materiale cu scop didactic în domeniul postului
- diversificarea metodelor didactice, bazate pe creativitate colaborativă și parteneriat educațional, apelând la tehnologii inovative de învățare bazate pe creativitate, colaborare precum și pe un parteneriat educațional cu universități și firme de profil din țară și străinătate
- orele de laborator vor fi corelate cu orele de curs și proiect, astfel încât lucrările practice să valideze și să întărească cunoștințele dobândite și să deschidă noi direcții
- stimularea participării și implicarea activă a studenților în desfășurarea cursurilor, seminariilor utilizând metode didactice centrate pe învățarea prin descoperire, învățarea pe echipe și învățarea în grup
- atragerea de fonduri publice și private pentru dezvoltarea laboratoarelor
- organizarea unor cursuri facultative și postuniversitare pentru specialiștii din mediul economic, cât și a specialiștilor din domeniu
- promovarea specializărilor facultății, în atragerea de viitori studenți și masteranzi.
- adaptarea continuă a procesului educațional la schimbările din ariile curriculare

2. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei carierei științifice

Dezvoltarea carierei universitare în ceea ce privește activitatea științifică are ca obiectiv principal dezvoltarea colectivului de cercetare din care fac parte și creșterea vizibilității academice. Prin participarea mea la evenimente de specialitate atât în plan național cât și internațional, prin publicarea și diseminarea rezultatelor cercetării precum și prin inițierea unor proiecte de cercetare, consider că voi aduce un plus de valoare cercetării științifice.

Un alt obiectiv ar fi dezvoltarea direcțiilor de cercetare prezentate, dar și abordarea unor noi direcții de cercetare în domeniul ingineriei chimice și protecției mediului. Una dintre acestea este obținerea de noi materiale cu aplicații în protecția mediului cum ar fi: materialele obținute prin doparea suporturilor organice sau anorganice cu eteri coroană și utilizarea acestora în vederea eliminării ionilor metalici din soluții apoase.

Totodată, voi avea în vedere obținerea unor materiale noi, modificate chimic, prin funcționalizare cu grupări de azot, fosfor și sulf. În acest scop se va pune în evidență comportamentul adsorbant al suporturilor anorganice (silice, silicat de magneziu etc.), organice (polimeri din clasa Amberlite – XAD) și naturale (celuloză), dopate cu diferiți extractanți „prietenoși cu mediul înconjurător”, care conțin grupări de azot (bromura de tetraetilamoniu), fosfor (β -glicerina fosfat de sodiu), sulf și azot (tiouree) sau azot și fosfor (dihidrogen fosfat de tetrabutilamoniu).

O altă direcție de cercetare în curs de dezvoltare este obținerea unui grup nou de materiale compozite, pornind de la precursori prietenoși cu mediul care au costuri reduse, aplicând metode originale de sinteză.

Materialele sunt pe bază de carbon cu structură grafitică, precursori fiind polizaharidele, în special cele naturale, având grefate particule de dimensiuni nanometrice de hidroxizi/oxizi de fier și/sau fier metalic.

O altă direcție este stabilirea posibilităților aplicații ale acestor materialelor, urmărindu-se performanțele adsorbitive în vederea eliminării ionilor metalici din ape.

Toate aceste direcții fac parte din noi propuneri de proiecte finanțate prin programe naționale sau internaționale de cercetare.

Obiectivele în ceea ce privește cercetările viitoare și planurile de dezvoltare, se încadrează în direcțiile de cercetare care preocupă comunitatea științifică europeană, precum și cea națională.

Pentru a crește **relevanța și impactul rezultatelor mele în cercetarea științifică** îmi propun:

- atragerea de granturi de cercetare prin depunerea de noi propuneri de proiecte;
- participarea cu noi teme de cercetare la conferințe internaționale și naționale;
- valorificarea rezultatelor cercetării prin publicarea de articole în reviste de specialitate, cu vizibilitate internațională;

- abordarea în cercetarea mea științifică a unor teme de maximă actualitate în domeniul Ingineriei Chimice și Protecției Mediului;
- implicarea în organizarea de conferințe științifice, astfel se vor crea noi oportunități de colaborare cu diverși parteneri.

3. Propunere de evoluție și dezvoltare a propriei cariere academice

În ceea ce privește dezvoltarea carierei academice, pe viitor îmi doresc să ating gradul cel mai înalt academic, cel mai apropiat fiind titlul de conferențiar.

Îmi doresc să-mi construiesc o carieră academică și o reputație profesională excelentă prin dobândirea de noi aptitudini, cunoștințe și competențe cu privire la activitatea de cercetare și cea educațională printr-o instruire permanentă.

De asemenea îmi propun stabilirea de noi oportunități de colaborare cu diverși parteneri prin participarea la conferințe pe plan național și internațional. Stabilirea de noi legături cu Centre Universitare din țară și străinătate.

Creșterea vizibilității științifice prin publicarea de articole în jurnale de prestigiu internaționale, realizarea de schimburi de experiență și colaborări și implicarea în activitatea unor asociații și societăți academice și profesionale.

Îmi doresc să contribui activ la creșterea vizibilității grupului de cercetare din care fac parte, a facultății și implicit a universității din care fac parte.

Voi dezvolta relații colegiale bazate pe transparență, comunicare și muncă în echipă.

(b-iii) REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Cortina J.L., Warshawsky A., Extraction with solvent-impregnated resins. In: Ion Exchange and Solvent Extraction, 8, 229-310-J.A. Marinsky and Y. Marcus Eds. Marcel-Dekker, New York, U.S.A, 1981;
2. Akil A., Jamal A. S., Mohammad A. L., Rajeev K., Siti Hamidah M.S., Asma K., Rayees A. S., New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions: A review, J. Environ. Sci., 31, 104 – 123, 2015;
3. Davidescu C. M., Ardelean R., Popa A. , Ilia G., Iliescu S., Negrea A., Motoc M, Removal of phenolic compounds from aqueous solutions using poly(styrene-co-divinylbenzene) functionalized with aminophosphonic acid, Rev. Chim., 64(4), 444-446, 2014;
4. Davidescu C. M., **Ciopec M.**, Negrea A., Popa A., Lupa L., Drăgan E. S., Ardelean R., Ilia G., Synthesis, characterization and Ni(II) Ion separation properties of poly(styrene-co-divinylbenzene)-supported aminophosphonic acids, Polym Bull, 70(1), 277-291, 2013;
5. Juang R.S., Preparation, properties and sorption behaviour of Impregnated resins containing acidic organophosphorus extractants. Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A), 23, 353–364, 1999;
6. Zhu X.; Jyo A. Removal of arsenic(V) by zirconium(IV)–loaded phosphoric acid chelating resin. Sep. Sci. Technol., 36(14), 3175–3189, 2001;
7. Saha B., Gill R.J., Bailey D.G., Kabay N., Arda M., Sorption of Cr(VI) from aqueous solution by Amberlite XAD–7 resin impregnated with ALiquat 336, React. Funct. Polym., 60, 223–244, 2004;
8. Belkhouche N.E., Didi M.A., Extraction of Bi(III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD–1180, Hydrometallurgy, 103, 60–67, 2010;
9. Benamor M., Bouariche Z., Belaid T., Draa M.T., Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resin containing di(2–ethylhexyl) phosphoric acid as extractant, Sep. Purif. Technol., 59, 74–84, 2008;

10. Mendoza R.N., Medina I.S., Vera A., Rodriguez M.A., Study of the sorption of Cr(III) with XAD-2 resin impregnated with di-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272), *Solvent Extr. Ion Exch.*, 18, 319-343, 2000;
11. Muraviev D., Ghantous L., Valiente M., Stabilization of solvent impregnated resin capacities by different techniques, *React. Funct. Polym.*, 38, 259-268, 1998;
12. Cortina J.L., Warshawsky A., in: Marinsky, J.A., Marcus, Y. (Eds.) *Solvent. Extraction. Ion Exchange.*, 13, 5, Marcel Dekker, New York, 1997;
13. Akita S., Takeuchi H., Sorption and separation of divalent metals by a macromolecular resin containing organophosphorus acids, *J. Chem. Eng. Data*, 37, 303-306, 1992;
14. Akita S., Takeuchi H., Column sorption and separation of divalent metals by a macromolecular resin containing organophosphorus acids, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 26, 442-444, 1993;
15. Akita S., Hirano K., Ohashi Y., Takeuchi H., Equilibrium distribution of palladium between hydrochloric acid solution and a macromolecular resin containing tri-n-octylamine. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 11, 797-810, 1993;
16. Akita S., Maeda T., Takeuchi H., Metal sorption characteristics of macromolecular resin containing D2EHPA, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 27, 126-129, 1994;
17. Cortina J. L., Miralles N., Kinetic studies on heavy metal ions removal by impregnated resins containing di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 15, 1067-1083, 1997;
18. Cortina J. L., Miralles N., Sastre A., Aguilar M., Profumo A., Pesavento M., Solvent impregnated resin containing Cyanex 272. Preparation and application to the extraction and separation of divalent metals, *React. Polym.*, 18, 67-75, 1992;
19. Cortina J. L., Miralles N., Sastre A., Aguilar M., Profumo A., Pesavento M., Solvent impregnated resins containing di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. I. Comparative study of di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid adsorbed on Amberlite XAD-2 and dissolved in toluene. *React. Polym.*, 21, 89-101, 1993;

20. Negrea A., **Ciopec M.**, Lupa L., Davidescu C.M., Popa A., Ilia G., Negrea P., Removal of As(V) by Fe(III) loaded XAD7 impregnated resin containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA): Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic modelling studies, *J. Chem. Eng. Data.*, 56, 3830–3838, 2011;
21. **Ciopec M.**, Davidescu C.M., Negrea A., Grozav I., Lupa L., Negrea P., Popa A., Adsorption Studies of Cr(III) ions from aqueous solution by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD-7 Factorial design analysis, *Chem. Eng. Res. Des. J.*, 90(10), 1660-1670, 2012;
22. Negrea A., **Ciopec M.**, Lupa L., Davidescu C.M., Popa A., Negrea P., Motoc M., Adsorption of arsenate anions from aqueous medium by using Fe(III) loaded XAD7-DEHPA impregnated resin, *Rev. Chim.*, 62(10), 1008-1011, 2011;
23. **Ciopec M.**, Davidescu C.M., Negrea A., Lupa L., Negrea P., Popa A., Muntean C., Use of D2EHPA-impregnated XAD7 resin for the removal of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solution, *Environ. Eng. Manag. J.*, 10(10), 1597-1608, 2011;
24. Davidescu C.M., **Ciopec M.**, Negrea A., Popa A., Lupa L., Negrea P., Muntean C., Motoc M., Use of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) impregnated XAD7 copolymer resin for the removal of chromium (III) from water, *Rev. Chim.*, 62(7), 712-717, 2011;
25. **Ciopec M.**, Davidescu C.M., Negrea A., Grozav I., Lupa L., Muntean C., Negrea P., Popa A., Statistical optimization of chromium ions adsorption on DEHPA-impregnated Amberlite XAD7, *Environ. Eng. Manag. J.*, 11(3), 525-531, 2012;
26. **Ciopec M.**, Negrea A., Lupa L., Davidescu C.M., Negrea P., Studies regarding As(V) adsorption from underground watere by Fe-XAD8-DEHPA impregnated resin. Equilibrium sorption and fixed-bed column tests, *Molecules*, 19, 16082-16101, 2014;
27. **Ciopec M.**, Negrea A., Lupa L., Davidescu C.M., Negrea P., Muntean C., Popa A., Adsorption of trace metals by XAD-7 impregnated resins with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (DEHPA), *Annals of West University of Timisoara, Series Chemistry*, 16(1), 17-27, 2010;
28. Negrea A., **Ciopec M.**, Davidescu C.M., Lupa L., Negrea P., Popa A., Adsorption characteristic of As(V) onto Fe-XAD7-DEHPA-resin, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara)*, 56(70), 1, 20-23, 2011;

29. **Ciopec M.**, Negrea A., Negrea P., Lupa L., Arsenic removal from underground water through adsorption onto XAD-7 impregnated resin with mixed extractants, *AWERProcedia Advances in Applied Sciences*, 1, 201-216, 2013;
30. **Ciopec M.**, Davidescu C.M., Negrea A., Muntean C., Popa A., Negrea P., Lupa L., Equilibrium and Kinetic Studies of the Adsorption of Cr(III) ions onto Amberlite XAD8 impregnated with Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA), *Adsorpt. Sci. Technol.*, 29(10), 989-1005, 2011;
31. Negrea A., Negrea P., **Ciopec M.**, Grozav I., Lupa L., Davidescu C.M., The design of the experiments of arsenic removal from aqueous solutions onto Fe-XAD8-DEHPA, *Water pollution XI, WIT Transaction on Ecology and Environment*, 164, 427-436, 2012;
32. **Ciopec M.**, Galbacs Z., Galbacs G., Negrea A., Muntean C., Davidescu C.M., Lupa L., Studies on column adsorption of arsenic (V) from a real water on D2EHPA-impregnated XAD8 resin, *The International Symposium on Analytical and Environmental problems, with special emphasis on heavy metals ions as contaminants*, Szeged, 287-290, 2011;
33. **Ciopec M.**, Negrea A., Davidescu C.M., Negrea P., Muntean C., Popa A., Use of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) impregnated XAD-8 copolymer resin for the separation of metals ions from water, *Chem. Bull. „Politehnica” Univ., Timisoara*, 55 (69), 2, 127-131, 2010;
34. **Ciopec M.**, Negrea A., Davidescu C.M., Muntean C., Negrea P., Lupa L., Studies regarding the use of phosphate groups-impregnated resins in view of metals ions removal from solutions, *AGIR*, 2, 78-81, 2011;
35. Negrea A., **Ciopec M.**, Davidescu C.M., Muntean C., Negrea P., Lupa L., Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of cesium removal from aqueous solution using Amberjet UP1400 and Amberlite IR 120 resins, *Environ. Eng. Manag. J.*, 12(5), 991-998, 2013;
36. **Ciopec M.**, Negrea A., Lupa L., Davidescu C.M., Negrea P., Sfârloagă P., Performance evaluation of the Fe-IR-120 (Na)-DEHPA impregnated resin in the removal process of As(V) from aqueous solution, *Journal of materials science and engineering*, 1, 4, 421-432, 2011;

37. **Ciopec M.**, Davidescu C.M., Negrea A., Lupa L., Negrea P., Popa A., Di -2-Ethylhexyl phosphoric acid immobilization with polysulfone microcapsules for Cu(II) extraction, *Chem. Bull., "Politehnica" Univ. (Timisoara)* 56(70), 1, 43-46, 2011;
38. **Ciopec M.**, Lupa L., Negrea A., Davidescu C. M., Popa A., Negrea P., Motoc M., David D., Kaycsa D., Kinetic and thermodynamic studies regarding Cu(II) ions removal from aqueous solution by Poly(Styrene-Divinylbenzene)-Supported Aminophosphonic Acids, *Rev. Chim.*, 63(1), 49-53, 2012;
39. **Ciopec M.**, Davidescu C. M., Negrea A., Lupa L., Popa A., Muntean C., Ardelean R., Ilia G., Synthesis, characterization and adsorption behavior of aminophosphonic grafted on poly(styrene-co-divinylbenzene) for divalent metal ions in aqueous solutions, *Polymer Eng. & Sci.*, 53(5), 1118-1124, 2013;
40. Negrea A., **Ciopec M.**, Negrea P., Lupa L., Popa A., Davidescu C.M., Ilia G., Separation of As^V from aqueous solutions using chelating polymers containing Fe^{III}- loaded phosphorus groups, *Open Chem.*, 13, 105-112, 2015;
41. Gabor A., Davidescu C.M., Negrea A., **Ciopec M.**, Negrea P., Use of magnesium silicate functionalized with dibenzo-18-crown-6 for environmental protection, *Chem. Bull. Politehnica Univ., Timisoara*, 58(72), 1, 10-12, 2013;
42. Gabor A., Davidescu C.M., Negrea A., **Ciopec M.**, Lupa L., Behaviour of silica and florasil as solid supports in the removal process of As(V) from aqueous solutions, *J Anal. Methods Chem.*, 1-9, 2015;
43. Gabor A., Davidescu C.M, Negrea A., **Ciopec M.**, Butnariu M., Ianăși C., Muntean C., Negrea P., Lanthanum separation from aqueous solutions using magnesium silicate functionalised with tetrabutylammonium dihydrogen phosphate, *J. Chem. Eng. Data*, 61, 535-542, 2016;
44. Gabor A., Davidescu C.M, Negrea A., **Ciopec M.**, Muntean C., Negrea P., Ianăși C., Butnariu M., Magnesium silicate doped with environmentally friendly extractants used for rare earth elements adsorption, *Desalin. Water Treat.*, 63, 124-134, 2017;
45. Lupa L., Popa A., Voda R., Negrea P., **Ciopec M.**, Vasile A., Strontium adsorption on ionic liquid impregnated Florisil: Fixed-bed column studies, *Sep. Sci. Technol.* 51(15-16), 2554-2564, 2016;

46. Lupa L., Negrea A., **Ciopec M.**, Negrea P., Vodă R., Ionic liquids impregnated onto inorganic support used for thallium adsorption from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 14(6), 75-82, 2015;
47. Negrea A., Lupa L., **Ciopec M.**, Negrea P., Vodă R., Iănași C., Study of different impregnated methods of inorganic supports with ionic liquid, *J. Environ. Pot.*, (JEPE), 14(4), 1785-1793; 2013
48. Negrea A., Lupa L., **Ciopec M.**, Negrea P., Hulka I., Studies regarding the florasil impregnation with ionic liquid through ultrasonication, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 5(5), October, 424-428, 2014;
49. Ali I., Gupta V.K., Advances in water treatment by adsorption technology, *Nat. Protoc.*, 1, 2661–2667, 2007;
50. Gupta V.K., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott, Suhas M.M.L., Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment - a review, in: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 39, 783–842, 2009;
51. Bosco S.M.D., Jimenez R.S., Vignado C., Fontana J., Geraldo B., Figueiredo F.C.A., Mandelli D., Carvalho W.A., Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays, *Adsorption*, 12, 133–146, 2006;
52. Sharma Y.C., Thermodynamics of removal of cadmium by adsorption on an indigenous clay, *Chem. Eng. J.* 145, 64–68, 2008;
53. Bedoui K., Bekri-Abbes I., Srasra E., Removal of cadmium (II) from aqueous solution using pure smectite and Lewatite S 100: the effect of time and metal concentration, *Desalination*, 223, 269–273, 2008;
54. Talaat H.A., El-Defrawy N.M., Abulnour A.G., Hani H.A., Tawfik A., Evaluation of heavy metals removal using some Egyptian Clays, in: *2nd Int. Conf. Env. Sci. Tech. IPCBEE*, 6, IACSIT Press, Singapore, 2011;
55. Jiang M.Q., Jin X.Y., Lu X.Q., Chen Z.L., Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay, *Desalination*, 252, 33–39, 2010;
56. Alkan M., Dogan M., Adsorption of copper(II) onto perlite, *J. Colloid Interface Sci.* 243, 280–291, 2001;
57. Halim M., Conte P., Piccolo A., Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances, *Chemosphere*, 52, 26–75, 2002;

58. Balasubramanian R., Perumal S.V., Vijayaraghavan K., Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc, and cadmium onto Indonesian peat, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 2093–2099, 2009;
59. Gupta V.K., Ali I., Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste, *J. Colloid Interface Sci.*, 271, 321–328, 2004;
60. Ahmaruzzaman M., Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 116 36–59, 2011;
61. As per Canadian or B.C. Health Act Safe Drinking Water Regulation BC Reg 230/92, & 390 Sch 120, 2001. Task Force of Canadian Council of Resource & Envir. Ministers Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, 1996, Amend. Health Canada, 2006;
62. NHMRC, NRMCC, Australian Drinking Water Guidelines. Paper 6 National Water Quality Management Strategy, National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra, 2011;
63. Howard H., Human health and heavy metals exposure, in: M.C. Michael (Eds.), *Life Support: The Environment and Human Health*, MIT Press, Chapter 4, 2002;
64. Cempel M., Nikel G., Nickel: a review of its sources and environmental toxicology, *Pol. J. Environ. Stud.*, 15, 375–382, 2006;
65. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-450/4-84-007f, Locating and Estimating air Emissions from Sources of Nickel;
66. *** <http://www.rsc.org/periodic-table/element/82/lead>
67. Hazardous Substance Data Bank (HSDB), U.S. Department of Health and Human Services, National Toxicology Information Program. National Library of Medicine. Bethesda, Maryland (CD ROM version), Micromedex, Denver, Colorado, 1995;
68. *** <http://www.zinc.org/environment/>
69. *** <http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm#ixzz3ulM9Rh9a>
70. *** <http://www.chemistryexplained.com/elements/C-K/Copper.html>
71. *** <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm#ixzz3ulQKAtdj>

72. ***<http://www.chemistryexplained.com/elements/AC/Cadmium.html>
73. Benoff S., Jacob A., Hurley I.R., Male Infertility and environmental exposure to lead and cadmium, Hum. Reprod. Update 6, 107–121, 2000;
74. ***<http://www.ifc.org/wps/wcm/connect/3f41e280488552b9ac6cfe6a6515bb18/HandbookCadmium.pdf?MOD=AJPERES>
75. Hutton M., Sources of cadmium in the environment, Ecotoxicol. Environ. Saf., 7, 9–24, 1983;
76. ***<http://www.rsc.org/periodictable/element/80/mercury>
77. ***<http://www.usgs.gov/themes/factsheet/146-00/>
78. ***<http://www.rsc.org/periodictable/element/33/arsenic>
79. ***<http://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=1&po=5>
80. ***<http://ntp.niehs.nih.gov/go/20369>
81. ***<http://www.webelements.com/manganese/uses.html>
82. Venugopal B., Luckey T.D., Toxicity of group VII metals, in: Metal Toxicity in Mammals. Chemical Toxicity of Metals and Metalloids, Plenum Press, 261-271, 1978;
83. US EPA, Health Assessment Document for Manganese. Final Draft, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development (Report No. EPA/600/8-83/013F), Cincinnati, OH, 1984;
84. Hanna J.E., Donaldson J., Manganese in the Canadian Environment, National Research Council of Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality (NRCC No. 26193), Ottawa, Ontario, 1984;
85. Schroeder W.H., Dobson M., Kane D.M., Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review, J. Air Pollut. Control Assoc., 37, 1267-1285, 1987;
86. ***<http://www.webelements.com/cobalt/uses.html>
87. Lantzy R.J., Mackenzie F.T., Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact, Geochim. Cosmochim. Acta., 43, 511–525, 1979;
88. Barceloux D.G., Cobalt, Clin. Toxicol., 37, 201–216, 1999;
89. Renault F., Sancey B., Badot P.M., Crini G., Chitosan for coagulation/flocculation processes eAn eco-friendly approach, Eur. Polym. J., 45 (5), 1337-1348, 2009;

90. Negrea A., Iovi A., Negrea P., Iovi C., Removal of phosphate ion by co-precipitation from wastewaters, International Symposium on multiphase flow and transport phenomena, November 5-10, Antalya, Turkey, BEGELL HOUSE INC. NY, WALLINGFORK (UK), 528-532, 2000;
91. Dehghani M.H., Karimi B., Rajaei M.S., The effect of aeration on advanced coagulation, flotation and advanced oxidation processes for color removal from wastewater, J. Mol. Liq., 223, 75–80, 2016;
92. Uluzlu O.D., Tuzen M., Mendil D., Soylak M., Coprecipitation of trace elements with $\text{Ni}^{2+}/^{2-}$ Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and their determination by flame atomic absorption spectrometry, J. Hazard. Mater., 176 (1), 1032-1037, 2010;
93. Babel S., Del Mundo Dacera D., Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review, Waste Manag., 26(9), 988-1004, 2006;
94. Borowiak-Resterna A., Cierpiszewski R., Prochaska K., Kinetic and equilibrium studies of the removal of cadmium ions from acidic chloride solutions by hydrophobic pyridinecarboxamide extractants, J. Hazard. Mater., 179 (1), 828-833, 2010;
95. Koyuncu I., Akcin N., Akcin G., Fatih Mutlu K., Comparative study of ion exchange and flotation processes for the removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions from natural waters, Rev. Anal. Chem., 29 (2), 93-106, 2010;
96. Ganesan V., Walcarius A., Ion exchange and ion exchange voltammetry with functionalized mesoporous silica materials, Mat. Sci. Eng. B, 149, 123-132, 2008;
97. Andoni M., Dragomirescu A., Iovi A., Ursoiu I., Negrea A., Lupa L., Negrea P., **Ciopec M.**, Use of Ion Exchange Resin to Remove the Mercury from Contaminated Waters, Rev. Chim., 60(4), 424-426, 2009;
98. Stewart D.I., Burke I.T., Hughes-Berry D.V., Whittleston R.A., Microbially mediated chromate reduction in soil contaminated by highly alkaline leachate from chromium containing waste, Ecol. Eng., 36 (2), 211-221, 2010;
99. Chaudhari L.B., Murthy Z., Separation of Cd and Ni from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model, J. Hazard. Mater., 180 (1), 309-315, 2010;
100. Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, Sep. Purif.

- Technol., 38, 11-41, 2004;
101. Ying Xu, Chaosheng Z., Meihua Z., Hongwei R., Kefang Z., Qiuli C., Comparison of bioleaching and electrokinetic remediation processes for removal of heavy metals from wastewater treatment sludge, *Chemosphere*, 168,1152-1157, 2017;
102. Gao J., Luo Q., Zhu J., Zhang C., Li B., 2013b. Effects of electrokinetic treatment of contaminated sludge on migration and transformation of Cd, Ni and Zn in various bonding states, *Chemosphere*, 93, 2869-2876, 2013;
103. Kim D., Ryu B., Park S., Seo C., Baek K., Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil, *J. Hazard Mater.*, 165, 501-505, 2009;
104. Suzuki T., Kawai K., Moribe M., Niinae M., Recovery of Cr as Cr (III) from Cr (VI)-contaminated kaolinite clay by electrokinetics coupled with a permeable reactive barrier, *J. Hazard Mater.*, 278, 297-303, 2014;
105. Robinson T., Removal of toxic metals during biological treatment of landfill leachates, *Waste Manage.*, 2017, in press;
106. Davidescu C.M., Dumitru R., Negrea A., Lupa L., **Ciopec M.**, Negrea P., Arsenic Removal Through Adsorption on Cobalt Nanoferrite, *Rev. Chim.*, 66(11) 1742-1746, 2015;
107. Zhipan W., Yalei Z., Sheng G., Rong C., Facile template-free fabrication of iron manganese bimetal oxides nanospheres with excellent capability for heavy metals removal, *J. Colloid Interface Sci.*, 486, 211-218, 2017;
108. Md. Shahinul I., Won S. C., Bora N., Cheolho Y., Ha-Jin L., Needle-like iron oxide@CaCO₃ adsorbents for ultrafast removal of anionic and cationic heavy metal ions, *Chem.Eng. J.*, 307, 208-219, 2017;
109. Ranjini N., Kien T. W., Gooyong L., Kyoung H. C., Yeomin Y., Nam C. K., Min J., Synthesis of a unique nanostructured magnesium oxide coated magnetite cluster composite and its application for the removal of selected heavy metals, *Sep. Purif. Technol.*, 174, 290-300, 2017;
110. Xiang-Hong F., Fang F., Chun-Hai L., Lei Z., Removal of Cs, Sr, and Co Ions from the Mixture of Organics and Suspended Solids Aqueous Solutions by Zeolites, *NET*, 2016 in press;

111. Abdel Moamen O.A., Ibrahim H.A., Abdelmonem N., Ismai I.M., Thermodynamic analysis for the sorptive removal of cesium and strontium ions onto synthesized magnetic nano zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 223, 187-195, 2016;
112. Wang Y., Liu S., Xu Z., Han T., Chuan S., Zhu T., Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite, *J. Hazard. Mater.*, 136, 735-740, 2006;
113. Dodoo-Arhin D., Konadu D.S., Annan E., Buabeng F.P., Yaya A., Agyei Tuffour B., Fabrication and characterisation of Ghanaian bauxite red mud-clay composite bricks for construction applications, *Am. J. Mater. Sci.*, 3, 110-119, 2013;
114. Galindo A.L., Ruiz J.T., Lopez J.M.G., Mineral Palygorskite quantification in Sepiolite deposits using X-ray diffraction and chemical data, *Clay Miner.*, 31, 217-224, 1996;
115. Wołowicz A., Hubicki Z., Carbon-based adsorber resin Lewatit AF 5 applicability in metal ion recovery, *Microporous Mesoporous Mater.*, 224, 400-414, 2016;
116. Singha Deb A.K., Dwivedi V., Dasgupta K., Musharaf Ali Sk., Shenoy K.T., Novel amidoamine functionalized multi-walled carbon nanotubes for removal of mercury(II) ions from wastewater: Combined experimental and density functional theoretical approach, *Chem. Eng. J.*, 313, 899-911, 2017;
117. Saman N., Johari K., Song S.T., Kong H., Cheu S.W., Mat H., High removal efficacy of Hg(II) and MeHg(II) ions from aqueous solution by organoalkoxysilane-grafted lignocellulosic waste biomass, *Chemosphere*, 171, 19-30; 2017;
118. Mor S., Chhodena K., Negi P., Ravindra K., Utilization of nano-alumina and activated charcoal for phosphate removal from wastewater, *Environ. Nanotech. Monitoring Manag.*, 7, 15-23, 2017;
119. Kadirovaa Z. C., Hojamberdievc M., Bo L., Hojiyeve R., Okada K., Simultaneous removal of NH_4^+ , H_2PO_4^- and Ni^{2+} from aqueous solution by thermally activated combinations of steel converter slag and spent alumina catalyst, *J. Wat. Proc. Eng.*, 8, 151-159, 2015;

120. Deravanesiyan M., Beheshti M., Malekpour A., Alumina nanoparticles immobilization onto the NaX zeolite and the removal of Cr (III) and Co (II) ions from aqueous solutions, *J.Ind. Eng.Chem.*, 21, 580-586, 2015;
121. Pentea M., Sărac I., Samfira I., Negrea A., **Ciopec M.**, Motoc M., Gabor A., Negrea P., Studies concerning disposal radionuclides by adsorption rabbit bone meal, *Rev. Chim.*, 67(5), 967-970, 2016;
122. Galbacs G., Szokolai H., Kormanyos A., Metzinger A., Szekeres L., Marcu C., Peter F., Muntean C., Negrea A., **Ciopec M.**, Jancso A., Cd (II) capture ability of an immobilized, fluorescent hexapeptide, *Bull. Chem. Sco. Jpn.*, 89, 243-253, 2016;
123. Gabor A., Davidescu C.M., Popa A., Negrea A., **Ciopec M.**, Motoc M., Lupa L., Negrea P., Equilibrium studies for crown ether impregnated solid support used in the removal process of Nd(III), La(III), Sr(II), Tl(I), Eu(III), *Rev.Chim.*, 67(3), 580-583, 2016;
124. Negrea A., Lupa L., **Ciopec M.**, Negrea P., Silica impregnated with cyphos IL-101 for Cs⁺ adsorption, *Environ. Eng. Manag. J.*, 13(8), 2005-2013, 2014;
125. McAfee B.J., Gould W.D., Nedeau J.C., da Costa A.C.A., Biosorption of metal ions using chitosan, chitin and biomass of *Rhizopus oryzae*, *Sep. Sci. Technol.*, 36 (14), 3207-3222, 2001;
126. Abu-Saied M. A., Ryszard W., Moustafa M. A., Abd El-Naim G., Fatma ElDemerdash M., Youssef M. E., Bassuony H., Pintauro P.N., Sulfated Chitosan/PVA Absorbent Membrane for Removal of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solutions - Fabrication and Sorption Studies, *Carbohydr. Polym.*, 2017, in press;
127. Kibrom A. G., Chandan D., Removal of Pb (II) and Cu (II) ions from wastewater using composite electrospun cellulose acetate/titanium oxide (TiO₂) adsorbent, *Journal of Water Process Engineering*, 16, 1-13, 2017;
128. Jayabrata M., Samit K. R., Removal of Cu (II) ion from water using sugar cane bagasse cellulose and gelatin based composite hydrogels, *Int. J.Biol. Macromolec.*, 97, 238-248, 2017;
129. Ozbas Z., Sahin C.P., Esen E., Gurdag G., Kasgoz H., The effect of extractant

- on the removal of heavy metal ions by thermoresponsive cellulose graft copolymer, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 1948-1954, 2016;
130. Guzun A.S., Stroescu M., Jingaa S.I., Mihalache N., Botez A., Matei C., Berger D., Damiana C.M., Ionita V., Box-Behnken experimental design for chromium(VI) ions removal by bacterial cellulose-magnetite composites, *Int. J. Biol. Macromolec.*, 91, 1062-1072; 2016;
131. Ahmad H.B., Mohammad S. H., Masoud S. G., Somayye Z., Esmat H., Horiyye H. B., Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI), *Chem. Eng. J.*, 160, 190-198, 2010;
132. Buruian L.I., Avram E., Popa A., Stoica I., Ioan S., Influence of triphenylphosphonium pendant groups on the rheological and morphological properties of new quaternized polysulfone, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129(4), 1752-1762, 2013;
133. **Ciopec M.**, Galbacs Z., Davidescu C.M., Galbacs G., Negrea A., Popa A., Negrea P., Use of impregnated resins as adsorbents in view of heavy metals removal from aqueous solutions, *The International Symposium on Analytical and Environmental Problems, with special emphasis on heavy metals ions as contaminants, Szeged*, 283-286, 2011;
134. Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P.M., Blumenschein C.D., Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH), *Water Res.*, 42, 3371-3378, 2008;
135. Belkhouche N.E., Didi M.A., Extraction of Bi(III) from nitrate medium by D2EHPA impregnated onto Amberlite XAD-1180, *Hydrometallurgy*, 103, 60-67, 2010;
136. Chabani M., Amrane, A., Bensmaili A., Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA-400 resin, *Desalination*, 206, 560-567, 2007;
137. Chun-hua X., Yu-jie F., Cai-ping Y., Adsorption of Pb²⁺ on macroporous weak acid adsorbent resin from aqueous solutions: batch and column studies, *J. Central South Univ. Technol.*, 16, 0569-0574, 2009;

138. Chaayasith S., Chaayasith P., Septhum C., Removal of cadmium and nickel from aqueous solution by adsorption onto treated fly ash from Thailand, Thammasat Int. J. Sci. Technol., 11, 13–20, 2006;
139. Aroua M.K., Zuki F.M., Sulaiman N.M., Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, J. Hazard. Mater., 147, 752–758, 2007;
140. Bodzek M., Korus I., Loska K., Application of the hybrid complexation ultrafiltration process for removal of metal ions from galvanic wastewater, Desalination, 121, 117-121, 1999;
141. Deng S., Ting Y.P., Fungal biomass with grafted poly (acrylic acid) for enhancement of Cu (II) and Cd (II) biosorption, Langmuir, 21, 5940-5948, 2005;
142. Ge F., Li M.-M., Ye H., Zhao B.-X., Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles, J. Hazard. Mater., 211, 366-372, 2012;
143. Borah D., Satokawa S., Kato S., Kojima T., Sorption of As(V) from aqueous solution using acid modified carbon black, J. Hazard. Mater., 162, 1269-1277, 2009;
144. Faghihian H., Nejati-Yazdinejad M., Equilibrium Study of the Sorption of a Sulphur-containing Amino Acid by Clinoptilolite, Adsorpt. Sci. Technol., 27(1), 19-29, 2009;
145. Kul A.R., Caliskan N., Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of Zn (II) ions onto natural and activated kaolinites, Adsorpt. Sci. Technol., 27(1), 85-105, 2009;
146. Jeong Y., Fan M., Singh S., Chuang C. L., Saha B., van Leeuwen J. H., Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents, Chem.Eng. Process., 46, 1030-1039, 2007;
147. Gopal V., Elango K.P., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of fluoride onto plaster of Paris, J. Hazard. Mater., 141, pp.98-105, 2007;
148. Cortina J. L., Miralles N., Aguilar M., Warshawsky A., Solid-liquid distribution studies of divalent metals from nitrate media using impregnated resins

- containing a bifunctional organophosphorous extractant (O-methyl-diethylphosphine-oxide O'-hexyl-2-ethyl phosphoric acid), *React Funct. Polym.*, 27, 61-73, 1995;
149. Negrea A., Lupa L., **Ciopec M.**, Lazau R., Muntean C., Negrea P., Adsorption of As(III) ions onto iron-containing waste sludge. *Adsorpt. Sci. Techn.*, 28, 467-484, 2010;
150. Xiong C., Yao C., Synthesis, characterization and application of triethylenetetramine modified polystyrene resin in removal of mercury, cadmium and lead from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 155, 844-850, 2009;
151. Pehlivan E., Altun T., The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin, *J. Hazard. Mater.*, B134, 149-156, 2006;
152. Harvey D., *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 135-159; 731-742, 2000;
153. Pârlea M., Muntean C., *Qualitative Analytical Chemistry. Theoretical Aspects*, (in Romanian), Eurobit, Timisoara, 165-175, 2001;
154. Gode F., Pehlivan E., A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, B100, 231-243, 2003;
155. Draa M.T., Belaid T., Benamor M., (2004), Extraction of Pb(II) by XAD7 impregnated resins with organophosphorus extractants (D2EHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272), *Sep. Purif. Technol.*, 40, 77-86, 2004;
156. Shan H.Y., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59, 171-177, 2004;
157. Abdel Raouf M.W., El-Kamash A.M., Kinetics and thermodynamics of the sorption of uranium and thorium ions from nitric acid solutions onto TBP-impregnated sorbent, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett*, 267, 3889-3896, 2006;
158. Kiran B., Rani N., Kaushik A., Environmental Toxicity: Exposure and impact of chromium on cyanobacterial species, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 4137-4142, 2016;

159. Bhattacharyya K.G., Sen Gupta S., Adsorptive Accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) Ions from Water onto Kaolinite: Influence of Acid Activation, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 27(1), 47-68, 2009;
160. Gupta K., Ghosh U.C, Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 161, 884-892, 2009;
161. Montgomery, D.C., *Design and Analyses of Experiments*, fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001;
162. Stas J., Dahdouh A., Shlewit H., Khorfan S., Statistical study of factors affecting the co-extraction of uranium and iron in the second cycle of extraction with DEHPA/TOPO in kerosene Hydrometallurgy 65, 23–30, 2002;
163. Gabor A., Davidescu C.M., Negrea A., **Ciopec M.**, Grozav I., Negrea P., Duțeanu N., Optimizing the Lanthanum adsorption process onto chemically modified biomaterials using factorial and response surface design, *Journal of Environmental Management*, 2017, in press;
164. Miron M., Grozav I., Todea C., *Basic Notions Regarding the Methodology of Medical Science Researching*, Marineasa Publishing House, Timisoara (Romanian language), 2004;
165. Bergaoui L., Lambert J.F., Prost R., Cesium adsorption on soil clay: macroscopic and spectroscopic measurements, *Appl. Clay Sci.*, 29, 23-29, 2005;
166. Giannakopoulou F., Haidouti C., Chronopoulou A., Gasparatos D., Sorption behavior of cesium on various soils under different pH levels, *J. Hazard. Mater.*, 149, 553 -556, 2007;
167. Abd El-Latif M.M., Elkady M.F., Kinetics study and thermodynamic behavior for removing cesium, cobalt and nickel ions from aqueous solution using nano-zirconium vanadate ion exchanger, *Desalination*, 271, 41-45, 2011;
168. Chang C.Y., Chau L.K., Hu W.P., Wang C.Y., Liao J.H., Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium, *Microporous Mesoporous Mater.*, 109, 505-512, 2008;

169. Hassan N.M., Adu-Wusu K., Cesium Removal from Hanford Tank Waste Solution Using Resorcinol-Formaldehyde Resin, *Solvent Extr. Ion Exc.*, 23, 375-389, 2005;
170. Mohapatra P.K., Lakshmi D.S., Bhattacharyya A., Manchanda V.K., Evaluation of polymer inclusion membranes containing crown ethers for selective cesium separation from nuclear waste solution, *J. Hazard. Mater.*, 169, 472-479, 2009;
171. Ramanjaneyulu P.S., Kumar A. N., Sayi Y.S., Ramakumar K.L., Nayak S.K., Chattopadhyay S., A new ion selective electrode for cesium (I) based on calix[4]arene-crown-6 compounds, *J. Hazard. Mater.*, 205-206, 81-88, 2012;
172. Sangvanich T., Sukwarotwat V., Wiacek R.J., Grudzien R.M., Fryxell G.E., Addleman R.S., Timchalk C., Yantasee W., Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.*, 182, 225-231, 2010;
173. Sinha P.K., Panicker P.K., Amalraj R.V., Treatment of radioactive liquid waste containing caesium by indigenously available synthetic zeolites: a comparative study, *Waste Manage.*, 15, 149-157, 1995;
174. Messiha F.S., Cesium: A Bibliography Update. *Pharmacology, Biochemistry and Behavior*, 21, 113-129, 1984;
175. Miah M.Y., Volchek K., Kuang W., Tezel F.H., Kinetic and equilibrium studies of cesium adsorption on ceiling tiles from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 183, 712-717, 2010;
176. Wang T.H., Li M.H., Yeh W.C., Wei Y.Y., Teng S.P., Removal of cesium ions from aqueous solution by adsorption onto local Taiwan laterite, *J. Hazard. Mater.*, 160, 638-642; 2008;
177. Lupa L., Negrea A., **Ciopec M.**, Negrea P., Cs⁺ removal from aqueous solutions through adsorption onto florisil impregnated with trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride, *Molecules*, 18, 12845-12856, 2013;
178. Negrea A., Lupa L., **Ciopec M.**, Vodă R., Negrea P., Hulka I., Ultrasonication impregnation of florisil with 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate used as adsorbent in the removal process of Cs⁺ from aqueous solution, *Water pollution XII*, 182, 223-232, 2014;

179. El-Kamash A.M., Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *J. Hazard. Mater.*, 151, 432-445; 2008;
180. Mohammad M., Sen T.K., Maitra S., Dutta B.K., Removal of Zn^{2+} from aqueous solution using Castor Seed Hull, *Water Air Soil Pollut.*, 215, 609-620; 2011;
181. Anirudhan T.S., Senan P., Suchithra P.S., Evaluation of Iron(III)-Coordinated amino-functionalized poly(glycidyl methacrylate)-Grafted cellulose for arsenic (V) adsorption from aqueous solutions, *Water Air Soil Pollut.*, 220, 101-116, 2011;
182. Crini G., Badot P.M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 399-447, 2008;
183. Popa A., Davidescu C.M., Petru N., Ilia G., Katsaros A., Demadis K.D., Synthesis and characterization of phosphonate ester/phosphonic acid-grafted styrene divinylbenzene copolymer microbeads and their utility in adsorption of divalent metal ions in aqueous, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2010-2017, 2008;
184. 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.*, 57(2), 189-197, 2006;
185. Popa A., Parvulescu V., Tablet C., Ilia G., Iliescu S., Pascariu A., Heterogenous catalysts obtained by incorporation of polymer-supported phosphonates into silica used in oxidation reactions, *Polym. Bull.*, 60(1), 149–158, 2008;
186. 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.*, 66(3), 419-432, 2011.