

# **MATERIALE STRUCTURATE CU FUNCȚIONALITATE PROIECTATĂ PENTRU RECUPERAREA Au(III) ȘI Pd(II)**

**Teză de doctorat – Rezumat**

pentru obținerea titlului științific de doctor inginer la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul de doctorat INGINERIE CHIMICĂ

**Conducător științific,**  
**Prof.univ.dr.ing. Adina-Georgeta NEGREA**

**Autor,**  
**ing. IOSIF Maria (MIHĂILESCU)**

aprilie, 2022

## CUPRINS

Notății, abrevieri, acronime

Lista de tabele

Lista de figuri

### INTRODUCERE

### PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU

#### 1. CONSIDERAȚII GENERALE

1.1. Aurul

1.2. Paladiul

#### 2. METODE DE RECUPERARE ALE Au(III) ȘI Pd(II)

2.1. Generalități

2.2. Pretratarea mecanică

2.3. Procedul pirometalurgic

2.3.1. Topirea în cuptor

2.3.2. Topirea alcalino-reducătoare

2.4. Procedul hidrometalurgic

2.5. Procedul biohidrometalurgic

2.6. Percolarea

2.6.1. Percolarea prin cianurare

2.6.2. Percolarea utilizând halogenurile

2.6.3. Percolarea utilizând tiourea

2.6.4. Percolarea utilizând tiocianatul

2.6.5. Percolarea utilizând tiosulfatul

2.6.6. Percolarea utilizând ozonul apos diluat în clorură

2.6.7. Percolarea utilizând amestecul clorură-hipoclorit

2.6.8. Percolarea utilizând tiourea N, N' disubstituită

2.7. Obținerea aurului și paladiului prin procedee de bio-oxidare

2.8. Metode de recuperare a aurului și paladiului din levigate

2.8.1. Recuperarea prin cementare

2.8.2. Recuperarea prin extracție cu solvenți

2.8.3. Recuperarea prin schimb ionic

2.8.4. Recuperarea prin dizolvare electrochimică

2.8.5. Recuperarea prin extracție electrochimică

2.8.6. Recuperarea prin adsorbție

#### 3. ADSORBȚIA

3.1. Generalități

3.2. Cinetica procesului de adsorbție

3.3. Izoterme de echilibru specifice procesului de adsorbție

3.4. Parametrii termodinamici ai procesului de adsorbție

#### 4. METODE DE OBȚINERE A MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE PRIN IMPREGNARE

### PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII ORIGINALE

#### 5. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZARE

5.1. Obținerea materialelor prin funcționalizare

5.1.1. Obținerea materialelor prin funcționalizare prin impregnare, utilizând metoda SIR

5.1.2. Obținerea materialelor prin funcționalizare prin impregnare, utilizând ultrasonarea

5.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute prin funcționalizare prin impregnare

- 5.2.1. Analiza morfologică și structurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX)
- 5.2.2. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)
- 5.2.3. Izoterme de adsorbție-desorbție cu N<sub>2</sub> (BET)
- 5.2.4. Microscopia de forță atomică (AFM)
- 5.2.5. Determinarea potențialului de sarcină nulă,  $pH_{pZc}$
- 5.3. Aplicații ale materialului XAD7-AcLG pentru recuperarea prin adsorbție a Au(III) din soluții uzate
  - 5.3.1. Recuperarea Au(III) din soluții uzate prin adsorbție în regim static
    - 5.3.1.1. Parametrii studiați în procesul de adsorbție în regim static
    - 5.3.1.2. Studii cinetice
    - 5.3.1.3. Energia de activare,  $E_a$
    - 5.3.1.4. Studii termodinamice
    - 5.3.1.5. Studii la echilibru
  - 5.3.2. Recuperarea Au(III) din soluții uzate prin adsorbție în regim dinamic în coloană de adsorbție cu pat fix
    - 5.3.2.1. Curbele de străpungere în funcție de volumul de soluție trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix
    - 5.3.2.2. Modele matematice empirice care descriu procesul de adsorbție în regim dinamic
  - 5.3.3. Studii privind capacitatea de regenerare a materialului XAD7-AcLG. Stabilirea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție
  - 5.3.4. Optimizarea procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG prin design factorial
  - 5.3.5. Recuperarea aurului sub formă metalică prin calcinarea materialului XAD7-AcLG epuizat
- 5.4. Aplicații ale materialului MgSiO<sub>3</sub>-LCys pentru recuperarea prin adsorbție a Pd(II) din soluții uzate
  - 5.4.1. Recuperarea Pd(II) din soluții uzate prin adsorbție în regim static
    - 5.4.1.1. Parametrii studiați în procesul de adsorbție în regim static
    - 5.4.1.2. Studii cinetice
    - 5.4.1.3. Energia de activare,  $E_a$
    - 5.4.1.4. Studii termodinamice
    - 5.4.1.5. Studii la echilibru
  - 5.4.2. Recuperarea Pd(II) prin adsorbție în regim dinamic în coloană de adsorbție cu pat fix
    - 5.4.2.1. Curbele de străpungere funcție de volumul de soluție trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix
    - 5.4.2.2. Modele matematice empirice care descriu procesul de adsorbție în regim dinamic
  - 5.4.3. Studii privind capacitatea de regenerare a materialului MgSiO<sub>3</sub>-LCys. Stabilirea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție
  - 5.4.4. Optimizarea procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-LCys prin design factorial
  - 5.4.5. Recuperarea paladiului sub formă metalică prin calcinarea materialului MgSiO<sub>3</sub>-LCys epuizat

## **6. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE**

Bibliografie

Index

## INTRODUCERE

Ca urmare al progresului rapid al tehnologiei, obținerea unor materiale noi cu proprietăți proiectate pentru recuperarea metalelor prețioase a devenit o țintă importantă a științei. Strategiile de obținere ale acestor materiale au suferit schimbări în concordanță cu noile cerințe economice și de protejare a mediului.

Au fost dezvoltate numeroase metode moderne de recuperare ale metalelor prețioase, unele dintre acestea fiind deja implementate la scară industrială. Recuperarea metalelor prețioase prin adsorbție pe o varietate de substraturi solide a câștigat în mod constant o atenție sporită în ultimii ani. S-a acordat o atenție deosebită studiilor privind caracterizarea proprietăților adsorbitive ale materialelor cu afinitate pentru aur și pentru paladiu funcție de natura grupărilor active prezente în structura materialului.

Obiectivul principal al cercetării a fost obținerea unor materiale noi, cu funcționalitate proiectată astfel încât să se obțină materiale cu proprietăți adsorbitive selective. Astfel, s-au obținut noi materiale adsorbante prin funcționalizarea prin impregnare a unor suporturi solide inerte, cu extractanți ai căror grupări active sunt cu azot, carboxil și sulf. Ținta a fost recuperarea prin adsorbție a aurului și paladiului din soluțiile uzate generate din procesele industriale.

Studiile din această teză de doctorat au avut în vedere o serie de materiale cu proprietăți adsorbante performante/selective pentru recuperarea Au(III) și Pd(II) din soluțiile uzate. Astfel, s-au sintetizat 80 de materiale prin funcționalizarea prin impregnare, utilizând metoda ultrasonării și metoda uscată - SIR (Solvent Impregnated Resin), a unui suport solid de natură anorganică –  $\text{MgSiO}_3$  (florisil), a două suporturi solide de natură organică din clasa polimerilor comerciali - rășină polimerică de tip Amberlite XAD7 (matrice acrilică) și rășină de tip Amberlite XAD4 (matrice de stiren-divinilbenzen) și a unui biopolimer – celuloza. Ca sursă de grupări funcționale (extractanți) s-au utilizat aminoacizii L-cisteina ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ ) și acidul L-glutamic ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ ).

Materialele noi obținute prin funcționalizare au fost caracterizate prin metode fizico-chimice. Au fost puse în evidență proprietățile adsorbitive ale noilor materiale în vederea recuperării Au(III) și Pd(II). Pentru acest lucru s-au efectuat studii de adsorbție în regim static și în regim dinamic. S-au studiat parametrii care influențează procesul de adsorbție, respectiv capacitatea de adsorbție și anume:

- (i) pentru adsorbția în regim static s-au studiat: raportul solid : lichid, pH-ul soluțiilor, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a ionilor metalici din soluția uzată;
- (ii) pentru adsorbția în regim dinamic s-au studiat: înălțimea stratului de material din coloana de adsorbție cu pat fix, timpul de contact în coloana de adsorbție, debitul de curgere al soluțiilor care conțin ionii metalelor prețioase.

Pentru a stabili mecanismul procesului de adsorbție s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și studii de echilibru.

De asemenea, pentru a se pune în evidență fezabilitatea materialelor obținute s-au efectuat studii de adsorbție-desorbție și s-a stabilit numărul de cicluri de adsorbție-desorbție.

Propunerea procesului de recuperare a ionilor de aur și de paladiu sub formă metalică de pe materialul adsorbant epuizat este o altă țintă a acestui studiu.

Pentru a proiecta procesele de adsorbție la scară industrială, datele experimentale au fost optimizate prin experiment factorial; funcția obiectiv (în acest caz, capacitatea de adsorbție) definește și evaluează cantitativ comportamentul și tendințele de evoluție ale procesului de adsorbție supus cercetării, pornind de la mai mulți factori controlabili ai acestuia (pH, timp de contact, temperatura, concentrația inițială a ionului metalic în soluție).

Structura tezei de doctorat constă din 2 părți și 9 capitole, include 42 de tabele și 100 de figuri, însoțite de 357 referințe bibliografice.

**Partea I** face referire la studiul de literatură și include 4 capitole.

**Partea a II-a** cuprinde contribuțiile originale, concluziile finale, referințele bibliografice și este structurată de a lungul capitolelor 5 – 9.

## CAPITOLUL 5. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

Pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbante ale materialelor, în special capacitatea de adsorbție a acestora, adsorbția fiind o metodă uzuală de recuperare a ionilor metalici din soluții uzate, se recurge tot mai des la funcționalizarea prin impregnare a unor suporturi inerte de natură organică sau anorganică cu grupări active de N, P, S sau –COOH.

### Obținerea materialelor, prin funcționalizare

Materialele studiate în vederea recuperării prin adsorbție a Au(III) și Pd(II) au fost obținute prin funcționalizarea prin impregnare, utilizând metoda SIR (Solvent impregnated resin) [292], dar și prin ultrasonare [293]. Metoda de obținere a noilor materialelor a fost selectată funcție de capacitatea de adsorbție, selectivitate, rezistența fizico-chimică în mediul apos, eficiența economică și posibilitatea de regenerare.

S-au sintetizat **80 materiale**, astfel:

- ca suport s-au utilizat: două rășini comerciale de tipul Amberlite XAD4 (matrice de stiren-divinilbenzen) și Amberlite XAD7 (matrice acrilică), un suport anorganic- silicat de magneziu, MgSiO<sub>3</sub> (Florisil) și un biopolimer – celuloza (C);
- ca extractanți s-au utilizat aminoacizii: acid L-glutamic (AcLG) și L-cisteina (LCys);
- s-a variat raportul masic suport : extractant și anume 1 g suport : (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 și 0,30) g extractant.
- materialele sintetizate s-au uscat la 323 K timp de 24 h.

S-au obținut următoarele:

Tabel 5.1

| Nr. crt. | Raport masic suport : AcLG | Capacitatea de adsorbție , q [mg/g] |        |                |        |                    |        |          |        |
|----------|----------------------------|-------------------------------------|--------|----------------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|          |                            | Suportul                            |        |                |        |                    |        |          |        |
|          |                            | Amberlite XAD4                      |        | Amberlite XAD7 |        | MgSiO <sub>3</sub> |        | Celuloză |        |
|          |                            | Au(III)                             | Pd(II) | Au(III)        | Pd(II) | Au(III)            | Pd(II) | Au(III)  | Pd(II) |
| 1.       | 1:0,05                     | 1,93                                | 0,98   | 2,49           | 0,21   | 0,83               | 0,27   | 0,94     | 0,23   |
| 2.       | 1:0,10                     | 2,35                                | 1,02   | 2,50           | 0,22   | 0,83               | 0,31   | 1,06     | 0,45   |
| 3.       | 1:0,15                     | 2,36                                | 1,03   | 2,50           | 0,23   | 0,85               | 0,32   | 1,07     | 0,45   |
| 4.       | 1:0,20                     | 2,38                                | 1,23   | 2,50           | 0,24   | 0,87               | 0,33   | 1,07     | 0,47   |
| 5.       | 1:0,30                     | 2,39                                | 1,24   | 2,52           | 0,24   | 0,68               | 0,34   | 0,87     | 0,47   |

Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizare prin metoda **SIR** (Tabel 5.1, Tabel 5.2)

Tabel 5.2

| Nr. crt. | Raport masic suport : LCys | Capacitatea de adsorbție , q [mg/g] |        |                |        |                    |        |          |        |
|----------|----------------------------|-------------------------------------|--------|----------------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|          |                            | Suportul                            |        |                |        |                    |        |          |        |
|          |                            | Amberlite XAD4                      |        | Amberlite XAD7 |        | MgSiO <sub>3</sub> |        | Celuloză |        |
|          |                            | Au(III)                             | Pd(II) | Au(III)        | Pd(II) | Au(III)            | Pd(II) | Au(III)  | Pd(II) |
| 1.       | 1:0,05                     | 1,97                                | 1,23   | 1,30           | 0,35   | 1,64               | 2,27   | 1,44     | 0,05   |
| 2.       | 1:0,10                     | 2,08                                | 1,22   | 1,37           | 0,49   | 1,72               | 2,33   | 1,43     | 1,50   |
| 3.       | 1:0,15                     | 2,08                                | 1,23   | 1,37           | 0,52   | 1,72               | 2,34   | 1,45     | 1,50   |
| 4.       | 1:0,20                     | 2,08                                | 1,22   | 1,38           | 0,52   | 1,71               | 2,34   | 1,46     | 1,51   |
| 5.       | 1:0,30                     | 2,08                                | 1,22   | 1,38           | 0,52   | 1,71               | 2,34   | 1,46     | 1,51   |

Tabel 5.3

| Nr. crt. | Raport masic suport : AcLG | Capacitatea de adsorbție , q [mg/g] |        |                |        |                    |        |          |        |
|----------|----------------------------|-------------------------------------|--------|----------------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|          |                            | Suportul                            |        |                |        |                    |        |          |        |
|          |                            | Amberlite XAD4                      |        | Amberlite XAD7 |        | MgSiO <sub>3</sub> |        | Celuloză |        |
|          |                            | Au(III)                             | Pd(II) | Au(III)        | Pd(II) | Au(III)            | Pd(II) | Au(III)  | Pd(II) |
| 1.       | 1:0,05                     | 1,96                                | 1,04   | 2,51           | 0,25   | 0,99               | 0,30   | 1,75     | 0,95   |
| 2.       | 1:0,10                     | 1,99                                | 1,20   | 2,53           | 0,32   | 1,23               | 0,32   | 1,88     | 0,98   |
| 3.       | 1:0,15                     | 2,01                                | 1,21   | 2,54           | 0,33   | 1,24               | 0,33   | 2,30     | 0,98   |
| 4.       | 1:0,20                     | 2,01                                | 1,22   | 2,54           | 0,33   | 1,25               | 0,33   | 2,34     | 0,97   |
| 5.       | 1:0,30                     | 2,01                                | 1,22   | 2,54           | 0,33   | 1,25               | 0,33   | 2,48     | 0,76   |

Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizarea prin **ultrasonare** (Tabel 5.3, Tabel 5.4)

Tabel 5.4

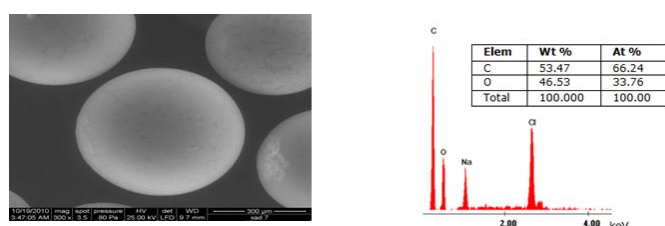
| Nr. crt. | Raport masic suport : LCys | Capacitatea de adsorbție , q [mg/g] |        |                |        |                    |        |          |        |
|----------|----------------------------|-------------------------------------|--------|----------------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|          |                            | Suportul                            |        |                |        |                    |        |          |        |
|          |                            | Amberlite XAD4                      |        | Amberlite XAD7 |        | MgSiO <sub>3</sub> |        | Celuloză |        |
|          |                            | Au(III)                             | Pd(II) | Au(III)        | Pd(II) | Au(III)            | Pd(II) | Au(III)  | Pd(II) |
| 1.       | 1:0,05                     | 1,99                                | 1,81   | 2,15           | 1,00   | 1,65               | 2,33   | 2,13     | 1,00   |
| 2.       | 1:0,10                     | 2,18                                | 1,85   | 2,32           | 1,16   | 1,72               | 2,38   | 2,28     | 1,58   |
| 3.       | 1:0,15                     | 2,18                                | 1,86   | 2,31           | 1,16   | 1,72               | 2,38   | 2,34     | 1,58   |
| 4.       | 1:0,20                     | 2,18                                | 1,86   | 2,33           | 1,16   | 1,72               | 2,38   | 2,33     | 1,58   |
| 5.       | 1:0,30                     | 2,03                                | 1,86   | 2,00           | 1,06   | 1,72               | 2,38   | 2,33     | 1,58   |

Astfel, raportul masic suport : extractant optim pentru a obține cea mai mare capacitate de adsorbție a fost raportul suport : extractant = 1 : 0,1 g/g. Ultrasonarea este un procedeu mai rapid (timpul de funcționalizare prin impregnare este de 10 min) față de metoda SIR (timpul de funcționalizare prin impregnare este de 24h) așa încât sintezele ulterioare s-au realizat prin funcționalizarea prin ultrasonare.

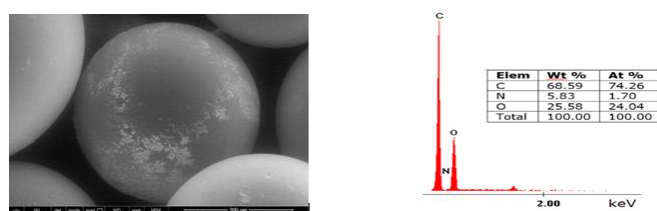
## Caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute prin funcționalizare prin impregnare

Materialele obținute prin funcționalizare, selectate pentru studiile ulterioare, au fost caracterizate prin diferite metode fizico-chimice, și anume: (i) microscopie electronică de baleiaj, SEM, (ii) spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX, (iii) spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR și (iv) microscopie de forță atomică, AFM. S-a determinat suprafața specifică și volumul porilor prin metoda BET (Brunauer-Emmet-Teller). Totodată s-a stabilit punctul de sarcină nulă,  $pH_{pzc}$  [297].

Analiza morfologică și structurală prin microscopie electronică de baleiaj, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX:

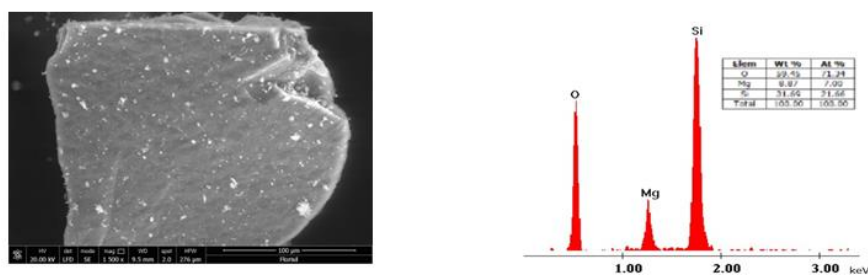


(a) Imaginea SEM și spectrul EDX pentru suportul solid Amberlite XAD7

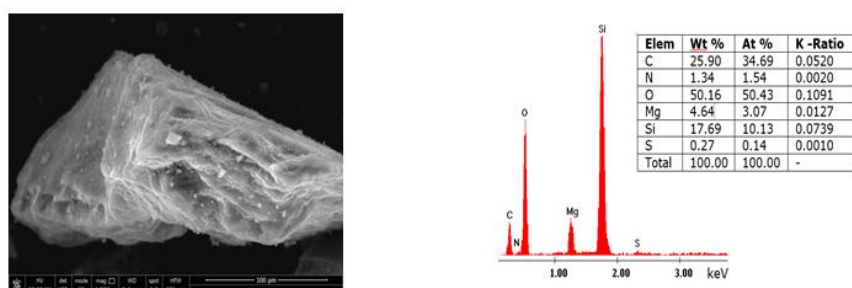


(b) Imaginea SEM și spectrul EDX pentru materialul XAD7-AcLG

Figura 5.2. Microscopie electronică de baleiaj, SEM [337] și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX pentru suportul solid XAD7 (a) și pentru materialul XAD7-AcLG (b) [297]



(a) Imaginea SEM și spectrul EDX pentru suportul solid  $MgSiO_3$



(b) Imaginea SEM și spectrul EDX pentru materialul  $MgSiO_3$ -LCys

Figura 5.3. Microscopie electronică de baleiaj, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX pentru suportul  $MgSiO_3$  (a) și pentru materialul  $MgSiO_3$ -LCys (b) [303]

După funcționalizarea prin impregnare s-a observat faptul că pe suprafața particulelor de rășină de tip Amberlite XAD7 apar modificări morfologice specifice prezenței acidului L-glutamic, iar din analiza semicantitativă (EDX) a materialului XAD7-AcLG se observă prezența unei cantități de azot (5,83%) specifică grupării  $-NH_2$ , ceea ce confirmă funcționalizarea suportului polimeric cu acidul L-glutamic (Figura 5.3. a) [297].

În cazul materialului  $MgSiO_3$ -LCys, imaginea SEM prezintă mici modificări morfologice după funcționalizare (Figura 5.3.b), modificări care pot fi puse pe seama prezenței aminoacidului L-cisteină.

Totodată spectrele EDX confirmă prezența pick-urilor specifice extractantului: S, N, C din grupările funcționale  $-SH$ ,  $-NH_2$  și  $-COOH$  și specifice suportului utilizat: Si, O și Mg ( $MgSiO_3$ ) [303].

Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR:

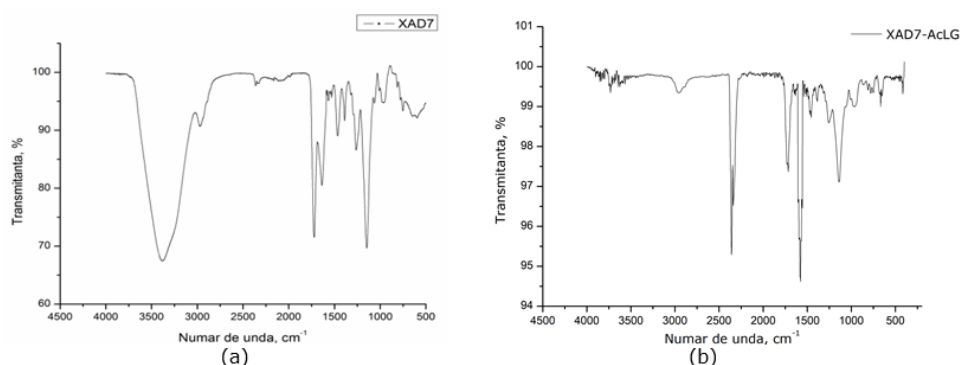


Figura 5.4. Spectrul FT-IR înregistrat pentru suportul XAD7 (a) și pentru materialul XAD7-AcLG (b) [297]

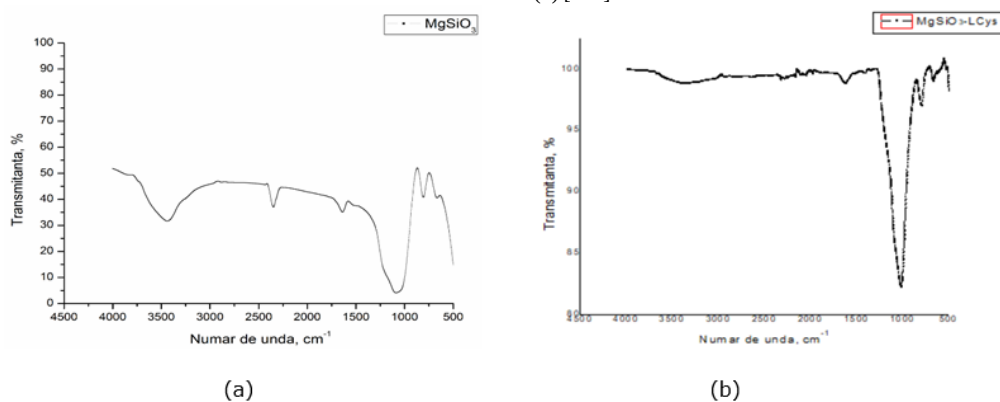


Figura 5.5. Spectru FT-IR înregistrat pentru suportul  $MgSiO_3$  (a) și materialul  $MgSiO_3$ -LCys (b) [303]

Din spectrul FT-IR înregistrat pentru materialul suport de tip Amberlite-XAD7 reprezentat în Figura 5.4.a), se poate observa faptul că în jurul numărului de undă de  $3440\text{cm}^{-1}$  apare o bandă de absorbție specifică vibrației de întindere a grupării  $-OH$ , apoi la numerele de undă  $2969\text{cm}^{-1}$ ,  $2890\text{cm}^{-1}$ ,  $1469\text{cm}^{-1}$  și  $1389\text{cm}^{-1}$  apar vibrații specifice grupării  $-CH$  alifatic, iar la numerele de undă  $1732\text{cm}^{-1}$ ,  $1263\text{cm}^{-1}$  cu umeri la  $1294\text{cm}^{-1}$  și  $1317\text{cm}^{-1}$  și la  $1151\text{cm}^{-1}$  apar vibrații specifice legăturii  $=CO$ , toate aceste vibrații fiind specifice rășinii Amberlite XAD7 [297, 304, 305]. Din spectrul FT-IR reprezentat în Figura 5.4.b), înregistrat pentru materialul XAD7-AcLG la numărul de undă  $3540\text{cm}^{-1}$  se observă vibrații specifice grupării  $-NH$ . În jurul numărului de undă  $3000\text{cm}^{-1}$  apar vibrații specifice grupării  $-OH$ , iar în intervalul  $1641\text{-}1353\text{cm}^{-1}$  apar vibrații specifice legăturii  $=CO$  din gruparea  $-COOH$  sau vibrații asimetrice ale grupării  $=CO$  din  $-COOH$ , specifice aminoacidului L-glutamic [209, 297].

Din spectrul FT-IR reprezentat în Figura 5.5.a) pentru  $MgSiO_3$  se poate observa faptul că în jurul numărului de undă  $1032\text{cm}^{-1}$  apare o bandă de absorbție specifică vibrației de

întindere a grupării O-Si-O [307]. Din spectrul FT-IR reprezentat în Figura 5.5.b) pentru materialul MgSiO<sub>3</sub>-LCys se poate observa faptul că în jurul numărului de undă 1395 cm<sup>-1</sup> apar vibrații specifice legăturii C=O din gruparea -COOH, la numărul de undă 1380 cm<sup>-1</sup> apar vibrații specifice grupării C-H alifatic, la numărul de undă 2550 cm<sup>-1</sup> apar vibrații specifice grupării S-H, iar la numărul de undă 1600 cm<sup>-1</sup> se observă vibrații specifice grupării N-H care pun în evidență funcționalizarea suportului MgSiO<sub>3</sub> cu grupările specifice L-cisteinei.

Datele experimentale privind suprafeța specifică și volumul porilor sunt prezentate în Tabelul 5.5.

Tabel 5.5. Aria suprafeței și volumul total al porilor pentru XAD7, XAD7-AcLG, MgSiO<sub>3</sub> și MgSiO<sub>3</sub>-LCys

| Materialul               | Suprafața, [m <sup>2</sup> /g] | Volumul total al porilor, [cm <sup>3</sup> /g] |
|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|
| XAD7                     | 300,00                         | 0,44                                           |
| XAD7-AcLG                | 275,00                         | 0,48                                           |
| MgSiO <sub>3</sub>       | 289,00                         | 0,33                                           |
| MgSiO <sub>3</sub> -LCys | 166,00                         | 0,43                                           |

Volumul total al porilor pentru materialele XAD7-AcLG și MgSiO<sub>3</sub>-LCys crește în urma funcționalizării suporturilor, ceea ce confirmă faptul că extractanții pătrund în interiorul porilor suporturilor.

Microscopia de forță atomică, AFM:

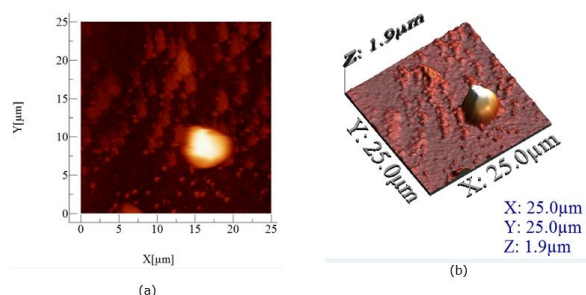


Figura 5.8. Imagini 2D (a) și 3D (b) pentru materialul XAD7-AcLG pe o suprafață de (25 μm x 25 μm); Z = 1,9 μm în reprezentarea 3D [310]

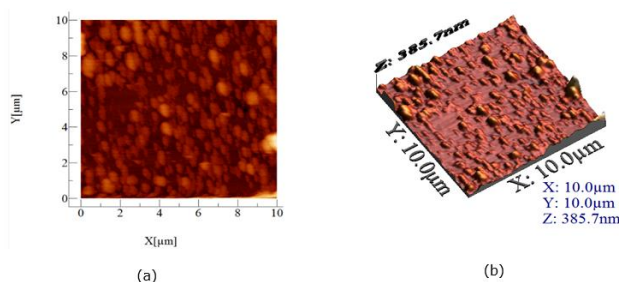


Figura 5.11. Imagini 2D (a) și 3D (b) pentru materialul MgSiO<sub>3</sub>-LCys pe o suprafață de (10 μm x 10 μm); Z = 0,3857 μm în reprezentarea 3D

AFM este una dintre cele mai utilizate tehnici a microscopiei cu sondă de scanare, (SPM- Scanning Probe Microscopy) și s-a utilizat pentru analiza topografică a suprafețelor materialelor obținute prin funcționalizare XAD7-AcLG și MgSiO<sub>3</sub>-LCys, evidențiindu-se în acest fel modificările morfologice datorate funcționalizării chimice ale acestor materiale noi.



Determinarea potențialului de sarcină nulă,  $pH_{pzc}$ :

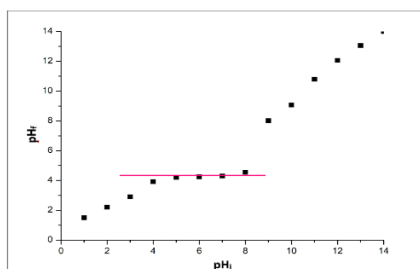


Fig.5.20

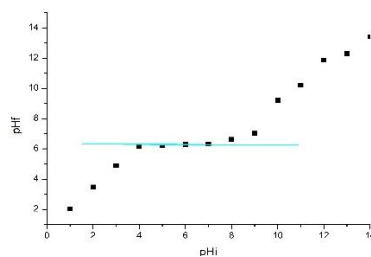


Fig. 5.21

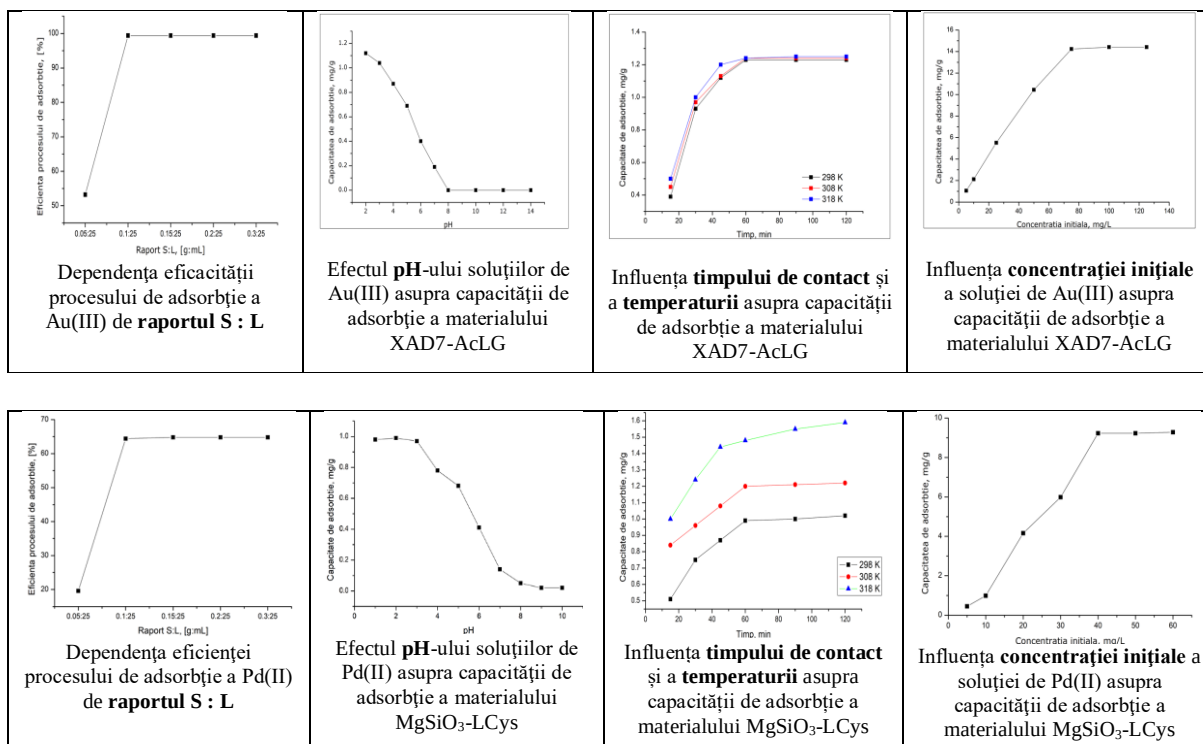
Dependenta  $pH_{final}$  de  $pH_{initial}$  pentru materialul XAD7-AcLG (Figura 5.20) și pentru materialul  $MgSiO_3$ -LCys (Figura 5.21)

Cunoașterea proprietăților acido-bazice ale materialelor adsorbante XAD7-AcLG și  $MgSiO_3$ -LCys generează informații privind utilizarea acestora. Pe baza determinării  $pH_{pzc}$ -ului s-a stabilit faptul că materialul XAD7-AcLG are  $pH_{pzc} \sim 4$ , iar materialul  $MgSiO_3$ -LCys are  $pH_{pzc} \sim 6,2$ ; adsorbția cationilor este favorizată la valori ale  $pH > pH_{pzc}$  și adsorbția anionilor este favorizată la valori ale  $pH < pH_{pzc}$ .

## CAPITOLELE 6 - 7. APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A $Au(III)$ ȘI ALE MATERIALULUI $MgSiO_3$ -Cys PENTRU RECUPERAREA $Pd(II)$ , DIN SOLUȚII UZATE

### Recuperarea $Au(III)$ și $Pd(II)$ din soluții uzate prin adsorbție în regim static

În regim static, pentru a se stabili condițiile în care se pot recupera ionii de aur și paladiu din soluțiile uzate, prin adsorbție, s-a studiat rolul parametrilor specifici procesului, și anume: raportul S : L, pH-ul soluției care conține ionii metalici, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a soluțiilor care conțin  $Au(III)$  și  $Pd(II)$ .



S-au constatat următoarele:

- eficiența maximă a procesului de adsorbție a ionilor de Au și Pd este la raportul S: L = 0,1g: 25 mL;
- timpul de contact afectează procesul de adsorbție și a fost stabilit la a fi de 60 min;
- adsorbția ionilor de Au decurge cu o capacitate de adsorbție bună la pH < 4 și a ionilor de Pd, la pH < 3;
- capacitatea maximă de adsorbție a materialului XAD7-AcLG este de 14,23 mg Au(III)/g, pentru o concentrație inițială a Au(III) de ~75 mg Au(III)/L;
- și a materialului MgSiO<sub>3</sub>-LCys este de 9,23 mg Pd(II)/g pentru o concentrație inițială a Pd(II) de ~40 mg Pd(II)/L.

Pentru a descrie mecanismul de adsorbție a Au(III) și Pd(II) pe cele două materiale, XAD7-AcLG și respectiv MgSiO<sub>3</sub>-LCys, au fost efectuate studii cinetice, termodinamice și de echilibru. S-a urmărit influența timpului de contact, a temperaturii, a concentrației inițiale a ionilor metalici asupra capacității de adsorbție, valoarea energiei de activare și s-a stabilit modelul mecanismului care descrie cu cea mai bună acuratețe procesul de adsorbție studiat.

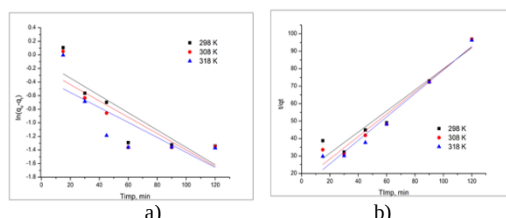


Figura 6.6. Modelul cinetic de **pseudo-ordin-unu** (a) și **pseudo-ordin-doi** (b) pentru procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG

| Temperatura [K] | Modelul cinetic pseudo-ordin-unu |                            |                   |        | Modelul cinetic pseudo-ordin-doi |                  |                   |        |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------|--------|----------------------------------|------------------|-------------------|--------|
|                 | $q_{exp}$ [mg/g]                 | $k_1$ [min <sup>-1</sup> ] | $q_{calc}$ [mg/g] | $R^2$  | $q_{exp}$ [mg/g]                 | $k_2$ [g/mg·min] | $q_{calc}$ [mg/g] | $R^2$  |
| 298             | 14,2300                          | 0,0047                     | 5,4500            | 0,7626 | 14,2300                          | 36,7400          | 11,8200           | 0,9309 |
| 308             | 14,2400                          | 0,0061                     | 5,2400            | 0,7125 | 14,2400                          | 41,9300          | 12,2500           | 0,9561 |
| 318             | 14,2500                          | 0,0069                     | 5,2500            | 0,6372 | 14,2500                          | 47,4600          | 12,2500           | 0,9680 |

Tabel 6.5. Datele cinetice obținute în procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG

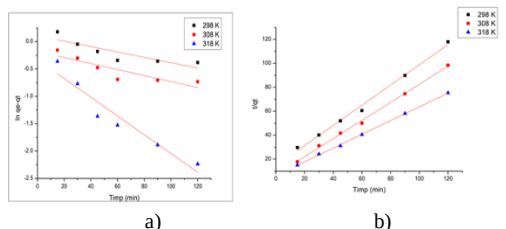


Fig. 7.6. Modelul cinetic de **pseudo-ordin-unu** (a) și **pseudo-ordin-doi** (b) pentru procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-LCys

| Temperatura (K) | Modelul cinetic pseudo-ordin-unu |                            |                   |        | Modelul cinetic pseudo-ordin-doi |                  |                   |        |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------|--------|----------------------------------|------------------|-------------------|--------|
|                 | $q_{exp}$ [mg/g]                 | $k_1$ [min <sup>-1</sup> ] | $q_{calc}$ [mg/g] | $R^2$  | $q_{exp}$ [mg/g]                 | $k_2$ [g/mg·min] | $q_{calc}$ [mg/g] | $R^2$  |
| 298             | 0,99                             | 0,0049                     | 1,18              | 0,7526 | 0,99                             | 0,0974           | 1,11              | 0,9941 |
| 308             | 1,21                             | 0,0055                     | 1,32              | 0,7198 | 1,21                             | 0,2515           | 1,19              | 0,9979 |
| 318             | 1,55                             | 0,0171                     | 1,74              | 0,9270 | 1,55                             | 0,4894           | 1,40              | 0,9994 |

Tabel 7.5. Datele cinetice obținute în procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-LCys

Din studiile cinetice s-a constatat faptul că modelul cinetic de pseudo-ordin-doi este cel care modelează cel mai bine datele experimentale; acest fapt reiese din valorile coeficientului de determinare  $R^2$ , care este apropiat de valoarea 1 atât în cazul reținerii Au(III), cât și în cazul reținerii Pd(II).

Pe baza datelor experimentale s-a calculat energia de activare, aceasta fiind de 10,07 KJ/mol pentru procesul de recuperare prin adsorbție a ionilor de Au pe materialul XAD7-AcLG și de 15,6 KJ/mol pentru procesul de recuperare prin adsorbție a ionilor de Pd pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-LCys. Aceste valori fiind mai mari de 8 kJ/mol, se consideră că procesul de adsorbție este de natură fizico-chimică.

| $\Delta H^0$ , [kJ/mol] | $\Delta S^0$ , [J/mol·K] | $\Delta G^0$ , [kJ/mol] |       |       | $R^2$  |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------|-------|--------|
| 15,43                   | 55,8                     | 298 K                   | 308 K | 318 K |        |
|                         |                          | -1,22                   | -1,77 | -2,33 | 0,9718 |

a) – Tabel 6.6

| $\Delta H^0$ , [kJ/mol] | $\Delta S^0$ , [J/mol·K] | $\Delta G^0$ , [kJ/mol] |       |        | $R^2$  |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------|--------|--------|
| 15,4                    | 81,06                    | 298 K                   | 308 K | 318 K  |        |
|                         |                          | -8,72                   | -9,53 | -10,34 | 0,9963 |

b) – Tabel 7.6

Parametrii termodinamici pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG (a – Tabel 6.6) și a Pd(II) pe MgSiO<sub>3</sub>-LCys (b – Tabel 7.6)

**Parametri termodinamici** au fost determinați din panta drepte și ordonata la origine a reprezentării liniare a  $\ln K_d = f(1/T)$ ; astfel, s-a stabilit faptul că procesele de recuperare a ionilor de aur și paladiu prin adsorbție, sunt:

- procesele endoterme -> deoarece valorile variației entalpiei libere  $\Delta H^\circ$  sunt pozitive;
- sunt procese spontane -> deoarece valorile variației energiei libere Gibbs  $\Delta G^\circ$ , calculată din datele experimentale, sunt negative și în valoare absolută cresc odată cu temperatura;
- sunt procese de natură fizico-chimică, având loc la interfața solid-lichid -> date fiind valorile pozitive ale variației entropiei libere  $\Delta S^\circ$ .

**Mecanismul procesului de adsorbție** a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG și a Pd(II) pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-LCys s-a stabilit utilizând modelele Langmuir, Freundlich și Sips. Parametrii specifici fiecărei izoterme utilizate pentru modelarea datelor experimentale sunt obținuți din panta drepte și ordonata la origine.

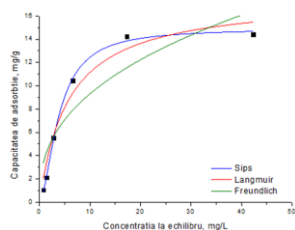


Fig. 6.9. Izoterme de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

| $q_{exp}$ [mg/g] |                                     | 14,2300 |
|------------------|-------------------------------------|---------|
| Izotermele       | Parametrii izotermelor de adsorbție |         |
| Langmuir         | $q_s$ [mg/g]                        | 17,6000 |
|                  | $K_L$ [L/mg]                        | 0,1700  |
|                  | $R^2$                               | 0,9557  |
| Freundlich       | $K_F$ [mg/g]                        | 3,7600  |
|                  | $1/n_F$                             | 0,3900  |
|                  | $R^2$                               | 0,8004  |
| Sips             | $q_s$ [mg/g]                        | 14,9000 |
|                  | $K_S$                               | 0,3200  |
|                  | $1/n_S$                             | 0,7100  |
| $R^2$            |                                     | 0,9972  |

Tabel 6.7. Parametrii izotermelor de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

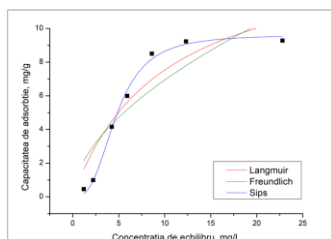


Fig. 7.9. Izoterme de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

| $q_{exp}$ (mg/g) |              | 9,23                 |
|------------------|--------------|----------------------|
| Izotermele       | Parametrii   |                      |
| Langmuir         | $q_s$ [mg/g] | 14,9500              |
|                  | $K_L$ [L/mg] | 0,1010               |
|                  | $R^2$        | 0,8688               |
| Freundlich       | $K_F$ [mg/g] | 1,9300               |
|                  | $1/n_F$      | 0,5500               |
|                  | $R^2$        | 0,7599               |
| Sips             | $q_s$ [mg/g] | 9,6700               |
|                  | $K_S$        | $7,03 \cdot 10^{-3}$ |
|                  | $1/n_S$      | 2,2000               |
| $R^2$            |              | 0,9902               |

Tabel 7.7. Parametrii izotermelor de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

S-a constatat faptul că izoterma Sips este cea care modelează cel mai bine datele experimentale obținute, deoarece coeficientul de determinare  $R^2$  este  $\sim 1$  atât pentru Au(III) cât și în cazul reținerii prin adsorbție a Pd(II).

## Recuperarea Au(III) și Pd(II) din soluții uzate prin adsorbție în regim dinamic

În regim dinamic, s-au efectuat studii privind recuperarea Au(III) și Pd(II) din soluțiile uzate prin procesul de adsorbție, în coloana de adsorbție cu pat fix, proces prezentat schematic în Figura 6.10.

Parametrii importanți pentru evaluarea eficienței materialului adsorbant utilizat în regim dinamic sunt: debitul efluentului în coloană, înălțimea stratului fix și timpul.

Pentru a determina mecanismul de adsorbție a Au(III) și Pd(II) și pentru a proiecta procesul de adsorbție în regim dinamic, este necesar să se cunoască evoluția concentrației reziduale a efluentului la un moment dat.

Performanțele procesului de adsorbție în coloana de adsorbție cu pat fix sunt puse în evidență prin studiul curbelor de străpungere, adică de evoluția concentrației reziduale a ionilor metalici raportată la concentrația inițială ale acestora ( $C_{rez}/C_0$ ) funcție de volumul de efluent trecut prin coloană, pentru cantități distincte de material adsorbant.

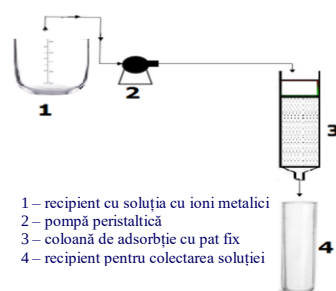


Fig. 6.10 Schema procesului de adsorbție în regim dinamic, în coloană cu pat fix

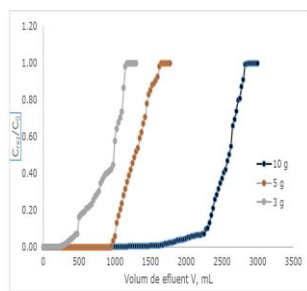


Fig. 6.11. Reprezentarea grafică a curbelor de străpungere pentru adsorbția Au(III) pe XAD7-AcLG funcție de volumul de efluent

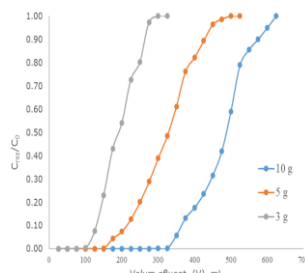


Fig. 7.10. Reprezentarea grafică a curbelor de străpungere pentru adsorbția Pd(II) pe MgSiO<sub>3</sub>-LCys funcție de volumul de efluent

Datele experimentale obținute urmăresc corelarea volumului de efluent trecut peste cantități, respectiv, înălțimi diferite de materiale adsorbante, cu timpul necesar pentru a străpunge coloanele de adsorbție. Acestea date au fost modelate cu trei modele matematice, și anume, modelul Bohart-Adams, modelul Yoon-Nelson și modelul Thomas.

| Masa de material, $M_{\text{material}}$ [g] | Modelul              |                     |                      | Concentrația de saturație, $N_s$ [mg/L] | Timpul teoretic, $\tau$ , [min] | Capacitatea de adsorbție teoretică, $q_n$ , [mg/g] |
|---------------------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                             | $K_{s-A}$ [L/mg-min] | $K_{i-A}$ [1/min]   | $K_{Th}$ [L/mg-min]  |                                         |                                 |                                                    |
| 10                                          | $8,6 \cdot 10^{-4}$  | $6,3 \cdot 10^{-2}$ | $1,02 \cdot 10^{-3}$ | 1099,6                                  | 320,23                          | 13,37                                              |
| 5                                           | $7,5 \cdot 10^{-4}$  | $5,7 \cdot 10^{-2}$ | $1,05 \cdot 10^{-3}$ | 1141,9                                  | 159,20                          | 13,37                                              |
| 3                                           | $7,4 \cdot 10^{-4}$  | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | $1,56 \cdot 10^{-3}$ | 1146,2                                  | 97,09                           | 13,52                                              |
| Coeficientul de determinare, $R^2$          |                      |                     |                      | Timpul experimental, [min]              |                                 | Capacitatea de adsorbție experimentală, [mg/g]     |
| 10                                          | 0,9644               | 0,9806              | 0,9836               | 281,25                                  |                                 | 12,53                                              |
| 5                                           | 0,9747               | 0,9854              | 0,9869               | 118,75                                  |                                 | 11,35                                              |
| 3                                           | 0,9803               | 0,9883              | 0,9947               | 87,50                                   |                                 | 11,07                                              |

Tabel 6.9. Parametrii procesului de recuperare prin adsorbție a Au(III) în regim dinamic în coloană de adsorbție cu pat fix

| Masa de material, $M_{\text{material}}$ [g] | Modelul              |                   |                      | Concentrația de saturație, $N_s$ [mg/L] | Timpul teoretic, $\tau$ , [min] | Capacitatea de adsorbție teoretică, $q_n$ , [mg/g] |
|---------------------------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                             | $K_{s-A}$ [L/mg-min] | $K_{i-A}$ [1/min] | $K_{Th}$ [L/mg-min]  |                                         |                                 |                                                    |
| 10                                          | $3,45 \cdot 10^{-3}$ | 0,2137            | $2,50 \cdot 10^{-3}$ | 1688,8                                  | 24,40                           | 3,33                                               |
| 5                                           | $1,89 \cdot 10^{-3}$ | 0,1376            | $2,29 \cdot 10^{-3}$ | 1960,8                                  | 46,05                           | 3,88                                               |
| 3                                           | $1,90 \cdot 10^{-3}$ | 0,1469            | $2,99 \cdot 10^{-3}$ | 1407,7                                  | 68,30                           | 2,85                                               |
| Coeficientul de determinare, $R^2$          |                      |                   |                      | Timpul experimental, [min]              |                                 | Capacitatea de adsorbție experimentală, [mg/g]     |
| 10                                          | 0,9717               | 0,9722            | 0,9704               | 89,285                                  |                                 | 1,97                                               |
| 5                                           | 0,9777               | 0,9941            | 0,9961               | 78,571                                  |                                 | 0,86                                               |
| 3                                           | 0,9755               | 0,9727            | 0,9911               | 57,142                                  |                                 | 0,19                                               |

Tabel 7.9. Parametrii procesului de recuperare prin adsorbție a Pd(II) în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix

Din centralizarea datelor privind parametrii proceselor de recuperare a Au(III) și Pd(II) în regim dinamic în colane de adsorbție cu pat fix, se observă faptul că toate cele trei modele aplicate au descris satisfăcător adsorbția Au(III) pe materialul XAD7-AcLG și respectiv, a Pd(II) pe MgSiO<sub>3</sub>-LCys, funcție de variația cantității de material adsorbant, respectiv, de variația înălțimii stratului adsorbant.

Pentru toate modelele matematice utilizate, coeficientul de determinare  $R^2$  are valori apropiate de valoarea 1, ceea ce demonstrează validitatea datelor obținute în urma modelării matematice.

Pentru recuperarea Au(III) și Pd(II), în cazul modelului Thomas, din rezultatele obținute, se poate constata faptul că odată cu creșterea înălțimii stratului de material în coloana de adsorbție, constanta Thomas  $k_{Th}$  scade. Motivul asociat acestei scăderi este reprezentat de forța motrice necesară procesului de adsorbție, dată de diferența dintre concentrația metalului adsorbit pe material și concentrația ionilor metalici din soluție. De asemenea, se observă faptul că scade și coeficientul de determinare  $R^2$ . Capacitatea de adsorbție a materialelor adsorbante stabilită din model, este aproximativ aceeași cu valoarea capacității de adsorbție stabilită experimental, atât pentru ionii de aur adsorbiți cât și pentru ionii de paladiu. Prin urmare, se poate presupune astfel că, acest model descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție a Au(III) și Pd(II) în regim dinamic, pe coloana de adsorbție cu pat fix.

Rentabilitatea, fezabilitatea și sustenabilitatea unui proces de adsorbție sunt influențate de posibilitățile de regenerare ale materialului adsorbant. Studiile de desorbție dovedesc aplicabilitatea practică a procesului de adsorbție în ceea ce privește re folosirea stratului fix de material adsorbant în coloană, după epuizare. În studiul privind procesul de desorbție a Au(III) de pe materialul XAD7-AcLG și a Pd(II) de pe MgSiO<sub>3</sub>-LCys, s-a utilizat ca agent de desorbție HNO<sub>3</sub> 5%, pentru materialul XAD7-AcLG în 5 cicluri de adsorbție-desorbție (cu un grad de

desorbție cuprins între 83% - 34%) și pentru material Florisil-LCys în 3 cicluri de adsorbție-desorbție (cu un grad de desorbție cuprins între 52,5% - 12,9%).

Materialele XAD7-AcLG și  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$  epuizate în urma recuperării  $\text{Au(III)}$  și  $\text{Pd(II)}$  au fost calcinate pentru a se obține aur, respectiv paladiu metallic. Calcinarea s-a realizat la o temperatură de 600 K, timp de 240 min, cu o rată de încălzire a cuptorului de 5 K/min. Pentru a pune în evidență obținerea aurului metallic și a paladiului metallic, probele obținute după calcinare au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj și spectroscopie de raze X prin dispersie de energie.

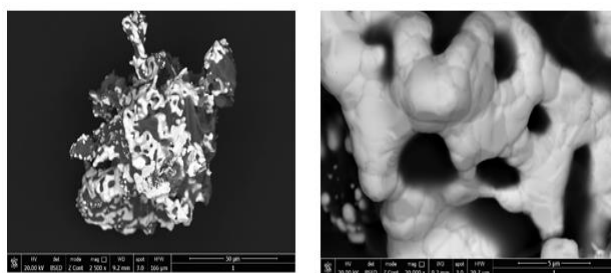


Figura 6.19. Imagini SEM obținute în urma calcinării materialului XAD7-AcLG epuizat, în vederea recuperării Au [297]

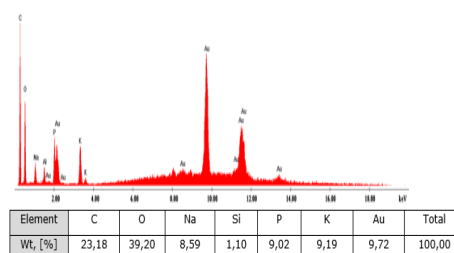


Figura 6.20. EDX obținut în urma calcinării materialului XAD7-AcLG epuizat, în vederea recuperării aurului metallic [297]

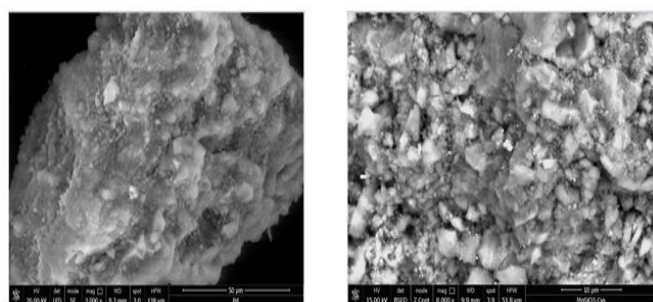


Figura 7.16. Imagini SEM obținute în urma calcinării materialului  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$  epuizat, în vederea recuperării paladiului

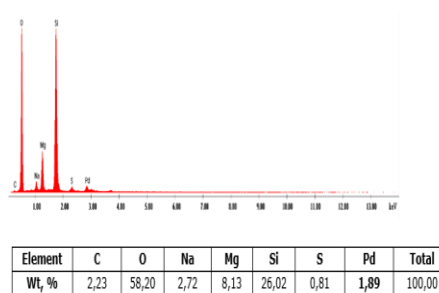


Figura 7.17. EDX obținut în urma calcinării materialului  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$  epuizat, în vederea recuperării paladiului

Un proces de recuperare a aurului metallic, provenit din soluțiile uzate, prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG, urmat de calcinarea acestuia după epuizare, este prezentat schematic în Figura 6.21. Aurul metallic obținut poate fi reintrodus ulterior în procese tehnologice specifice.

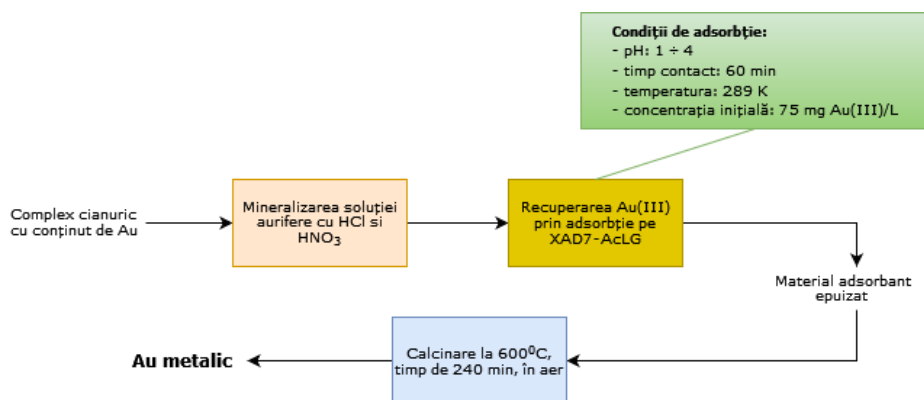


Figura 6.21. Proces de recuperare a aurului metallic din soluțiile uzate [297]

Un proces de recuperare prin adsorbție a paladiului metallic de pe materialul  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$  urmat de calcinarea acestuia după epuizare, este prezentat schematic în Figura 7.18. Paladiul metallic în amestec cu silicatul de magneziu pot fi reintroduși în procese tehnologice specifice.

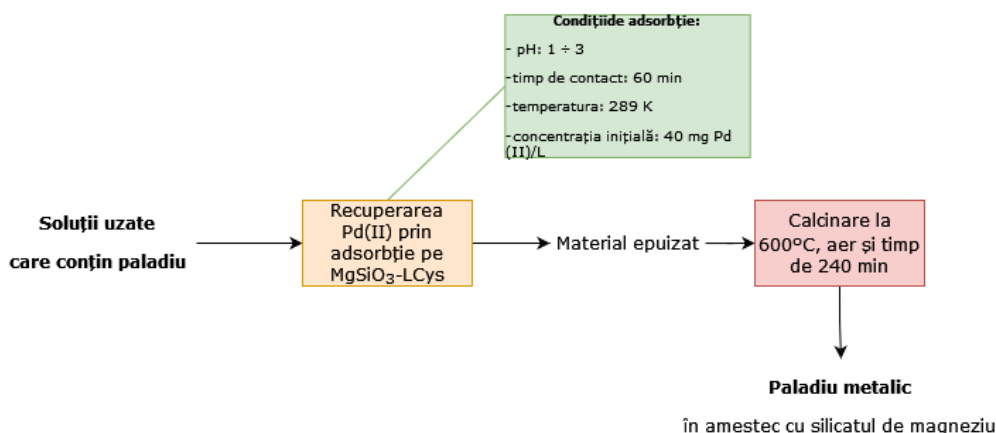


Figura 7.18. Proces de recuperare al paladiului metallic din soluțiile uzate

## CAPITOLUL 8. OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBȚIE A $\text{Au(III)}$ ȘI $\text{Pd(II)}$ PRIN DESIGN FACTORIAL

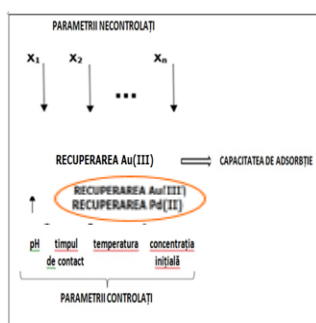
În cadrul unui experiment factorial, se urmărește identificarea factorilor care conduc la obținerea unei capacități de adsorbție cât mai bune; datele experimentale au fost centralizate sub formă de matrici și prelucrate în vederea caracterizării procesului.

Optimizarea procesului de adsorbție determină intervalul de setare al factorilor de intrare influențabili care oferă cel mai bun răspuns procesului. S-au utilizat și experimente neliniare (response surface design, RSD), urmărindu-se ca răspunsul procesului să vizeze variabila de ieșire, identificându-se intervalul valorilor factorilor de intrare cu care se poate obține o valoare maximă a acesteia.

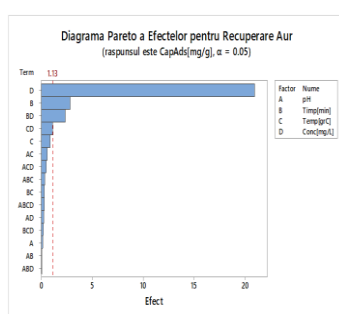
Funcțiile obiectiv (variabile dependente) definesc și evaluează cantitativ comportamentul și tendințele de evoluție ale sistemului supus cercetării, în condiții normale.

S-au urmărit efectele și interacțiunile proceselor prin optimizarea diferiților parametri: pH-ul, temperatura, timpul de contact, concentrația inițială. Aceștia au fost urmăriți în scopul obținerii unei capacități maxime de adsorbție a materialului XAD7-AcLG.

O prezentare schematică a modelului de adsorbție studiat este reprezentată mai jos:

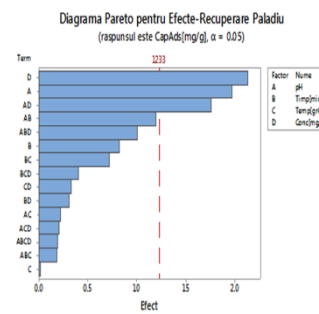


Modelul procesului de adsorbție a  $\text{Au(III)}$  și  $\text{Pd(II)}$



a)

Diagrama Pareto - efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-AcLG (a) și  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$  (b)



b)



**Experimentul factorial** a constat într-o serie de încercări (teste) complete în care s-au efectuat toate combinațiile posibile ale nivelurilor de setare a factorilor de control urmăriți, în cazul de față, a parametrilor care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție, și anume: pH-ul, temperatura, timpul de contact și concentrația inițială. Aceștia au fost urmăriți în scopul obținerii unei capacități maxime de adsorbție a materialelor adsorbante noi, XAD7-AcLG și  $\text{MgSiO}_3\text{-Lcys}$ .

Experimentele având ca și obiectiv optimizarea procesului de adsorbție, s-au realizat în două etape, și anume:

- **în prima etapă** s-a urmărit determinarea variabilelor care au o semnificație importantă asupra procesului de adsorbție și determinarea factorilor controlabili pentru a obține un maxim al capacității de adsorbție; s-au efectuat cate 16 rulări în cazul reținerii ionilor de Au în cazul reținerii ionilor de Pd. S-a constat faptul că asupra procesului de adsorbție studiat, de fapt asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG au efect semnificativ (i) timpul contact și (ii) concentrația inițială a soluției care conține **Au(III)**; în cazul materialului  $\text{MgSiO}_3\text{-Lcys}$ , asupra procesului de adsorbție, s-a constat faptul că au efect semnificativ trei factori, și anume: pH-ul, timpul contact și concentrația inițială a soluției care conține **Pd(II)**;

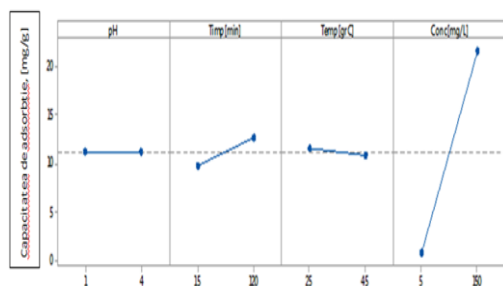


Fig. 8.3. Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG

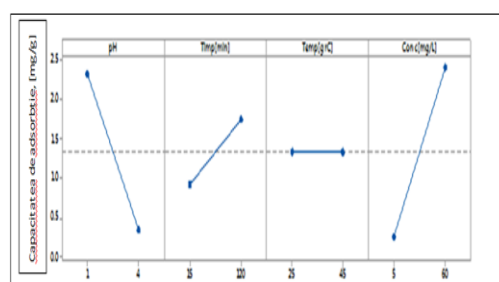


Figura 8.18. Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$

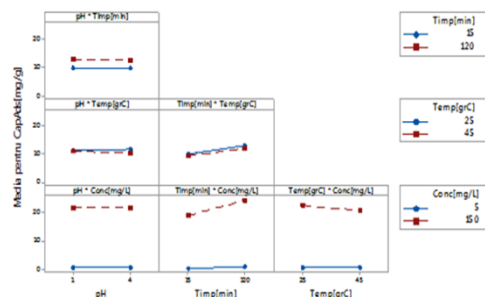


Figura 8.4. Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului de adsorbție (capacitatea de ionilor de Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310])

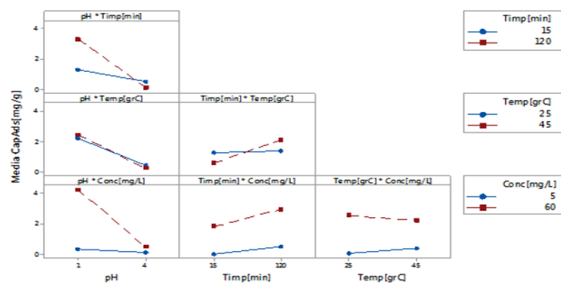


Figura 8.18. Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) adsorbție) a a ionilor de Pd(II) pe materialul  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$

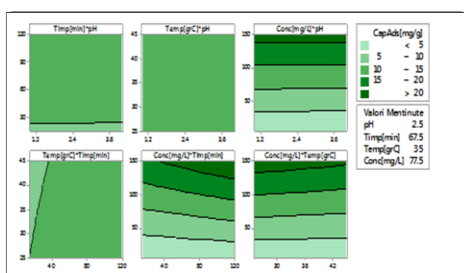


Figura 8.5. Curbele de contur 2D pentru pH, timp de contact, temperatura și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție, pentru materialul XAD7-AcLG [310])

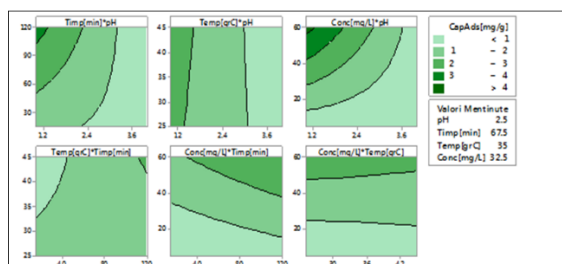


Figura 8.19. Curbele de contur 2D pentru pH, timp de contact, temperatura și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$

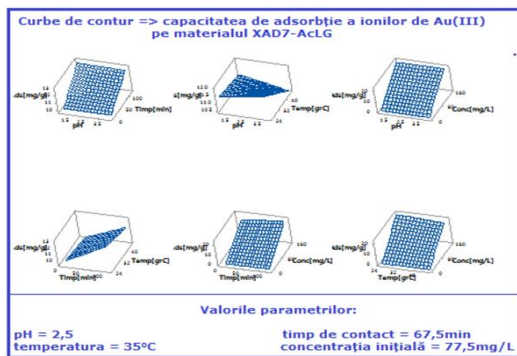


Figura 8.6. Curbele de contur 3D pentru pH, timp de contact, temperatură și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul XAD7-AcLG [310]

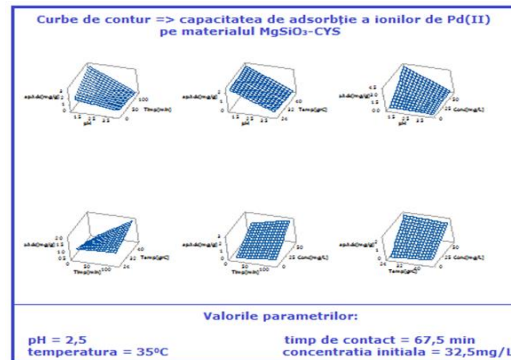


Figura 8.20. Curbele de contur 3D pentru pH, timp de contact, temperatură și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul MgSiO<sub>3</sub>-LCys

- **în etapa a 2-a** s-au proiectat modelele suprafeței de răspuns (RSD). S-au efectuat de 12 rulări în cazul reținerii Au(III) și 19 rulări în cazul reținerii Pd(II).

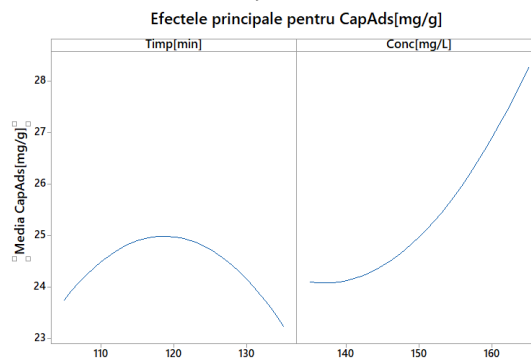


Figura 8.10. Efectele principale ale factorilor controlați (timpul de contact și concentrația inițială) asupra capacității de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

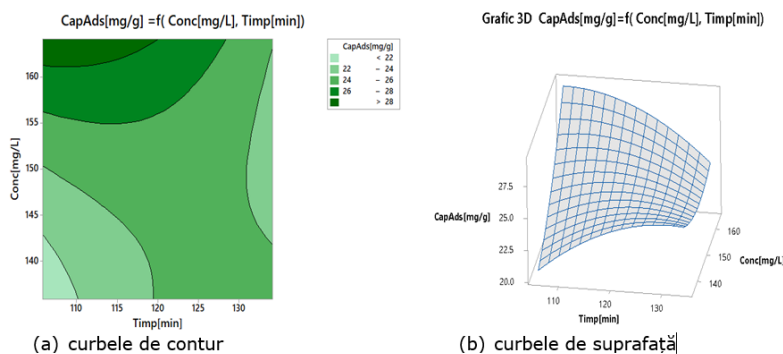


Figura 8.12. Curbele de contur (a) și curbele de suprafață (b) pentru timpul de contact și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]

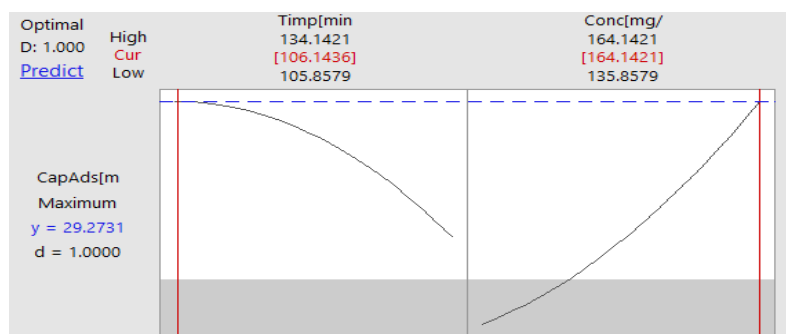




Figura 8.13. Etapa a II-a, optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]

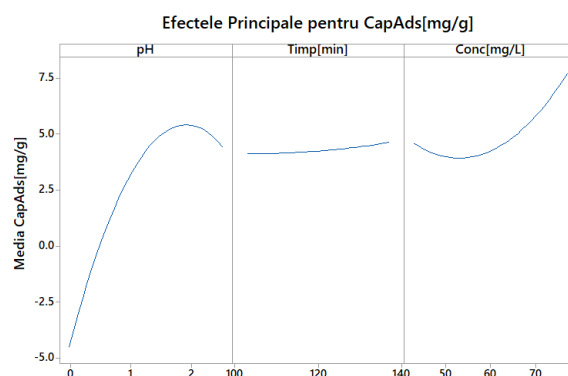


Figura 8.24. Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a materialului  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$

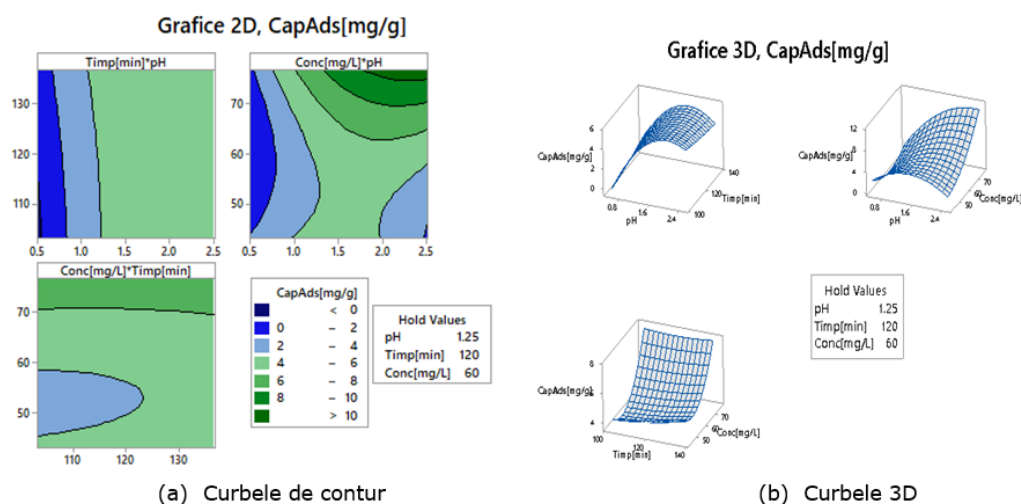
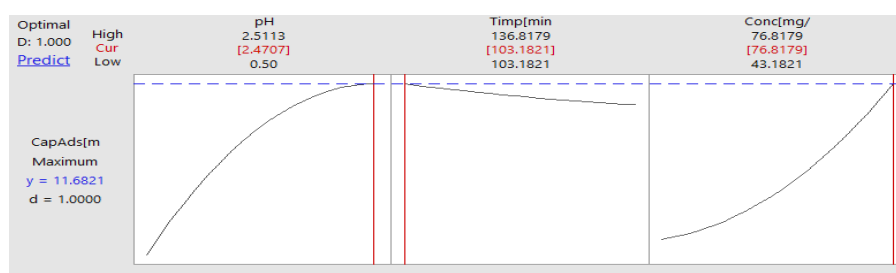


Figura 8.26. Curbele de contur (a) și curbele 3D (b) pentru pH, timpul de contact și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a materialului  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$



8.27. Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul  $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$

## CAPITOLUL 9. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

În **prima parte a tezei de doctorat** este prezentat studiul de literatură care face referire la identificarea stadiului actual al cercetării în tematica propusă.

În **partea a II-a a tezei de doctorat** sunt prezentate contribuțiile originale.

Cercetările reflectate în această teză de doctorat au avut ca **obiectiv principal** obținerea unor materiale noi cu proprietăți proiectate pentru recuperarea Au(III) și Pd(II), având în vedere

faptul că aceste metale sunt cunoscute pentru aplicațiile lor multiple și pentru valoarea lor.

În studiile întreprinse s-au obținut **80 materiale** prin funcționalizare prin impregnare, prin metoda SIR (Solvent Impregnated Solvent) și prin ultrasonare. Ca suport s-au utilizat două rășini comerciale de tipul Amberlite XAD4 (matrice de stiren-divinil-benzen) și Amberlite XAD7 (matrice acrilică), un suport anorganic - silicatul de magneziu,  $\text{MgSiO}_3$  și un biopolimer – celuloza, iar ca și extractanți s-au utilizat aminoacizii: acid L-glutamic (AcLG) și L-cisteina (LCys). S-a variat raportul suport : extractant, iar pentru a stabili raportul optim s-au efectuat studii de adsorbție a Au(III) și Pd(II). S-a urmărit stabilirea celei mai eficiente metode de funcționalizare prin impregnare și stabilirea materialelor cu afinitatea cea mai bună pentru Au(III), respectiv pentru Pd(II).

Astfel, **raportul optim suport : extractant** pentru a se obține cea mai bună capacitate de adsorbție a fost de **1 g suport : 0,1 g extractant**. Atât prin funcționalizarea prin impregnare prin metoda SIR, cât și prin funcționalizarea prin **ultrasonare**, comportarea materialelor în timpul adsorbției a fost asemănătoare, însă ultrasonarea este un procedeu mai rapid (10 min) spre deosebire de metoda SIR (24 h), sintezele ulterioare s-au realizat prin ultrasonare. S-a constatat faptul că Au(III) prezintă afinitate mai bună pentru materialul XAD7-AcLG și Pd(II) prezintă afinitate mai bună pentru materialul  $\text{MgSiO}_3$ -LCys. Materialele XAD4-AcLG, XAD4-LCys, C-AcLG și C-LCys prezintă afinitate nesemnificativă pentru cei doi ioni metalici.

Pentru a se evidenția prezența grupărilor active specifice celor doi aminoacizi pe suprafața suporturilor, s-au efectuat o serie de investigații fizico-chimice.

Grupările active ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$ ) ale extractanților AcLG și LCys îmbunătățesc semnificativ capacitatea de adsorbție a noilor materiale, XAD7-AcLG și  $\text{MgSiO}_3$ -LCys. Imaginile obținute prin **microscopie electronică de baleiaj, SEM** confirmă prezența extractanților pe suprafața materialelor și **spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, EDX**, indică din punct de vedere calitativ prezența pick-urilor specifice atomilor din grupările active ale aminoacizilor. Vibrațiile specifice legăturilor cu grupări active au fost confirmate utilizând spectroscopia **în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)**.

Imaginile tridimensionale ale suprafețelor materialelor XAD7-AcLG și  $\text{MgSiO}_3$ -LCys obținute prin funcționalizarea prin impregnare, generate prin **microscopie de forță atomică - AFM**, evidențiază modificările morfologice datorate funcționalizării.

S-au determinat **suprafețele specifice** ale materialelor (BET) înainte și după modificarea prin funcționalizare a acestora cu grupări active. S-a constatat faptul că suprafața specifică se micșorează de la  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  pentru XAD7 la  $275 \text{ m}^2/\text{g}$  pentru XAD7-AcLG și de la  $289 \text{ m}^2/\text{g}$  pentru  $\text{MgSiO}_3$  la  $166 \text{ m}^2/\text{g}$  pentru  $\text{MgSiO}_3$ -LCys, ceea ce confirmă faptul că porii materialelor-suport sunt ocupați de către extractanți.

Pentru ambele materiale, volumul total al porilor crește de la  $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$  pentru XAD7 la  $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$  pentru XAD7-AcLG și de la  $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$  pentru  $\text{MgSiO}_3$  la  $0,43 \text{ cm}^3/\text{g}$  pentru  $\text{MgSiO}_3$ -LCys, ceea ce confirmă faptul că funcționalizarea prin impregnare a suporturilor s-a realizat fie prin pătrunderea aminoacidului în porii acestuia, fie prin adsorbția la suprafața sa.

Pe baza determinării  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ -ului s-a stabilit faptul că materialul XAD7-AcLG are  $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 4$ , iar materialul  $\text{MgSiO}_3$ -LCys are  $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 6,2$ ; adsorbția cationilor este favorizată la valori ale  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  și adsorbția anionilor este favorizată la valori ale  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ .

Pentru a se stabili condițiile în care se poate recupera Au(III) și Pd(II) din soluțiile uzate prin **adsorbție în regim static**, s-a studiat rolul parametrilor specifici procesului și anume: raportul S : L; pH-ul soluției cu Au(III), respectiv cu Pd(II); timpul de contact; temperatura și concentrația inițială de Au(III), respectiv de Pd(II).

Rezultate sunt prezentate centralizat, pentru recuperarea Au(III) și Pd(II) în **regim static**:

| Recuperarea prin adsorbție a aurului și paladiului |                                                                               |                              |                                                                            |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| PARAMETRII:                                        |                                                                               |                              |                                                                            |
| REGIM STATIC                                       | Au(III)                                                                       |                              | Pd(II)                                                                     |
|                                                    | raportul solid : lichid = 0,1 g : 25 mL                                       |                              | raportul solid : lichid = 0,1 g : 25 mL                                    |
|                                                    | pH = 1 ÷ 4                                                                    |                              | pH = 1 ÷ 3                                                                 |
|                                                    | t <sub>contact</sub> = 60 min                                                 |                              | t <sub>contact</sub> = 60 min                                              |
|                                                    | T = 298 K                                                                     |                              | T = 298 K                                                                  |
|                                                    | Q <sub>max</sub> = 14,23 mg Au(III)/g pentru c <sub>i</sub> = 75 mg Au(III)/L |                              | Q <sub>max</sub> = 9,23 mg Pd(II)/g pentru c <sub>i</sub> = 40 mg Pd(II)/L |
|                                                    | STUDII:                                                                       |                              |                                                                            |
|                                                    | STUDII CINETICE                                                               |                              |                                                                            |
|                                                    | Pseudo-ordin-doi                                                              | E <sub>a</sub> = 10,1 KJ/mol | pseudo-ordin-doi E <sub>a</sub> = 15,6 KJ/mol                              |
|                                                    | STUDII TERMODINAMICE                                                          |                              |                                                                            |
|                                                    | Proces spontan, endoterm, fizico-chimic                                       |                              | proces spontan, endoterm, fizico-chimic                                    |
|                                                    | STUDII DE ECHILIBRU                                                           |                              |                                                                            |
|                                                    | Sips                                                                          |                              | Sips                                                                       |

Totodată, pentru a descrie mecanismul procesului de adsorbție s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și de echilibru. S-au stabilit valoarea energiei de activare și capacitatea maximă de adsorbție a materialelor.

Pe lângă adsorbția în regim static, **adsorbția în regim dinamic** în coloana de adsorbție cu pat fix, prezintă ca și avantaje faptul că: (i) sistemul presupune adsorbția continuă, adsorbantul fiind continuu în contact cu adsorbitul; (ii) este o tehnică ușoară și ieftină; (iii) poate fi utilizată la scară industrială.

Rezultate sunt prezentate centralizat, pentru recuperarea Au(III) și Pd(II) în **regim dinamic**:

| Recuperarea prin adsorbție a aurului și paladiului |                            |                  |                                |                    |
|----------------------------------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|
| PARAMETRII:                                        |                            |                  |                                |                    |
| REGIM<br>DINAMIC                                   | Au(III)                    |                  | Pd(II)                         |                    |
|                                                    | ci = 60 mg Au(III)/L       | Q = 8 mL/min     | ci = 60 mg Pd(II)/L            | Q = 7 mL/min       |
|                                                    | h coloana adsorbție, [mm]  | m XAD7-AcLG, [g] | h coloana adsorbție, [mm]      | m MgSiO3-LCys, [g] |
|                                                    | 100                        | 10               | 70                             | 10                 |
|                                                    | 50                         | 5                | 35                             | 5                  |
|                                                    | 30                         | 3                | 21                             | 3                  |
|                                                    | ADSORBȚIE – DESORBȚIE      |                  |                                |                    |
|                                                    | 5 cicluri                  |                  | 3 cicluri                      |                    |
|                                                    | grad desorbție = 83 ÷ 34 % |                  | grad desorbție = 52,5 ÷ 12,9 % |                    |

**Experimentul factorial** a constatat într-o serie de încercări în care s-au efectuat toate combinațiile posibile ale nivelurilor de setare a factorilor de control urmăriți, în cazul de față, a parametrilor care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție.

Rezultate sunt prezentate centralizat, pentru experimentul factorial:  
- în etapa 1 – experimente liniare:

| EXPERIMENT FACTORIAL                                                |             |          |                        |                                 |             |          |                      |
|---------------------------------------------------------------------|-------------|----------|------------------------|---------------------------------|-------------|----------|----------------------|
| ETAPA I. EXPERIMENTE LINIARE                                        |             |          |                        |                                 |             |          |                      |
| Au(III)                                                             |             |          |                        | Pd(II)                          |             |          |                      |
| PARAMETRI                                                           |             |          |                        |                                 |             |          |                      |
| pH = 4                                                              | t = 120 min | T = 298K | c = 150 mg Au(III) / L | pH = 1                          | t = 120 min | T = 298K | c = 60 mg Pd(II) / L |
| q = 25,63 mg Au(III) / g                                            |             |          |                        | q = 6,75 mg Pd(II) / g          |             |          |                      |
| PARAMETRI PROPUȘI PENTRU ETAPA a II-a – EXPERIMENTE NELINIARE (RSD) |             |          |                        |                                 |             |          |                      |
| timp , concentrație inițială                                        |             |          |                        | pH, timp, concentrație inițială |             |          |                      |

- în etapa a 2-a – experimente neliniare (RSD):

| EXPERIMENT FACTORIAL                      |                                           |              |                         |                                         |  |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------|-------------------------|-----------------------------------------|--|
| ETAPA a II-a. EXPERIMENTE NELINIARE (RSD) |                                           |              |                         |                                         |  |
| Au(III)                                   |                                           |              | Pd(II)                  |                                         |  |
| PARAMETRI:                                |                                           |              |                         |                                         |  |
| t = 105 ÷ 140 min                         | c <sub>i</sub> = 140 ÷ 165 mg Au(III) / L | pH = 0,5 ÷ 2 | t = 110 ÷ 130 min       | c <sub>i</sub> = 50 ÷ 80 mg Pd (II) / L |  |
| OPTIMIZARE                                |                                           |              |                         |                                         |  |
| t = 106 min                               | c <sub>i</sub> = 164 mg Au(III) / L       | pH = 2,47    | t = 103 min             | c <sub>i</sub> = 76,8 mg Pd (II) / L    |  |
| q = 22,44 ÷ 28,95 mg Au(III) / g          |                                           |              | q = 11,68 mg Pd(II) / g |                                         |  |

În final, s-a propus o **scemă simplă de lucru** ca suport pentru o posibilă proiectare a proceselor de adsorbție, utilizând materialele noi, selectate.

Din cauza mecanismelor complexe implicate în procesul de adsorbție, estimarea valorii posibilei capacități de adsorbție a ionilor metalici pe materialele adsorbante obținute prin funcționalizarea prin impregnare, se face prin proceduri de proiectare empirică care se bazează pe condițiile de echilibru de adsorbție și pe faptul că se utilizează modele care presupun că noile materiale adsorbante sunt omogene.

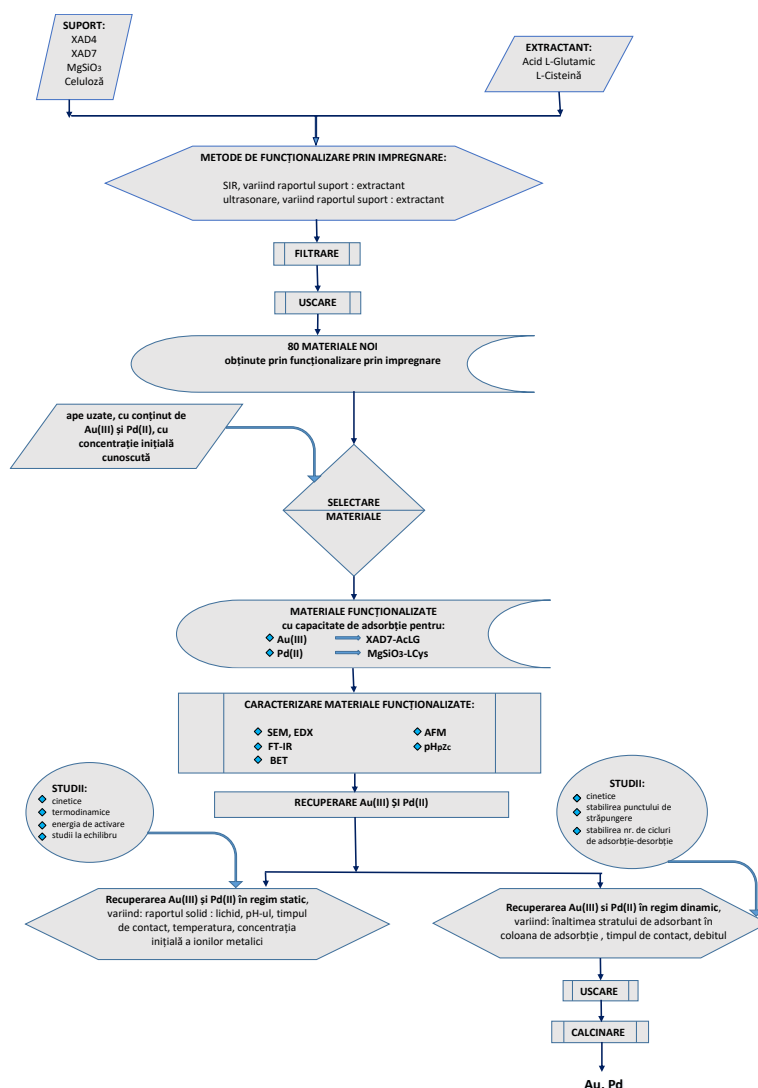


Figura 9.1. Schema de lucru pentru proiectarea proceselor de adsorbție

Prima parte a schemei prezintă etapele obținerii noilor materiale adsorbante prin funcționalizare prin impregnare și crierile care au stat la baza selectării materialelor specifice și potrivite pentru reținerea ionilor metalici, și anume, obținerea materialului XAD7-AcLG pentru reținerea ionilor de Au și a materialului MgSiO<sub>3</sub>-Lcys pentru reținerea ionilor de Pd, așa după cum sunt acestea consemnate în capitolul 5 al lucrării și prezentate anterior.

A 2-a parte a schemei prezintă investigațiile fizico-chimice efectuate pentru a se evidenția prezența grupărilor active specifice celor doi aminoacizi pe suprafața suporturilor solide. Materiale selectate pentru studii, și anume, XAD7-AcLG și MgSiO<sub>3</sub>-Lcys, au fost caracterizate prin: SEM și EDX pentru a confirma prezența grupărilor active ale extractanților (și anume grupările amoniacale, tiolice și carboxilice), FT-IR pentru identificarea vibrațiilor specifice grupărilor active ale extractanților, AFM pentru a confirma modificările morfologice datorate funcționalizării prin impregnare, BET pentru determinarea suprafețelor specifice care confirma faptul că porii materialelor sunt ocupați de către extractanți. De asemenea, s-a determinat potențialul de sarcină nulă pH<sub>pzc</sub>, așa după cum sunt consemnate toate aceste aspecte în capitolul 5 al lucrării și prezentate anterior.

A 3-a parte a schemei prezintă etapele recuperării ionilor de Au și Pd, în regim static și în regim dinamic, inclusiv stabilirea parametrilor optimi ai acestor procese, așa după cum au fost menționate aceste aspecte în capitolele 6 și 7 ale lucrării.

## PERSPECTIVE

Perspectivile activității de cercetare ar fi:

- aprofundarea studiilor privind aplicarea procedeeleor de recuperare a ionilor de Au și Pd din soluțiile uzate, dezvoltate în cadrul tezei de doctorat, pentru recuperarea altor metale din apele uzate, ape cu compoziții chimice complexe, similare cu cele studiate;
- studiul utilizării Au(III) și Pd(II) extrași din apele uzate, pentru alte aplicații, altele decât cele strict industriale.

În lucrare sunt menționate 357 de referințe bibliografice, aici fiind prezentată o selecție a acestora.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [61] **M. Mihăilescu**, P. Negrea, N. Duțeanu, A. Negrea, M. Ciopec, V. Gherman, R. Buzatu, M. Moțoc, "From the Complex Process of Gold Ions Recovery in New Antimicrobial Product", *Revista de Chimie*, București, 70(3), p. 1080, 2019
- [122] R. Ruhela, A. K. Singh, B. S. Tomar, R. C. Hubli, "Separation of palladium from high level liquid waste – A review", *Royal Society of Chemistry*, 4, p. 24344–24350, 2014
- [139] A. Negrea, S. Ronka, M. Ciopec, N. Duțeanu, P. Negrea, **M. Mihăilescu**, "Kinetics, thermodynamics and equilibrium studies for gold recovery from diluted waste solution", *Materials*, 2021
- [140] S. Syed, "Recovery of gold from secondary sources—A review", *Hydrometallurgy* 115-116, p. 30–51, 2012
- [205] F.L. Koon, M.F. Chi, L.Y. King, M. Gordon, "Selective adsorption of gold from complex mixtures using mesoporous adsorbents", *Chemical Engineering Journal*, 145, p. 185–195, 2008
- [213] A. Dabrowski, "Adsorption - from theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, p. 135-224, 2001
- [216] K. Vasanth Kumar, K. Subanandam, V. Ramamurthi and S. Sivanesan, "GAC – problems and solutions", *Green pages*, Attleboro, MA 02703, SUA, 2004

- [217] Y. Artioli, "Adsorption", *Ecological Processes*, p. 60-65, 2008
- [219] N. Ayawei, A. Ebelegi, D. Wankasi, "Modelling and interpretation of adsorption isotherms," *Journal of Chemistry*, p. 1–11, 2017
- [224] M.A. Al-Ghouti and D.A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A Review", *Journal of Hazardous Materials*, 393 (122383), p. 1-22, 2020
- [240] H. Patel „Fixed-bed column adsorption study: A comprehensive review". *Applied Water Science*, 9, p. 45, 2019
- [256] A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, P. Negrea, „Use of magnesium silicate functionalized with thiourea for Sr(II) and Tl(I) removal from polluted water," în *WIT Transactions on Ecology and Environment, Water Pollution XIII*, 2016
- [295] B. Bittmann, F. Hauptert, Alois K. Schlarb, "Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin", Elsevier, 2009
- [297] **M. Mihăilescu**, A. Negrea, M. Ciopec, C. M. Davidescu, P. Negrea, N. Duțeanu, G. Rusu, "Gold (III) adsorption from dilute waste solutions onto Amberlite XAD7 resin modified with L-glutamic acid", *Scientific Reports*, 2019
- [303] C. Vancea, **M. Mihăilescu**, A. Negrea, G. Moșoarcă, M. Ciopec, N. Duțeanu, P. Negrea, V. Minzatu, „Batch and Fixed-Bed Column Studies on Palladium Recovery from Acidic Solution by Modified  $\text{MgSiO}_3$ ", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 9500, 2020
- [306] L. Pablo, S. Mika, "Gold recovery from artificial seawater using synthetic materials and seaweed biomass to induce gold nanoparticles formation in batch and column experiments", *Marine Chemistry*, 152, p. 11-19, 2013
- [310] **M. Mihăilescu**, A. Negrea, M. Ciopec, P. Negrea, N. Duțeanu, I. Grozav, P. Svera, C. Vancea, C.S. Dumitriu, "Full factorial design for gold recovery from industrial solution", *MDPI, Toxics*, 9, 111, 2021
- [312] V. Bellitto, „Atomic Force Microscopy- Imaging, Measuring and manipulating surfaces at the atomic scale", Ed.; Intechopen, p. 147-174, 2012
- [324] K. V. Kumar, K. Subanandam, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, „GAC absorption process: problems and solutions", *Green Pages*, March 2004
- [332] K.Y. Foo, B.H. Hameed, "Insights into the modelling of adsorption isotherm systems", *International Journal of Computer Applications in Chemical Engineering*, 156, pp. 2–10, 2010
- [337] A. Negrea, **M. Mihăilescu**, G. Mosoarca, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, V. Minzatu, „Estimation on Fixed-Bed Column Parameters of Breakthrough Behaviors for Gold Recovery by Adsorption onto Modified/Functionalized Amberlite XAD7", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 6868, 2020
- [341] M.S. Shafeeyan, W. Daud, A. Shamiri, "A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption", *Chemical Engineering Research and Design*, 92(5):961–988, 2014
- [353] A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, I. Grozav, P. Negrea și N. Duțeanu, „Optimizing the Lanthanum adsorption process onto chemically modified biomaterials using factorial and response surface design," *Journal of Environmental Management*, vol. 204, p. 839-844, 2017