

MATERIALE AVANSATE MODIFICATE CHIMIC PRIN FUNCȚIONALIZARE CU APLICAȚII ÎN PROTECȚIA MEDIULUI

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

autor ing. Andreea-Emeline GABOR

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Corneliu Mircea DAVIDESCU

Iunie 2019

Teza de doctorat este structurată în două părți, conținând un număr de 7 capitole și 314 pagini.

Partea I cuprinde un studiu de literatură efectuat pentru a stabili stadiul actual în domeniul sintezei, caracterizării și aplicațiilor unor materiale noi menite să recupereze REEs din soluții apoase.

Pământurile rare (rare earth-RE) sunt formate din șaptesprezece elemente și sunt împărțite în două categorii și anume, pământurile rare ușoare (low rare earth-LRE) și pământurile rare grele (heavy rare earth- HRE). LRE includ ceriu (Ce), lantan (La), neodim (Nd), praseodim (Pr), samariu (Sm), iar HRE includ gadolinu (Gd), europiu (Eu), terbiu (Tb), dysprosiu (Dy), tuliu (Tm), yterbiu (Yb), lutețiu (Lu), ytriu (Y), holmiu (Ho) și erbiu (Er) [1, 2]. Datorită diverselor proprietăți chimice, electrice, metalurgice, magnetice, optice și catalitice, grupul RE face parte dintr-un grup de elemente cu multiple aplicații în sectoare economice importante, în tehnologii de înaltă performanță, cum ar fi baterii, lasere, super-magneți, lămpi fluorescente etc.

China, Statele Unite ale Americii (SUA) și Australia sunt principalii producători, dintre aceștia China realizează circa 90% din producția globală de astfel de elemente (rare earth elements-REEs) [3, 4, 5, 6]. În plus, dezvoltarea industrie nucleare are ca efect producerea de deșeuri care conțin diferiți poluanți toxici, inclusiv lantanide și actinide cu radio-toxicitate de lungă durată. În consecință, tratarea deșeurilor mai sus menționate are o importanță deosebită din motive de protecție a mediului și de siguranță.

Din grupa lantanidelor, cele mai importante elemente din punct de vedere aplicativ sunt lantanul, europiul și neodimul. Cu toate că cele trei elemente nu prezintă o toxicitate severă asupra mediului înconjurător, datorită importanței lor în tehnologiile avansate, dar și în domeniul medical și nu în ultimul rând ca urmare a faptului că rezervele naturale sunt din ce în ce mai sărace în aceste elemente, este necesară recuperarea lor chiar și din soluții diluate [7, 8, 9, 10].

Impulsul acestor studii a fost dat de faptul că există multe metode care se aplică pentru separarea, purificarea și preconcentrarea REEs-urilor, dintre care amintesc: adsorbția, extracția, cristalizarea, precipitarea chimică și schimbul ionic. Dintre acestea, adsorbția este recunoscută ca fiind una dintre metodele cele mai promițătoare datorită simplității sale, a eficienței ridicate și disponibilității pe scară largă [11]. Există diverse materiale cu proprietăți adsorbante (sintetizate/modificate chimic prin funcționalizare) utilizate pentru recuperarea REEs din soluții apoase, cum ar fi: cărbune activ granular, nano-tuburi de carbon, argile roșii modificate, chitosan modificat chimic prin funcționalizare, materiale pe bază de nanoparticule magnetice, silicagel modificat cu grupări pendante, sedimente marine, polimeri comerciali sau naturali modificați chimic cât și biopolimeri [12].

Proprietățile adsorbante pot fi îmbunătățite prin modificarea chimică a materialului-

suport, sau prin funcționalizarea acestuia cu grupări pendante care conțin heteroatomi, cum ar fi azotul, sulful, fosforul sau oxigenul [13]. Pentru a fi posibilă obținerea unor astfel de materiale este necesar ca suportul să fie un material inert și cu o foarte bună stabilitate chimică, iar extractantul, cu care se efectuează funcționalizarea (materialul care conține grupările pendante), ar fi indicat să fie de natură organică. Astfel de materiale sunt de obicei în stare lichidă, sau se pot aduce în stare lichidă prin dizolvare într-un solvent (este indicat ca extractantul și solventul să aibă solubilitate minimă).

În cea de a **doua parte** a tezei de doctorat sunt prezentate cercetările originale.

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

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

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

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

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

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

Pe baza datelor experimentale obținute, s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și de echilibru. Studiile cinetice ale proceselor de adsorbție a REEs pe materialele funcționalizate obținute au fost realizate prin modelarea datelor experimentale utilizând modelele cinetice de pseudo-ordin 1 (modelul Lagergren) [14] și pseudo-ordin 2 (modelul Ho și McKay) [15, 16, 17].

Studiile termodinamice au cuprins determinarea energiei de activare, variația standard a energiei libere Gibbs ΔG° , variația standard a entalpiei ΔH° și variația standard a entropiei ΔS° . Utilizând valorile constantelor de viteză k_2 obținute pe baza modelului cinetic de pseudo-ordin 2 pentru procesele de adsorbție a Eu(III), Nd(III) și La(III) pe materialele funcționalizate

și ecuația Arrhenius, au fost evaluate valorile energiilor de activare asociate proceselor de adsorbție. În continuare pentru a elucidă modul în care decurge adsorbția ionilor metalici pe materialul adsorbant se calculează valoarea energiei libere Gibbs, utilizând ecuația Gibbs-Helmholtz [11]. În vederea determinării valorilor variației entalpiei standard și respectiv a entropiei standard asociate procesului de adsorbție a ionilor metalici este utilizată ecuația van't Hoff.

Trei dintre tipurile de izoterme, cel mai des utilizate de altfel, în procesele de adsorbție clasice sunt: izoterma Langmuir, care se bazează pe adsorbția în strat monomolecular a adsorbatului, izoterma Freundlich care a fost inițial dezvoltată pentru suprafețe adsorbante eterogene și izoterma Sips, o izotermă care combină cele două izoterme Langmuir și Freundlich [18, 19, 20, 21, 22]. Pe baza datelor obținute în urma desfășurării experimentelor de adsorbție, cele trei izoterme pot oferi informații despre capacitatea maximă de adsorbție a materialelor cu proprietăți adsorbante, dar și despre un posibil mecanism al procesului.

Metoda statistică reprezintă o tehnică avansată de design și proiectare a experimentelor, care ajută cercetătorii să înțeleagă mai bine și să optimizeze variabilele controlabile de proces, având un rol important pentru planificarea, analiza, interpretarea datelor rezultate în urma determinărilor experimentale, ceea ce permite conducerea optimă a proceselor industriale.

Design-ul factorial este una dintre cele mai des întâlnite metode prin intermediul căreia se reușește stabilirea unei funcții obiectiv. În cazul de față funcția obiectiv este stabilirea capacității de adsorbție ca funcție de doi sau mai mulți factori controlabili, ca de exemplu: pH-ul soluției ionului metalic studiat, timpul de contact, temperatura soluției, cât și concentrația inițială a ionului metalic în soluție [23].

În urma modelării datelor prin design factorial s-a stabilit că mai multe variabile, influențează procesul de adsorbție, astfel că se indică proiectarea unui experiment, astfel încât la finalul acestuia să existe posibilitatea alegerii unor soluții fiabile și eficiente din punct de vedere economic.

Concluzii și contribuții originale

În urma funcționalizării materialelor-suport s-au constatat următoarele:

- natura extractantului și metoda de funcționalizare influențează capacitatea de adsorbție a materialului obținut;
- cel mai eficient mediu de dizolvare este alcoolul etilic;
- indiferent de natura suportului are loc o creștere a capacității de adsorbție concomitent cu creșterea raportului masic extractant:suport solid, dar această creștere este foarte mică. Astfel, s-a ales raportul extractant:suport de 0,1:1 pentru toate suporturile utilizate, cât și pentru cele trei metode de funcționalizare.

Pe baza datelor experimentale s-a constatat faptul că dintre cele trei metode de funcționalizare utilizate:

- *metoda evaporării solventului sub vid* prezintă cele mai multe avantaje și anume: este o metodă rapidă și nu necesită uscarea materialului după realizarea procesului de funcționalizare;
- *metoda ultrasonării* este o metodă relativ rapidă, dar care prezintă dezavantajul că după realizarea funcționalizării suportului necesită un timp de uscare mare, de circa 24 h;
- *metoda uscată* este o metodă care prezintă o eficiență maximă, dar care necesită un timp de funcționalizare îndelungat, aproximativ 24 h, concomitent cu un timp de uscare de 24 h.

Materialele cu proprietăți adsorbante obținute prin funcționalizarea suportului cu extractanții Na- β -gli-P, TEABr, tiouree și TBAH2P au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectrometrie de dispersie de raze X (EDX), spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) cât și determinarea suprafeței specifice cu ajutorul

metodei Brunauer – Emmett – Teller (BET) și a potențialului de sarcină nulă (pZc).

Prin urmărirea proprietățile morfologice și texturale ale matricilor polimerice anorganice sau organice funcționalizate putem concluziona că îmbunătățirea capacității de adsorbție a materialelor studiate poate fi atribuită prezenței grupărilor pendante ale extractanților pe suprafața suportului.

Prin spectroscopie de difracție de raze X, EDX s-a pus în evidență, calitativ, prezența pick-urilor caracteristice atomilor corespunzători grupărilor pendante ale extractanților.

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj, SEM, confirmă prezența acestor extractanți pe suprafața suportului, iar prin spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) s-au evidențiat vibrațiile specifice legăturilor prezente în grupările pendante ale extractanților.

De asemenea, a fost determinată și suprafața specifică a materialelor, constatându-se următoarele:

- în urma procesului de funcționalizare a $MgSiO_3$ se produce o micșorare a suprafeței specifice datorită pătrunderii extractanțului în porii materialului suport
- rășina polimerică de tip Amberlite XAD7 nefuncționalizată are o suprafață specifică semnificativă, dar după funcționalizare aceasta scade semnificativ, ceea ce poate fi pusă pe seama faptului că în timpul procesului de funcționalizare extractantul pătrunde în porii suportului.
- celuloza este un polimer natural, microcristalin fibros care are suprafață specifică redusă. După funcționalizare, materialul celulozic utilizat a prezentat o valoare mică a suprafeței specifice.

La determinarea potențialul Zeta, pH_{pZc} pentru materialele obținute s-a observat faptul că pentru orice valoare a pH-ului inițial localizată în intervalul 4 – 10 toate materialele prezintă capacități de tamponare. Valoarea pH-ului final este aproximativ aceeași și reprezintă valoarea pH-ului corespunzător potențialului Zeta $pH_{pZc} \sim 8$.

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

Pentru a urmări eficiența cu care pot fi recuperate REEs, și anume La(III), Eu(III) și Nd(III) prin adsorbție din soluții apoase s-au efectuat studii utilizând materialele noi obținute. Prima serie de materiale a fost aceea obținută pe baza silicatului de magneziu modificat chimic prin funcționalizare cu Na- β -gli-P, tiouree, TEABr și TBAH2P prin diferite metode de funcționalizare (metoda uscată, metoda evaporării solventului sub vid și metoda ultrasonării).

Cel mai important parametru și a cărui influență a fost stabilită în prima etapă a fost pH-ul. S-a constatat că studiile de adsorbție pot fi efectuate la $pH < 6$, datorită faptului că peste această valoare REEs studiate precipită.

Raportul solid:lichid este un alt parametru important pentru procesele de adsorbție și poate să depindă de tipul materialului adsorbant folosit, cât și de metodele prin care sunt funcționalizate materialele. Acest raport s-a stabilit pentru fiecare material obținut prin funcționalizarea silicatului de magneziu prin cele 3 metode. Din datele obținute s-a stabilit că, odată cu creșterea cantității de material solid crește nesemnificativ și capacitatea de adsorbție a materialului. Această creștere nu depinde de metoda de funcționalizare, de natura extractantului și nici de ionul metalic studiat. Astfel că, studiile ulterioare au fost realizate la raportul solid:lichid=0,1:25.

Studiile cinetice, termodinamice și de echilibru au fost efectuate pentru a stabili mecanismul de adsorbție a REEs pe cele 12 materiale obținute prin modificarea prin funcționalizare a silicatului de magneziu. Pentru aceasta s-a urmărit influența timpului de contact și a temperaturii stabilindu-se parametri cinetici asociați procesului de adsorbție, cât și influența

concentrației inițiale a ionului metalic asupra capacității de adsorbție, stabilindu-se izoterma care descrie cel mai bine procesul de adsorbție studiat.

Astfel s-a constatat faptul că:

- odată cu creșterea timpului de contact, crește capacitatea de adsorbție a materialelor, atingându-se echilibrul după 60 minute. Totodată s-a observat că odată cu creșterea temperaturii, creșterea capacității de adsorbție a materialelor studiate este nesemnificativă;
- procesele de adsorbție, pentru toate cazurile studiate respectă cu acuratețe modelul cinetic de pseudo-ordin 2, ca urmare a valorii apropiate de 1 a coeficientului de regresie, R^2 ;
- procesele de adsorbție sunt procese fizice, întrucât valoarea energiei de activare (E_a) determinată pe baza datelor experimentale este mai mică de 8 kJ/mol;
- în urma modelării datelor experimentale cu ajutorul izotermelor de adsorbție, Langmuir, Freundlich și Sips, majoritatea materialelor studiate respectă cu acuratețe modelul izotermei Sips, confirmarea fiind coeficientul de regresie, $R^2 \sim 1$, cât și valoarea capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul ($q_{e,calc}$) care este apropiată ca valoare, de cea stabilită experimental ($q_{e,exp}$).

Următorul suport luat în studiu a fost rășina polimerică Amberlite XAD7 care a fost funcționalizată cu aceeași extractanți și prin aceleași metode prezentate anterior.

Studiile realizate au fost similare, rezultatele obținute fiind următoarele:

- procesul de adsorbție poate fi efectuat la $pH < 6$, datorită faptului că peste această valoare REEs studiate precipită.
- raportul solid: lichid=0,1:25.

În urma studiilor cinetice, termodinamice și de echilibru efectuate concluziile sunt următoarele:

- odată cu creșterea timpului de contact, crește capacitatea de adsorbție a materialelor atingându-se echilibrul după 30 minute. Totodată s-a observat că odată cu creșterea temperaturii se produce o creștere nesemnificativă a capacității de adsorbție a materialelor studiate;
- procesele de adsorbție pentru toate cazurile studiate respectă cu acuratețe modelul cinetic de pseudo-ordin 2, ca urmare a valorii $R^2 \sim 1$;
- majoritatea proceselor de adsorbție sunt procese fizice ($E_a < 8$ kJ/mol);
- în urma modelării datelor experimentale cu ajutorul izotermelor de adsorbție, Langmuir, Freundlich și Sips, rezultă la concluzia că majoritatea materialelor studiate respectă cu acuratețe modelul izotermei Sips, confirmarea fiind coeficientul de regresie $R^2 \sim 1$, cât și valoarea capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul ($q_{e,calc}$), care este apropiată, ca valoare, de cea stabilită experimental ($q_{e,exp}$).

În cazul celulozei utilizată ca suport pentru obținerea noilor materiale prin funcționalizare cu patru extractanți în vederea recuperării REEs prin adsorbție din soluții apoase, studiile au decurs similar, rezultatele obținute fiind:

- procesul de adsorbție poate fi efectuat la valori ale $pH < 6$, datorită faptului că peste această valoare REEs studiate precipită sub formă de hidroxizi;
- raportul solid:lichid=0,1:25.

Rezultatele studiilor cinetice, termodinamice și de echilibru efectuate sunt următoarele:

- odată cu creșterea timpului de contact, crește capacitatea de adsorbție a materialelor atingându-se echilibrul după 30 minute. Totodată s-a observat că odată cu creșterea

temperaturii se produce o creștere nesemnificativă a capacității de adsorbție;

- procesele de adsorbție, pentru toate cazurile studiate respectă cu acuratețe modelul cinetic de pseudo-ordin 2, ca urmare $R^2 \sim 1$;
- procesele de adsorbție sunt procese fizice ($E_a < 8$ kJ/mol);
- majoritatea materialelor studiate respectă cu acuratețe modelul izotermei Sips, confirmarea fiind coeficientul de regresie $R^2 \sim 1$, cât și valoarea capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul ($q_{e,calc}$) care este apropiată, ca valoare, de cea stabilită experimental ($q_{e,exp}$).

Pentru o vizibilitate mai bună asupra capacității maxime de adsorbție a materialelor obținute și prezentate de-a lungul acestei teze de doctorat, datele experimentale privind capacitatea de adsorbție în funcție de natura materialului și a metodei de funcționalizare sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Capacitățile maxime de adsorbție a REEs pe materialele obținute

Materialul	Capacitatea maximă de adsorbție (mg/g)			Metoda de funcționalizare
	Eu(III)	Nd(III)	La(III)	
Suport-MgSiO₃				Metoda uscată
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	10,46	10,45	11,55	
MgSiO ₃ -TEABr	10,23	10,38	12,45	
MgSiO ₃ -tiouree	10,27	10,52	10,56	
MgSiO ₃ -TBAH2P	10,76	10,01	9,05	
Suport- Amberlite XAD7				
XAD7-Na-β-gli-P	36,21	64,74	31,77	
XAD7-TEABr	32,90	72,21	25,17	
XAD7-tiouree	30,03	75,62	24,80	
XAD7-TBAH2P	74,23	74,87	24,20	
Suport-Celuloza				
Celuloza-Na-β-gli-P	30,4	66,2	43,4	
Celuloza-TEABr	30,2	76,1	29,4	
Celuloza-tiouree	22,4	70,3	26,7	
Celuloza-TBAH2P	38,65	61,7	58,0	
Suport-MgSiO₃				
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	13,58	11,50	10,71	
MgSiO ₃ -TEABr	15,64	13,19	10,73	
MgSiO ₃ -tiouree	16,20	14,52	11,55	
MgSiO ₃ -TBAH2P	10,10	11,31	8,86	
Suport- Amberlite XAD7				
XAD7-Na-β-gli-P	71,92	12,11	39,75	
XAD7-TEABr	33,64	74,38	24,15	
XAD7-tiouree	29,09	74,30	24,57	
XAD7-TBAH2P	72,00	76,12	24,24	
Suport-Celuloza				
Celuloza-Na-β-gli-P	30,8	67,2	52,0	
Celuloza-TEABr	28,1	72,1	31,0	
Celuloza-tiouree	22,5	68,3	28,1	
Celuloza-TBAH2P	35,5	66,1	57,1	
Suport-MgSiO₃				Metoda ultrasonării
MgSiO ₃ -Na-β-gli-P	8,61	8,81	9,37	

MgSiO ₃ -TEABr	8,10	8,09	9,40
MgSiO ₃ -tiouree	8,34	8,57	8,79
MgSiO ₃ -TBAH2P	8,63	8,85	8,91
Suport- Amberlite XAD7			
XAD7-Na-β-gli-P	7,59	7,53	4,29
XAD7-TEABr	7,55	15,05	12,72
XAD7-tiouree	15,42	20,74	13,63
XAD7-TBAH2P	29,96	32,43	12,44
Suport-Celuloza			
Celuloza-Na-β-gli-P	20,5	45,6	21,1
Celuloza-TEABr	18,9	53,6	20,6
Celuloza-tiouree	11,3	22,8	20,3
Celuloza-TBAH2P	15,8	20,6	22,2

Pe baza datelor prezentate în Tabelul 1 se poate afirma că:

- materialele obținute prin funcționalizare prin metoda uscată a rășinii polimerice Amberlite XAD7 cu TBAH2P sau tiouree, prezintă rezultate semnificative pentru recuperarea Eu(III) și a Nd(III), capacitățile de adsorbție fiind cuprinse între 74-76 mg/g;
- materialul XAD7-Na-β-gli-P obținut tot prin funcționalizare prin metoda uscată este eficient în cazul recuperării La(III), prezentând o capacitate de adsorbție de ~ 32 mg/g;
- rezultatele obținute în cazul utilizării MgSiO₃ funcționalizat prin metoda uscată sunt mult mai modeste pentru toți cei trei ioni metalici, capacitățile de adsorbție fiind cuprinse între 10 și 12,45 mg/g pentru Eu(III) și La(III);
- materialele obținute prin funcționalizarea celulozei, prin metoda uscată, pot fi utilizate cu eficiențe bune pentru recuperarea celor trei ioni metalici, capacitățile de adsorbție, fiind 38,65 mg/g (în cazul recuperării Eu(III) prin adsorbție pe celuloza-TBAH2P), 58 mg/g (în cazul recuperării Nd(III) prin adsorbție pe celuloza-tiouree) și 76,1 mg/g (în cazul recuperării Nd(III) prin adsorbție pe celuloză-TEABr);
- materialele obținute prin funcționalizarea MgSiO₃ prin metoda evaporării sub vid au prezentat rezultate bune în special în cazul recuperării Eu(III) și anume capacități de adsorbție de 13,58 mg/g, 15,64 mg/g și respectiv 16,2 mg/g (MgSiO₃-Na-β-gli-P, MgSiO₃-TEABr și MgSiO₃-tiouree), iar pentru recuperarea Nd(III) materialul MgSiO₃-TBAH2P prezintă o capacitate de adsorbție relativ bună de 11,31 mg/g;
- materialele obținute prin funcționalizarea rășinii Amberlite XAD7 prin metoda evaporării sub vid prezintă capacități de adsorbție semnificative pentru Eu(III) și Nd(III), dar și pentru La(III) și anume: 72 mg/g, 76,12 mg/g și 39,75 mg/g;
- materialele obținute prin funcționalizarea celulozei, prin metoda evaporării sub vid prezintă capacități semnificative de adsorbție pentru cele trei elemente și anume 35,5 mg Eu(III)/g, 72,1 mg Nd(III)/g și 57,1 mg La(III)/g;
- materialele obținute prin funcționalizare prin metoda ultrasonării prezintă eficiența cea mai scăzută pentru toate cele trei suporturi utilizate, dar nu de neglijat. Materialele a căror suport este Amberlite XAD7 prezintă capacitățile de adsorbție cele mai ridicate (13,63 mg La(III)/g-32,43 mg Nd(III)/g), iar materialele obținute prin funcționalizarea MgSiO₃ prezintă capacitățile de adsorbție cele mai scăzute (8,91 mg/g-9,40 mg/g).

Pe baza acestor date experimentale se poate alege metoda de funcționalizare optimă funcție de natura materialului suport, a extractantului, dar și a ionului metalic care se dorește a fi recuperate.

Astfel:

- pentru recuperarea Eu(III), materialul cu rezultatele cele mai bune este XAD7-TBAH2P, obținut prin funcționalizare prin metoda uscată;
- pentru recuperarea Nd(III), materialul cu rezultatele cele mai bune este Celuloza-TEABr, obținut prin funcționalizare prin metoda uscată, dar și XAD7-TBAH2P, obținut prin funcționalizare prin metoda evaporării sub vid;
- pentru recuperarea La(III), materialul cu rezultatele cele mai bune este XAD7-TBAH2P, obținut prin funcționalizare prin metoda uscată sau metoda evaporării sub vid;

Se poate afirma, că materialul XAD7-TBAH2P obținut prin funcționalizare prin metoda uscată, prezintă cele mai bune capacități de adsorbție, pentru recuperarea celor trei ioni metalici studiați.

În ceea ce privește studiile realizate în regim dinamic, în vederea predicției curbei de străpungere, pentru efluent care este un factor esențial în vederea design-ului unui proces de adsorbție în regim dinamic, a fost necesar să se investigheze efectul înălțimii stratului de material adsorbant, cât și debitul efluentului asupra curbei de străpungere. Studiile s-au realizat în cazul procesului de adsorbție a La(III) pe materialele MgSiO₃-TBAH2P, XAD7-TBAH2P și celuloză-TBAH2P funcționalizate prin metoda uscată.

S-a constatat faptul că, odată cu creșterea înălțimii stratului de material cu proprietăți adsorbante, crește și timpul și volumul de soluție necesare procesului de adsorbție a La(III) până în momentul străpungerii coloanei de material adsorbant.

Totodată, în vederea unei posibile reutilizări a materialelor epuizate în urma proceselor de adsorbție, este necesar ca acestea să poată fi ușor regenerate prin desorbția ionilor metalici de pe suprafața lor, concomitent cu necesitatea de a se realiza o desorbție semnificativă, sau chiar totală a ionilor metalici, astfel încât să fie rentabilă reutilizarea materialului adsorbant. În acest sens, s-a urmărit posibilitatea reutilizării celor trei materiale, MgSiO₃-TBAH2P, XAD7-TBAH2P și celuloză-TBAH2P, după desorbția La(III), stabilindu-se numărul de cicluri de sorbție-desorbție.

Rezultatele obținute pentru cele trei cazuri sunt prezentate centralizat în Tabelul 2

Tabelul 2. Rezultatele obținute în urma procesului de recuperare a La(III) prin adsorbție în regim dinamic

Materialul	Înălțimea stratului, H (cm)	Volumul de soluție de La(III) trecut (mL)	Capacitatea de adsorbție, q (mg/g)	Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție
MgSiO ₃ -TBAH2P	3	3000	26,2	4
	2	2000	28,3	
	1	1000	35,0	
XAD7-TBAH2P	6	3000	28,5	11
	4	2000	36,7	
	1,5	1000	27,5	
Celuloza-TBAH2P	4,4	3000	25,0	6
	2,4	2000	25,0	
	1	700	27,5	

Și în acest caz materialul XAD7-TBAH2P prezintă cea mai bună eficiență pentru toate procesele de adsorbție studiate.

În finalul tezei de doctorat s-a prezentat o metodă statistică și anume o tehnică avansată

de design și proiectare a experimentelor prin care se optimizează variabilele controlabile ale proceselor studiate, având un rol important în reglarea proceselor industriale.

Scopul acestor studii de modelare prin design factorial a fost acela de a optimiza procesul de recuperare a lantanului din soluții apoase prin adsorbție pe materialul Celuloză-Na-β-gli-P. În acest sens s-au determinat parametri care au o influență semnificativă asupra capacității de adsorbție (q) și s-au stabilit valorile optime ale factorilor controlabili (pH, timp de contact, concentrație inițială și temperatură) în vederea stabilirii rezultatelor procesului de adsorbție în cel mai scurt timp și cu resurse minime.

Prin optimizarea procesului de adsorbție valorile optime obținute prin design factorial sunt: pH-ul de 6, timpul de contact 60 minute, temperatura de 298 K și concentrația inițială a La(III) 256 mg/L, obținându-se valori ale capacității de adsorbție cuprinse între 30,87mg/g și 36,73 mg/g, având un interval de siguranță de 95%.

Datele obținute prin realizarea designului factorial au fost confirmate de datele obținute experimental. Astfel valorile optime ale parametrilor care s-au determinat experimental sunt: pH=6, timpul de contact 60 minute, temperatura 298 K și concentrația inițială a La(III) de 250 mg/L. Capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental a fost de 31,58 mg/L.

Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea și/sau comunicarea în total a 19 lucrări științifice în reviste indexate în Clarivate Analytics sau Baze de date internaționale, 1 lucrări științifice fiind în curs de publicare. Dintre aceste:

- 12 lucrări publicate în reviste indexate în Clarivate Analytics (H-index-3);
- 1 lucrări în curs de publicare în reviste indexate în Clarivate Analytics;
- 1 lucrare publicată în volumul unei manifestări științifice indexată Clarivate Analytics;
- 5 lucrări comunicate la manifestări științifice internaționale;
- 3 lucrări de licență și 2 lucrări de disertație.

Bibliografie

- [1] S. Yesiller, A. Eroğlu și T. Shahwan, „Removal of aqueous rare earth elements (REEs) using nano-iron based materials,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 898-907, 2013.
- [2] N. Sui, K. Huang, J. Lin, L. Xi, X. Wang, C. Xiao și H. Liu, „Removal of Al, Fe and Si from complex rare-earth leach solution: A three-liquid-phase partitioning approach,” *Separation and Purification Technology*, vol. 127, pp. 97-106, 2014.
- [3] S. Kulaksız și M. Bau, „Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticles-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impeding destruction of the natural rare earth element distribution in rivers,” *Earth Planet Science Letters*, vol. 362, pp. 43-50, 2013.
- [4] R. Eggert, „Minerals go critical,” *Nature Chemistry*, vol. 3, p. 688–691, 2011.
- [5] J. Delgado, R. Perez-Lopez, L. Galvan, J. Nieto și T. Boski, „Enrichment of rare earth element as environmental tracers of contamination by acidmine drainage in saltmarshes: a new perspective,” *Marine Pollution Bulletin*, vol. 64, p. 1799–1808, 2012.
- [6] K. Sultan și N. Shazili, „Rare earth element in tropical surfacewater, soil and sediment of the Terengganu River Basin, Malaysia,” *Journal of Rare Earths*, vol. 27, p. 1072–1078, 2009.
- [7] D. Cordier și J. Hedrick, „Rare earths: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2008,” pp. 60.1-60.15, 2010.
- [8] P. Maestro, Lanthanides, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, p. 1096–1120.
- [9] M. C. Palmieri, O. J. Garcia și P. Melnikov, „Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system,” *Process Biochemistry*, vol. 36, p. 441–444, 2000.
- [10] J. Yang, Q. Liu, L. Zhang, S. Wu, M. Qi, S. Lu, Q. Xi și Y. Cai, „Lanthanum chloride impairs memory, decreases pCaMK IV, pMAPK and pCREB expression of hippocampus in rats,” *Toxicology Letters*, vol. 190, p. 208–214, 2009.
- [11] P. Atkins și J. de Paula, *Atkins’ Physical Chemistry*, Eighth Edition ed., Oxford University Press, 2006.
- [12] S. Tokahoglu, S. Kartal și L. Elci, „Determination of some trace elements in high-purity aluminium, zinc and commercial steel by AAS after preconcentration on Amberlite XAD-1180 resin,” *Microchimica Acta*, vol. 127, p. 281–286, 1997.
- [13] J. Garcia-Araya, F. Beltra, P. Lvarez și F. Masa, „Activated Carbon Adsorption of Some Phenolic Compounds Present in Agroindustrial Wastewater,” *Adsorption*, vol. 9, pp. 107-115, 2003.
- [14] Y. M. G. Ho, „Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [15] Y. Ho, „Review of second-order models for adsorption systems,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, p. 681–689, 2006.
- [16] C. Plaza, M. Viera, E. Donati și E. Guibal, „Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes,” *Journal of Environmental Management*, vol. 129, p. 423–434, 2013.
- [17] Y. Ho, J. Ng și G. McKay, „Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics,” *Separation Science and Technology*, vol. 36, p. 241–261, 2001.
- [18] S. Sert, C. Kütahyalı, S. Inan, Z. Talip, B. Cetinkaya și M. Eral, „Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder,” *Hydrometallurgy*, vol. 90, p. 13–18, 2008.
- [19] R. Gautam, M. Chattopadhyaya și S. Sharma, „Biosorption of Heavy Metals: Recent Trends and Challenges,” în *Wastewater Reuse and Management*, S. Sharma și R.

- Sanghi, Ed., Dordrecht: Springer Science+Business Media, 2013, p. 305–322.
- [20] I. Langmuir, „The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, p. 1361–1403, 1918.
- [21] H. Freundlich, „Über die Adsorption in Lösungen,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 57, p. 385–470, 1906.
- [22] R. Ullah, S. Haider, N. Bukhari, Y. Al-Zaghauer, A. Haider și Z. Ullah, „Ion exchange materials and its pharmaceutical applications,” în *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*, Nova Science Publisher, 2012, p. 1–14.
- [23] D. Montgomery, *Design and Analyses of Experiments*, New York: John Wiley & Sons Inc, 2001.

