

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

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

autor ing. Istratie Roxana – Georgeta

conducător științific Prof.univ.dr.ing.Păcurariu Cornelia

luna Aprilie anul 2017

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

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

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

Obiectivele urmărite au avut în vedere:

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

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

De asemenea s-au sintetizat noi materiale adsorbante, ieftine, regenerabile și

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

CAPITOLUL 1 PIGMENȚI LUMINESCENȚI

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

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

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

CAPITOLUL 2 MATERIALE AVANSATE UTILIZATE CA ADSORBANȚI PENTRU ELIMINAREA UNOR POLUANȚI DIN APELE REZIDUALE

Creșterea populației și industrializarea rapidă și continuă la nivel global au un impact negativ asupra calității mediului înconjurător. Apa este unul dintre cele mai importante elemente ce susțin viața [2]. Numeroase industrii cum sunt: industria minieră, textilă, nucleară, petrolieră, a coloranților și vopselelor, a hârtiei, a pielăriei și altele, sunt mari generatoare de efluenți poluați, cu efecte devastatoare asupra sănătății oamenilor și a mediului înconjurător [3]. Din acest motiv, legislațiile guvernamentale sunt tot mai stricte privind

utilizarea rațională a surselor de apă și găsirea celor mai adecvate metode de îndepărtare a poluanților din ape reziduale, în scopul asigurării unei calități superioare a acesteia. Prin urmare, dezvoltarea unor metode economice și eficiente de tratare a apelor reziduale în vederea încadrării concentrației de poluant în limitele impuse de reglementările de mediu, reprezintă o permanentă preocupare.

În ultimele decenii au fost dezvoltate o mare varietate de tehnici de tratare a apelor contaminate [4, 5]. Dintre acestea cele mai importante sunt: extracția cu solvenți [6], micro și ultrafiltrarea, sedimentarea și separarea gravitațională, flotarea, precipitarea, coagularea, oxidarea, osmoza inversă, adsorbția, schimbul ionic, electrodializa, electroliza, degradarea fotocatalitică, bioremedierea, etc. [7,8]. Aceste metode diferă între ele din punct de vedere al costurilor, al eficienței și al impactului asupra mediului. Metoda aleasă trebuie să prezinte o eficiență cât mai ridicată de eliminare a unui poluant din ape contaminate și să fie disponibilă la costuri cât mai reduse [9]. Din acest punct de vedere, adsorbția este mai ieftină comparativ cu celelalte metode de tratare a apelor [10, 11].

În afara prețului de cost scăzut, adsorbția este una dintre cele mai importante și competitive tehnici pentru tratarea apelor uzate, datorită operării ușoare, eficienței ridicate, a varietății adsorbantilor disponibili și a posibilității de regenerare și reutilizare a acestora în multiple cicluri de adsorbție-desorbție, cu posibilitatea recuperării poluantului în cazul în care acesta prezintă interes. Pe de altă parte adsorbția poate fi aplicată pentru eliminarea unei game largi de poluanți solubili sau mai puțin solubili, organici, anorganici sau biologici [12, 13].

CAPITOLUL 3 SINTEZA UNOR PIGMENȚI LUMINESCENȚI PRIN METODA COMBUSTIEI ȘI TESTAREA ACESTORA ÎN VOPSELE

În acest capitol a fost studiată obținerea SrAl_2O_4 prin metoda combustiei utilizând două abordări diferite: cea clasică, prin utilizarea unui singur combustibil (uree sau glicină) și o abordare nouă, originală care se bazează pe utilizarea unui amestec de combustibili (uree și glicină).

S-a demonstrat că abordarea clasică, cu un singur combustibil (uree sau glicină) nu conduce la obținerea SrAl_2O_4 direct din procesul de combustie. Imaginile termice, au demonstrat că temperatura maximă măsurată este mult mai scăzută decât temperatura adiabatică calculată, fiind insuficientă pentru a asigura formarea SrAl_2O_4 , așa cum rezultă și din analizele prin difracție RX și spectrometrie FTIR.

Abordarea originală a amestecului de combustibili (uree și glicină) a avut un efect remarcabil asupra temperaturii maxime măsurate care este mult mai apropiată de temperatura

adiabatică calculată și suficient de ridicată pentru a asigura formarea directă a SrAl_2O_4 , fără tratamente termice ulterioare.

Probele obținute prin utilizarea amestecului de combustibili conțin un amestec de $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ca fază principală și $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ca fază secundară.

S-a demonstrat că adăugarea unei mici cantități de H_3BO_3 în soluția precursoră conduce la formarea $\alpha\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ ca fază unică, direct din reacția de combustie, fără tratamente termice ulterioare.

Rezultatele obținute demonstrează importanța majoră a selecției combustibilului adecvat, prin luarea în considerare a abilității sistemelor azotat metalic–combustibil de a genera concentrația critică de gaze cu potențial combustibil, care ulterior conduce la aprindere și astfel la formarea compușilor doriți.

S-a obținut un pigment luminescent pe bază de SrAl_2O_4 dopat cu Eu și Dy prin metoda combustiei, utilizând un amestec de combustibili (uree și glicină), fără tratamente termice suplimentare. Pentru obținerea unei atmosfere reducătoare s-a utilizat un exces de uree. Din spectrul de excitație se observă un maxim la 331 nm și o emisie la 518.5 nm, confirmând culoarea verde a emisiei pigmentului obținut.

Durata emisiei pigmentului L2 este 1800 s, în timp ce emisia vizibilă ochiului uman este de aproximativ 12 minute.

Pigmentul obținut își păstrează proprietățile luminescente și după încetarea excitării cu lumină din domeniul UV.

Pigmentul obținut prin metoda combustiei a fost utilizat cu succes pentru obținerea de vopsele cu proprietăți luminescente în scopul de a fi utilizate pentru marcaje industriale și semnale de avertizare, demonstrând posibilitatea utilizării acestuia în aplicații industriale.

Metoda combustiei utilizată prezintă avantaje semnificative comparativ cu rezultatele prezentate în literatură; pe lângă temperaturile scăzute necesare sintezei, timpul scurt necesar obținerii SrAl_2O_4 conduce la scăderea considerabilă a costurilor operaționale. Astfel temperaturile necesare obținerii SrAl_2O_4 raportate în literatură în cazul utilizării reacției în stare solidă sunt cuprinse între 900-1300°C [14 – 16], semnificativ mai ridicate comparativ cu sinteza prin combustie (cu folosirea amestecului de combustibili) utilizată în cadrul acestor cercetări (450°C). De asemenea, în cazul utilizării metodei co-precipitării propusă de Bandy și colaboratorii [17], temperatura necesară obținerii SrAl_2O_4 a fost de 800°C, iar timpul necesar a fost 12 h (mult mai ridicat decât timpul necesar obținerii prin metoda combustiei utilizată în cadrul tezei– 5 min).

CAPITOLUL 4 SINTEZA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA UNOR NANOCOMPOZITE OXID DE FIER/CĂRBUNE CA ADSORBANȚI PENTRU ELIMINAREA UNOR POLUANȚI DIN SOLUȚII APOASE

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

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

S-a realizat un studiu privind obținerea unor nanocompozite magnetice, oxid de fier/cărbune, folosind diferite metode de sinteză (solvotermală și combustie) și diferite condiții de sinteză.

Nanocompozitele obținute au fost caracterizate și testate ca materiale adsorbante pentru o gamă largă de poluanți și anume: coloranți anionici (MO), coloranți cationici (MB), fenol și derivați ai fenolului cum sunt p-clorfenol, 3-aminofenol, p-nitrofenol, dimetil-fenol și trimetil-fenol.

S-a realizat un studiu privind adsorbția unui singur poluant (MO respectiv fenol) și adsorbția simultană a ambilor poluanți (MO și fenol).

Au fost preparate nanocompozite maghemită/cărbune cu raport molar variind între 1/1 și 1/2 prin metoda solvotermală folosind KOH ca și precipitant și 1,2-propandiol ca și solvent.

Dublarea conținutului de cărbune de la proba MNP2 la proba MNP3 a determinat creșterea ariei suprafeței specifice a probelor de la 189,4 m² g⁻¹ la 394,06 m² g⁻¹.

S-a demonstrat că eficiența eliminării MO și a fenolului poate fi semnificativ îmbunătățită prin creșterea conținutului de cărbune activ din nanopulberile magnetice ceea ce poate fi corelat cu suprafața specifică mult mai ridicată a adsorbantului MNP3 comparativ cu MNP2. Astfel, pentru o masă de adsorbant de 2 g L⁻¹, eficiența de eliminare a MO a fost de 99% în cazul adsorbantului MNP3 și de 67% în cazul adsorbantului MNP2.

S-a demonstrat că adsorbția MO și a fenolului este descrisă de o cinetică de pseudo-ordin doi, atât în cazul folosirii unui singur poluant (MO sau fenol), cât și în cazul folosirii unui amestec de poluanți (MO și fenol).

În cazul adsorbției unui singur poluant s-a demonstrat că ambii adsorbanti prezintă o capacitate de adsorbție de 1,7 ori mai ridicată în cazul MO decât în cazul fenolului, ceea ce poate fi explicat pe baza solubilității mult mai scăzute a MO (5 g L^{-1}) în apă comparativ cu cea a fenolului (83 g L^{-1}).

Dintre cele patru izoterme investigate, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson și Sips, în cazul adsorbției în sistem simplu, datele de echilibru sunt corelate cel mai bine de izoterma Langmuir, atât pentru MO cât și pentru fenol pe adsorbantii MNP2 și MNP3. Capacitatea maximă de adsorbție în strat monomolecular a fost $72,68 \text{ mg L}^{-1}$, respectiv $42,34 \text{ mg L}^{-1}$, pentru adsorbția MO respectiv a fenolului pe adsorbantul MNP3. Procesul de adsorbție simultană în sistem binar MO-Ph este descris cel mai bine de izoterma Langmuir, iar în sistemul binar Ph-MO este descris de izoterma Sips.

În ceea ce privește adsorbția simultană a celor doi poluanți, s-a stabilit că adsorbția MO nu este practic afectată de prezența fenolului, în timp ce capacitatea de adsorbție a fenolului este redusă semnificativ de prezența MO. Acest comportament a fost explicat pe baza atracțiilor mult mai puternice dintre moleculele de MO și suprafața adsorbantului, implicând atât interacțiuni electrostatice cât și ne-electrostatice, pe când mecanismul de adsorbție al fenolului nu implică interacțiuni electrostatice.

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

S-a demonstrat că prin folosirea dietilaminei în loc de KOH, ca agent de precipitare, în cadrul metodei solvotermale, s-au obținut nanocompozite magnetice oxid de fier/cărbune a căror caracteristici texturale și proprietăți adsorbitive nu sunt practic modificate.

Analiza FTIR a evidențiat prezența magnetitei ca fază principală alături de maghemită în toate probele, aceasta fiind într-o proporție mai mare în cazul nanocompozitelor cu cărbune. Spectrele Mössbauer au evidențiat tranziția completă, în timp, a magnetitei în maghemită.

Nanocompozitele sintetizate au fost investigate ca și materiale adsorbante pentru eliminarea unui colorant cationic (albastru de metil) din soluții apoase, demonstrându-se îmbunătățirea eficienței de eliminare a acestuia odată cu creșterea conținutului de cărbune din probe.

Studiile cinetice au evidențiat că procesul de adsorbție a albastrului de metil este descris de modelul de pseudo-ordin doi, iar datele de echilibru au fost corelate cu izoterma Redlich – Peterson.

Studiile de adsorbție au demonstrat creșterea capacității maxime de adsorbție a MB ca urmare a creșterii conținutului de cărbune din nanocompozite; astfel, capacitatea maximă de adsorbție a albastrului de metil, stabilită pe baza izotermei Langmuir a crescut de la 34,81 mg g⁻¹ în cazul adsorbantului Fe_xO_y/C la 60,84 mg g⁻¹ în cazul adsorbantului Fe_xO_y/2C.

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

Creșterea conținutului de carbon de la 1:3 pentru M1-C3 la 1:10 pentru M1-C10 a condus la o creștere a eficienței eliminării atât în cazul fenolului cât și a derivaților acestuia. Acest comportament poate fi explicat prin creșterea ariei suprafeței specifice pentru adsorbantul M1-C10.

A fost demonstrat faptul că ambii adsorbanți, M1-C3 și M1-C10, cu conținut diferit de cărbune activ, prezintă o capacitate ridicată de adsorbție pentru poluanții mai puțin solubili și cu valori pK_a mai scăzute.

Creșterea concentrației inițiale a poluantului a determinat creșterea cantității adsorbite la echilibru; mai puțin în cazul fenolului și mai mult în cazul p-NP.

Procesul de adsorbție este foarte rapid; timpul de contact necesar pentru atingerea echilibrului a fost de aproximativ 30 min pentru p-NP și 240 min pentru fenol și 3-AP, în cazul folosirii M1-C3 ca adsorbant.

Cinetica procesului de adsorbție a fenolului, 3-AP și p-NP pe adsorbantul M1-C3 este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi. S-a stabilit că viteza procesului de adsorbție crește în ordinea: fenol < 3-AP < p-NP.

Procesul de adsorbție a fenolului este descris cel mai bine de izoterma Langmuir, adsorbția 3-AP de izoterma Sips, iar adsorbția p-NP de izoterma Redlich-Peterson. Comparând capacitățile maxime de adsorbție obținute din izoterma Langmuir respectiv din izoterma Sips pentru cei trei poluanți, este confirmată creșterea capacității de adsorbție a adsorbantului M1-C3 în ordinea: fenol < 3-AP < p-NP.

S-a demonstrat că atât metoda solvothermală cât și metoda combustiei sunt metode simple, ieftine și eficiente de obținere a nanocompozitelor magnetice oxid de fier/cărbune, ce prezintă capacități de adsorbție remarcabilă pentru eliminarea unei game largi de poluanți din soluții apoase.

Combinăția unică dintre capacitatea de adsorbție ridicată, capacitatea de separare excelentă, timpul scurt necesar pentru atingerea echilibrului și prețul de cost scăzut al acestora reprezintă caracteristici care indică faptul că nanocompozitele magnetice oxid de fier/cărbune studiate sunt materiale adsorbante excelente cu potențial pentru tratarea apelor reziduale la scală industrială.

CAPITOLUL 5 SINTEZA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA UNOR COPOLIMERI CA ADSORBANȚI PENTRU ELIMINAREA UNOR POLUANȚI DIN SOLUȚII APOASE

Adsorbantii polimerici, inclusiv copolimerii polistiren-divinilbenzen sunt considerați inerti din punct de vedere chimic, stabili, cu capacitate ridicată de adsorbție, eficienți, selectivi, cu costuri relativ reduse și toxicitate limitată [18 – 20]. Capacitatea de adsorbție a adsorbantilor polimerici pentru un poluant specific poate fi îmbunătățită prin introducerea de grupări funcționale speciale în matricea adsorbantului [20].

În acest capitol s-a urmărit sinteza, caracterizarea și testarea unui copolimer stiren-divinilbenzen funcționalizat cu grupări carboxil ca adsorbant pentru eliminarea unor poluanți din soluții apoase. S-a urmărit testarea copolimerului obținut ca adsorbant pentru eliminarea p-nitrofenolului (p-NP), colorantului metil orange (MO) și a 3-aminofenolului (3-AP) din soluții apoase [19, 20].

A fost demonstrată fezabilitatea funcționalizării suprafeței copolimerului clormetilat stiren-divinilbenzen, pentru îmbunătățirea adsorbției p-NP, MO și a 3-AP din soluții apoase. Prezența grupărilor carboxilice pe suprafața copolimerului CP-F, ca urmare a funcționalizării, are ca rezultat creșterea semnificativă a capacității de adsorbție, comparativ cu polimerul nefuncționalizat.

S-a discutat mecanismul adsorbției p-NP pe copolimerul nefuncționalizat (CP-N) și respectiv pe cel funcționalizat cu grupări carboxilice (CP-F), evidențiind clar faptul că formarea cu ușurință a legăturilor de hidrogen reprezintă principala explicație.

S-a demonstrat că prin creșterea masei de copolimer funcționalizat, CP-F, de la 1 g L⁻¹ la 5 g L⁻¹, crește eficiența eliminării p-NP de la 56% la 92%.

S-a stabilit că cinetica adsorbției p-NP pe CP-F este descrisă de modelul de pseudo-ordinul doi iar datele la echilibru s-au corelat cu izotermele Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson și Sips în următoarea ordine: Sips > Redlich-Peterson > Langmuir > Freundlich.

Capacitatea maximă de adsorbție a polimerului CP-F rezultată din izoterma Sips a fost 243.34 mg g⁻¹, care este mai ridicată comparativ cu alte rezultate raportate în literatură cu privire la adsorbția p-NP pe diferiți adsorbanti.

S-a demonstrat că, copolimerul stiren-divinilbenzen funcționalizat cu grupări carboxilice prezintă o bună capacitate de adsorbție și pentru alți poluanți cum sunt colorantul anionic MO și 3-aminofenolul.

Studiile cinetice au indicat faptul că atât adsorbția MO cât și a 3-AP pe copolimerul funcționalizat urmează modelul de pseudo – ordinul doi.

S-a stabilit că izoterma Redlich – Peterson descrie cel mai bine adsorbția MO pe copolimerul CP-F în timp ce adsorbția 3-AP este descrisă de izoterma Freundlich.

Comparând capacitățile maxime de adsorbție obținute din izoterma Langmuir pentru cei trei poluanți: p-NP (219,45 mg g⁻¹), MO (53,12 mg g⁻¹) și 3-AP (47,19 mg g⁻¹) se poate observa că cea mai bună capacitate de adsorbție a polimerului CP-F a fost obținută în cazul eliminării p-NP.

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

Rezultatele din acest studiu demonstrează posibilitatea utilizării cu succes a copolimerului clormetilat stiren-divinilbenzen, funcționalizat cu grupări carboxilice, ca adsorbant pentru eliminarea p-NP, MO și a 3-AP din soluții apoase, dar și capacitatea bună de regenerare și reutilizare, ceea ce sugerează potențiala utilizare a acestuia la scară largă.

CAPITOLUL 6 CONCLUZII GENERALE

S-a sintetizat pentru prima dată aluminat de stronțiu prin metoda combustiei, prin utilizarea unui amestec de combustibili (uree și glicină), fără tratamente termice suplimentare.

S-a demonstrat importanța alegerii combustibilului adecvat, prin luarea în considerare a abilității sistemelor azotat metalic – combustibil de a genera concentrația critică de gaze cu potențial combustibil, care ulterior conduce la combustie și la formarea compușilor doriți.

S-a obținut un pigment luminescent pe bază de aluminat de stronțiu dopat cu Eu și Dy, prin metoda combustiei, utilizând un amestec de combustibili (uree și glicină).

Pigmentul luminescent obținut a fost testat cu succes în vederea obținerii de vopsele cu proprietăți luminescente pentru marcaje industriale și marcaje de semnalizare.

S-au sintetizat nanocompozite oxid de fier/cărbune activ prin metoda solvotermală utilizând KOH ca agent de precipitare, fără tratamente termice suplimentare.

~~Nanocompozitele oxid de fier/cărbune~~ obținute prin metoda solvotermală, utilizând ca agent de precipitare KOH, au fost testate ca materiale adsorbante pentru eliminarea MO și a fenolului din soluții apoase, atât în sistem simplu, cât și în cazul adsorbției simultane.

S-a demonstrat că prin creșterea cantității de cărbune activ se poate îmbunătăți considerabil capacitatea de adsorbție a nanocompozitelor.

S-au sintetizat nanocompozite oxid de fier/cărbune prin metoda solvotermală, utilizând dietilamina ca agent de precipitare, fără tratamente suplimentare.

Nanocompozitele oxid de fier/cărbune activ sintetizate prin metoda solvotermală, folosind ca agent de precipitare dietilamina, au fost utilizate cu succes pentru eliminarea MB din soluție apoasă.

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

S-a demonstrat creșterea capacității de adsorbție cu creșterea cantității de cărbune activ pentru eliminarea fenolului și a unor derivați ai fenolului utilizând adsorbant pe bază de oxid de fier/cărbune, cu conținut diferit de cărbune activ, obținuți prin metoda combustiei.

S-a demonstrat o capacitate ridicată de adsorbție a nanocompozitelor magnetice oxid de fier/cărbune pentru poluanții mai puțin solubili și cu valori pK_a mai scăzute.

S-a evidențiat capacitatea de regenerare și reutilizare a nanocompozitelor magnetice oxid de fier/cărbune în multiple cicluri adsorbție-desorbție.

S-a demonstrat importanța funcționalizării suprafeței copolimerului clormetilat stiren-divinilbenzen, pentru îmbunătățirea adsorbției p-NP, MO și a 3-AP din soluții apoase.

S-a demonstrat posibilitatea creșterii capacității de adsorbție a polimerilor prin funcționalizarea dirijată a suprafeței ca urmare a interacțiunilor puternice între adsorbant și un poluant specific.

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

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

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

BIBLIOGRAFIE

1. A. Jain, A. Kumar, S. J. Dhoble, D. R. Peshwe „Persistent luminescence: An insight”, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, Vol. 65, pp. 135 – 153, 2016
2. I. Ali, H.Y. Aboul – Enein „Chiral pollutants: distribution, toxicity and analysis by chromatography and capillary electrophoresis”, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2004
3. C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace, A. Bhatnagar „Role of nanomaterials in water treatment applications: A review”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 306, pp. 1116-1137, 2016
4. I. Ali, T. A. Khan, M. Asim „Removal of arsenic from water by electrocoagulation and electro dialysis techniques”, *Sep. Purif. Rev.*, Vol. 40, pp. 25-42, 2011
5. T. A. Saleh, V. K. Gupta „Column with CNT/magnesium oxide composite for lead (II) removal from water”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 19, pp. 1224-1228, 2012
6. E.-S.Z. El-Ashtoukhy, Y. O. Fouad „Liquid - liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant”, *Alexandria Eng. J.*, Vol. 54, pp. 77-81, 2015
7. G. Busca, S. Berardinelli, C. Rellini, L. Arrighi „Technologies for the removal of phenol from fluice streams: A short review of recent developments”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 160, pp. 265 – 288 , 2008
8. J. Tian, P. Tian, G. Ning, H. Pang, Q. Song, H. Cheng, H. Fang „Synthesis of porous $MgAl_2O_4$ spinel and its superior performance for organic dye adsorption”, *RSC Adv.* , Vol. 7, pp. 5123 – 5130, 2015
9. A. G. Fane, R. Wang, M. X. Hu „Synthetic membranes for water purification: status and future”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, pp. 3368-3386, 2015
10. K. Yang, B. Xing „Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water”, *Environ. Pollut.*, Vol. 145, pp. 529-537, 2004
11. I. S. M. Sanady „Health damage due to pollution in Hungary” *Proceedings of the Rome Symposium*, Wallingford, Oxfordshire, UK : International Association of Hydrological Sciences, 1995
12. C. Liu, S. Ge, J. Yang, Y. Xu, M. Zhao, L. Xiong, Q. Sun „Adsorption mechanism of polyphenols onto starch nanoparticles and enhanced antioxidant activity under adverse conditions”, *J. Funct. Foods*, Vol. 26, pp. 632-644, 2016

13. G. Z. Kyzas, P. I. Sifaka, E. G. Pavlidou, K. J. Chrissafis, D. N. Bikiaris „Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures”, Chem. Eng. J., Vol. 259, pp. 438-448, 2015
14. C. Gomez-Solis, S. L. Peralta-Arriaga, L. M. Torres-Martinez, I. Juarez-Ramirez, L. A. Diaz-Torres „Photocatalytic activity of MA_2O_4 (M=Mg, Sr and Ba) for hydrogen production”, Fuel, Vpl. 188, pp. 197-204, 2017
15. R. Saldana Garces, J. Torres Torres, A. Flores Valdes „Synthesis of $SrAl_2O_4$ and $Sr_3Al_2O_6$ at high temperatures, starting from mechanically activated $SrCO_3$ and Al_2O_3 in blends of 3:1 molar ratio”, Ceram. Int., Vol. 38, pp. 889-894, 2012
16. C. Chang, D. Mao, J. Shen, C. Feng „Preparation of long persistent $SrO-2Al_2O_3$ ceramics and their luminescent properties”, Alloy. Comp., Vol. 348, pp. 224-230, 2003
17. T. Bandy, N. van Vegten, R. Verel, Y. Jiang, M. Yulikov, T. Kohn, G. Jeschke, A. Baiker „ $SrO-Al_2O_3$ mixed oxides: A promising class of catalysts for oxidative coupling of methane”, J. Catalys., Vol. 281, pp. 241-253, 2011
18. M. S. Soto, A. Moure, H. Dominguez, C.J. Pajaro „Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review”, J. Food. Eng., Vol. 105, pp. 1-27, 2011
19. M. S. Bilgili „Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by Xad-4 resin: Isotherm, Kinetics, and thermodynamic analysis”, J. Hazard. Mater., Vol. 137 B, pp. 157-164, 2006
20. J. Huang „Treatment of phenol and *p*-cresol in aqueous solution by adsorption using a carbonylated hypercrosslinked polymeric adsorbent”, J. Hazard. Mater., Vol. 168, pp. 1028-1034, 2009