

TEZĂ DE ABILITARE

**Materiale oxidice nanostructurate
și materiale funcționalizate
cu aplicații în protecția mediului**

Dr. Ing. Cornelia-Veronica MUNTEAN

**Universitatea Politehnica Timișoara
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului**

2017

CUPRINS

REZUMAT	3
ABSTRACT	6
LISTA CELOR 10 LUCRĂRI REPREZENTATIVE CARE SUSȚIN CONȚINUTUL TEZEI	9
PARTEA I. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE, ACADEMICE ȘI ȘTIINȚIFICE	10
I.1. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE ȘI ACADEMICE	10
I.2. PRINCIPALELE REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE	16
I.3. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND APLICAȚIILE MATERIALELOR OXIDICE NANOSTRUCTURATE ȘI MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE	20
I.4. MATERIALE OXIDICE NANOSTRUCTURATE – SINTEZĂ, CARACTERIZARE ȘI APLICAȚII ÎN PROCESE DE ADSORBȚIE A COLORANȚILOR	30
I.4.1. Materiale oxidice cu structură spinelică	32
I.4.1.1. Ferită de cobalt-zinc	34
I.4.1.2. Ferite de zinc, cobalt, cupru, nichel; aplicații în procese de adsorbție a coloranților	52
I.4.1.3. Maghemită	69
I.4.1.4. Aluminat de zinc	75
I.4.2. Nanocompozite în sistemul ZnO-SiO ₂	81
I.5. MATERIALE FUNCȚIONALIZATE - SINTEZĂ, CARACTERIZARE ȘI APLICAȚII ÎN PROCESE DE ADSORBȚIE A IONILOR METALELOR RARE	89
I.5.1. Silicat de magneziu funcționalizat	90
I.5.2. Rășini de tip Amberlite funcționalizate	103
PARTEA A II-A. PLANUL DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE	107
BIBLIOGRAFIE	110

REZUMAT

Teza de abilitare cu titlul "Materiale oxidice nanostructurate și materiale funcționalizate cu aplicații în protecția mediului" reprezintă o sinteză a activității științifice pe care am desfășurat-o după ce am obținut titlul de Doctor în anul 2004.

Activitatea de cercetare științifică ce face obiectul acestei teze a fost direcționată spre sinteza și caracterizarea a două tipuri de materiale: materiale oxidice nanostructurate și materiale funcționalizate prin impregnare cu diverși extractanți. O parte dintre materialele obținute au fost testate în aplicații din domeniul protecției mediului. Acestea au fost utilizate cu succes pentru adsorbția din soluții apoase diluate a unor coloranți și ioni metalici, în vederea aplicării acestor procese fie pentru tratarea apelor uzate, fie pentru recuperarea unor specii chimice valoroase.

Teza de abilitare este structurată în două părți, având la bază 28 de articole științifice personale (14 în calitate de autor principal), dintre care 24 publicate în reviste indexate în Web of Science și 4 publicate în reviste indexate în alte baze de date internaționale.

În **prima parte a tezei de abilitare** sunt prezentate principale realizări profesionale, științifice și academice obținute după acordarea titlului de doctor inginer.

O soluție durabilă a problemelor legate de creșterea continuă a necesarului de apă este tratarea apelor contaminate. Adsorbția este o tehnică utilizată pe scară largă pentru tratarea avansată a apelor uzate, fiind indicată în special pentru îndepărtarea din apă a acelor poluanți care nu pot fi ușor biodegradați. Cercetările actuale în domeniul tratării apelor vizează dezvoltarea unor materiale noi, cu proprietăți adsorbante avansate. Pornind de la aceste premise, activitatea de cercetare prezentată în prima parte a tezei a avut ca scop sinteza, caracterizarea și evaluarea potențialului aplicativ al unor astfel de materiale.

Oxizii metalici nanostructurați sunt considerați materiale promițătoare, în special în vederea utilizării ca adsorbanți, pentru îndepărtarea metalelor grele, speciilor arsenului, coloranților și a altor poluanți organici din sisteme apoase.

Pentru sinteza materialelor oxidice nanostructurate, a fost utilizată metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat (precursori), prin care se obține pulberi oxidice cu particule de dimensiuni nanometrice la temperaturi relativ joase, cu

un randament de practic 100 %. Precursorii au fost obținuți prin reacția redox dintre azotați metalici și polioli. Descompunerea carboxilaților la temperaturi relativ joase (300-350 °C) a condus la amestecuri de oxizi simpli/micști cu reactivitate mare. Prin calcinarea acestora la temperaturi adecvate, au fost obținute sistemele oxidice cu compozițiile dorite. Prin această metodă nouă au fost preparate mai multe sisteme oxidice spinelice cu particule de dimensiuni nanometrice: ferite MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Ni, Zn$), maghemită $\gamma-Fe_2O_3$ și aluminat de zinc $ZnAl_2O_4$.

În cazul sistemelor magnetice, proprietățile magnetice au fost corelate cu temperatura tratamentului termic și compoziția acestora. În cazul obținerii maghemitei, carbonul rezidual generat prin descompunerea poliolului (polietilenglicol) acționează ca izolator și previne aglomerarea nanoparticulelor de oxid, influențând proprietățile magnetice ale pulberii. Prin metoda sol-gel modificată printr-o procedură originală, care implică descompunerea termică a carboxilaților de Zn(II) dispersați în porii gelului de silice, au fost preparate nanocompozite $ZnO-Zn_2SiO_4-SiO_2$ având compoziții și proprietăți diferite.

Feritele de cobalt, cupru, nichel și zinc au fost testate pentru reținerea colorantului roșu de Congo din soluții apoase și s-au dovedit a fi materiale cu proprietăți adsorbante remarcabile. Deși ferita de zinc a avut o capacitate de adsorbție mai mare, feritele magnetice de cobalt, cupru și nichel prezintă avantajul de a putea fi separate ușor de soluția tratată, prin aplicarea unui câmp magnetic.

În vederea îmbunătățirii proprietăților adsorbante, silicatul de magneziu și rășina Amberlite XAD7 au fost funcționalizate cu extractanți cu grupări funcționale cu azot, fosfor și sulf (dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu, bromură de tetraetilamoniu, β -glicerofosfat de sodiu și tiouree), care sunt considerați extractanți „verzi”, fiind prietenoși cu mediul. Pentru funcționalizarea prin impregnare s-au utilizat mai multe metode, cea mai eficientă dovedindu-se a fi evaporarea peliculară a solventului în vacuum, care a fost aplicată în acest scop pentru prima dată.

Materialele funcționalizate astfel au fost utilizate pentru adsorbția din soluții apoase a ionilor unor metale rare: Eu(III), La(III) și Nd(III). Rezultatele experimentale au arătat că acestea sunt materiale performante, prezentând eficiență remarcabilă. În plus, aceste materiale prezintă avantajul că au fost obținute prin metode facile și nepoluante.

În vederea stabilirii mecanismului de formare și descompunere a carboxilaților, pentru caracterizarea materialelor obținute și pentru evaluarea performanțelor acestora în procese de adsorbție, au fost utilizate diferite tehnici de analiză: analiză termogravimetrică (TG), analiză termică diferențială (DTA), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM) și de transmisie (TEM), spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDX), măsurători de suprafață specifică (BET), spectrometrie în ultraviolet și vizibil (UV-Viz), spectrometrie de masă cu plasma cuplată inductiv (ICP-MS).

Pentru stabilirea proprietăților adsorbante ale acestor materiale, dar și a mecanismului de adsorbție, s-au efectuat studii privind influența pH-ului, studii cinetice, studii de echilibru și studii termodinamice.

În **partea a doua a tezei de abilitare** este prezentat planul de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice, obiectivele propuse și direcțiile de cercetare viitoare.

Teza de abilitare se încheie cu 246 referințe bibliografice.

ABSTRACT

The habilitation thesis entitled "Nanostructured Oxide Materials and Functionalized Materials with Applications in Environmental Protection" is a synthesis of the scientific activity that I have carried out after defending my PhD thesis in 2004.

The scientific research activity that is the subject of this thesis was directed towards the synthesis and characterization of two types of materials: nanostructured oxide materials and materials functionalized by impregnation with various extractants. Some of the materials obtained have been tested in environmental applications. These have been successfully used for the adsorption of dyes and metallic ions from dilute aqueous solutions, in view of applying these processes either for treating wastewater or for recovering valuable chemical species.

The habilitation thesis is structured in two parts, and is based on 28 personal scientific papers (14 as lead author), of which 24 published in ISI ranked journals and 4 published in journals indexed in other international databases.

In the ***first part of the present thesis*** are presented the main professional, scientific and academic achievements obtained after I defended my PhD thesis.

A sustainable solution to the problem of continuously increasing water demand is the treatment of contaminated water. Adsorption is a widely used technique for advanced wastewater treatment, especially for the removal of those pollutants that can not be easily biodegraded. Current research in the field of water treatment aims at developing new materials with advanced adsorbent properties. Starting from this idea, the research activity presented in the first part of the thesis had as purpose the synthesis, characterization and evaluation of the applicative potential of such materials.

Nanostructured metal oxides are considered promising materials, especially for use as adsorbent materials for the removal of heavy metals, arsenic species, dyes and other organic pollutants from aqueous systems.

For the synthesis of nanostructured oxide materials, the thermal decomposition of carboxylate complexes (precursor) was used. This method produces oxide powders with nanometric particles at relatively low temperatures, with a yield of practically 100 %. Carboxylate precursors were obtained by the redox reaction between metal nitrates and

polyols. The decomposition of carboxylates at relatively low temperatures (300-350 °C) led to single/mixed oxide mixtures with high reactivity. By calcining them at suitable temperatures, the oxide systems with the desired compositions were obtained. With this new method, several spinel oxide systems with nanometric particles were prepared: ferrites MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Ni, Zn$), maghemite $\gamma-Fe_2O_3$ and zinc aluminate $ZnAl_2O_4$.

In the case of magnetic systems, magnetic properties were correlated with the temperature of the thermal treatment and their composition. In the case of maghemite, the residual carbon generated by the decomposition of the polyol (polyethylene glycol) acts as insulator and prevents the agglomeration of the oxide nanoparticles, influencing the magnetic properties of the powder. $ZnO-Zn_2SiO_4-SiO_2$ nanocomposites having different compositions and properties were prepared by the sol-gel method modified by an original procedure, involving the thermal decomposition of Zn (II) carboxylates dispersed in the pores of silica gel.

Cobalt, copper, nickel and zinc ferrites have been tested for adsorption of Congo red dye from aqueous solutions, and have proven to be materials with remarkable adsorbent properties. Although zinc ferrite has a higher adsorption capacity, cobalt, copper and nickel magnetic ferrites have the advantage of being easily separated from the treated solution by the application of a magnetic field.

In view of improving their adsorbent properties, magnesium silicate and Amberlite XAD7 resin have been functionalized with extractants containing nitrogen, phosphorus and sulfur functional groups (tetrabutylammonium dihydrogen phosphate, tetraethylammonium bromide, sodium β -glycerophosphate, and thiourea), which are considered "green", being environmentally friendly. Several methods have been used for the functionalization by impregnation, the most effective being the pellicular vacuum solvent vaporization, which was applied for the first time for this purpose.

The so-functionalized materials were used for the adsorption from aqueous solutions of rare metals ions: Eu (III), La (III) and Nd (III). Experimental results have shown that these are effective adsorbent materials, with remarkable efficiency. Moreover, these materials have the advantage that they have been obtained by easy and non-polluting methods.

In order to establish the mechanism of formation and decomposition of carboxylates, to characterize the materials obtained and to evaluate their performance in adsorption processes, different techniques of analysis were used: thermogravimetric analysis (TG),

differential thermal analysis (DTA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), specific surface area measurements (BET), ultraviolet and visible spectrometry (UV-Vis), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

To determine the adsorbent properties of these materials as well as the adsorption mechanism, studies on pH influence, kinetic studies, equilibrium studies and thermodynamic studies were performed.

In the ***second part of the habilitation thesis*** are presented the plan of evolution and development of the professional, scientific and academic career, the proposed objectives and the future research directions.

At the end of the habilitation thesis are given the 246 references cited.

LISTA CELOR 10 LUCRĂRI REPREZENTATIVE CARE SUSȚIN CONȚINUTUL TEZEI

1. **C. Muntean**, M. Bozdog, S. Duma, M. Ștefănescu, Study on the formation of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ system using two low temperature synthesis methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 122 (2016) 117-126.
<http://link.springer.com/article/10.1007/s10973-015-4963-8>
2. M. Ștefănescu, M. Bozdog, **C. Muntean** (✉), O. Ștefănescu, T. Vlase, Synthesis and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\div 1$) nano-powders by thermal decomposition of Co(II), Zn(II) and Fe(III) carboxylates, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393 (2015) 92-98.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885315301682>
3. **C. Muntean**, M. Stoia, P. Barvinschi, Synthesis of nanocrystalline ZnFe_2O_4 and its use for the removal of Congo Red from aqueous solutions, *Environmental Engineering and Management Journal* 12(5) (2013) 959-967.
http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/pdfs/vol12/no5/15_290_Muntean_13.pdf
4. M. Stoia, **C. Muntean** (✉), Preparation, characterization and adsorption properties of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) nanopowders, *Environmental Engineering and Management Journal* 14(6) (2015) 1247-1260.
http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/pdfs/vol14/no6/2_1019_Stoia_14.pdf
5. A.C. Grigorie, **C. Muntean** (✉), M. Ștefănescu, Obtaining of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by thermal decomposition of polyethyleneglycol-iron nitrate mixtures, *Thermochimica Acta* 621 (2015) 61-67.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603115004165>
6. A.C. Grigorie, **C. Muntean** (✉), G. Vlase, M. Ștefănescu, Synthesis and characterization of ZnAl_2O_4 spinel from Zn(II) and Al(III) carboxylates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2017), DOI: 10.1007/s10973-017-6268-6, in press. <http://link.springer.com/article/10.1007/s10973-017-6268-6>
7. A.C. Grigorie, **C. Muntean** (✉), T. Vlase, C. Locovei, M. Ștefănescu, ZnO-SiO₂ based nanocomposites prepared by a modified sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics* 186 (2017) 399-406.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058416308227>
8. A. Gabor, C.M. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, M. Butnariu, C. Ianăși, **C. Muntean** (✉), P. Negrea, Lanthanum separation from aqueous solutions using magnesium silicate functionalized with tetrabutylammonium dihydrogen phosphate, *Journal of Chemical & Engineering Data* 61(1) (2016) 535-542.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jced.5b00687>
9. A. Gabor, C.M. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, **C. Muntean** (✉), P. Negrea, C. Ianăși, M. Butnariu, Magnesium silicate doped with environmentally friendly extractants used for rare earth elements adsorption, *Desalination and Water Treatment* 63 (2017) 124-134.
http://www.deswater.com/DWT_abstracts/vol_63/63_2017_124.pdf
10. A. Gabor, C.M. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, **C. Muntean**, N. Duțeanu, Sorption properties of Amberlite XAD7 functionalized with sodium β -glycerophosphate, *Pure and Applied Chemistry* 88(12) (2016) 1143-1154.
<https://www.degruyter.com/view/j/pac.2016.88.issue-12/pac-2016-0806/pac-2016-0806.xml>

PARTEA I. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE, ACADEMICE ȘI ȘTIINȚIFICE

I.1. PRINCIPALELE REALIZĂRI PROFESIONALE ȘI ACADEMICE

Am început cariera în cercetarea științifică imediat după absolvirea Facultății de Chimie Industrială, specializarea Tehnologie Chimică Organică, Universitatea Tehnică Timișoara, în anul 1991. În septembrie 1991 m-am angajat ca inginer de cercetare la Institutului de Științe Chimice și Tehnologice Timișoara (în prezent Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată). Din decembrie 1994 am ocupat prin concurs poziția de cercetător științific în cadrul colectivului "Restructurarea proceselor chimice industriale". În această perioadă, activitatea de cercetare s-a desfășurat în cadrul a cinci contracte de cercetare și a fost orientată spre obținerea unor aditivi alimentari și ulterior spre procesele de obținere, aditivare și modificare a biturilor. Rezultatele obținute au fost valorificate prin publicarea a 5 lucrări în volume ale unor simpozioane științifice.

Din anul 1992 am activat ca și cadru didactic asociat, susținând activități de lucrări practice, seminar și proiect la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Catedra de Chimie Organică, iar din octombrie 1996 la Catedra de Chimie Anorganică, Analitică, Generală, Chimie Fizică și Electrochimie, disciplina *Chimie analitică și analiză instrumentală*.

Începând cu septembrie 1997 am ocupat prin concurs postul de asistent universitar la Universitatea "Politehnica" Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Catedra de Chimie Anorganică, Analitică, Generală, Chimie Fizică și Electrochimie. În această calitate am susținut lucrări de laborator și seminarii la disciplinele *Chimie analitică*, *Chimie analitică și analiză instrumentală* (anul I și II, Chimie industrială), *Chimie analitică instrumentală* (anul II, Ingineria mediului), *Chimie generală și anorganică* (anul I, Ingineria mediului), *Metode fizico-chimice de analiză a deșeurilor solide* (anul III, Ingineria mediului), *Chimie anorganică aplicată* (anul I, Colegiu Tehnică tipografică). În anul universitar 2000-2001 am susținut cu delegație orele de curs la disciplina *Materiale și tehnologii chimice* (anul I, specializarea Managementul și ingineria sistemelor de producție și anul I, Colegiu Economic, Facultatea de Management în Producție și Transporturi), iar în anul universitar 2001-2002 orele de curs la disciplina *Chimie generală* (anul I, Facultatea de Mecanică).

Activitatea didactică a fost susținută în această perioadă prin publicarea în calitate de co-autor a patru cărți:

1. Maria Pârlea, **Cornelia Muntean**, *Chimie analitică calitativă*, Editura Eurobit, Timișoara, 2000, 66 pagini, ISBN: 973-8181-21-6.
2. Maria Pârlea, **Cornelia Muntean**, *Chimie analitică calitativă. Aspecte teoretice*, Editura Eurobit, Timișoara, 2001, 234 pagini, ISBN: 973-8181-36-4.
3. Didina Oprescu, Veronica Chiriac, Marcela Stoia, **Cornelia Muntean**, *Analiză chimică titrimetrică*, Editura Politehnica, Timișoara, 2001, 274 pagini, ISBN: 973-8247-44-6.
4. Didina Oprescu, Mircea Ștefănescu, Marcela Stoia, **Cornelia Muntean**, *Analiză chimică cantitativă*, Editura Politehnica, Timișoara, 2002, 420 pagini, ISBN: 973-625-033-4.

În perioada 1995-2003 am elaborat teza de doctorat în cadrul Universității "Politehnica" Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului. În anul 1995 am fost admisă ca doctorand în domeniul Științe inginerești, Inginerie chimică, la specializarea Optimizarea Proceselor Chimice, conducător științific Prof. dr. ing. Delia Perju, iar în anul 1998 m-am transferat la specializarea Tehnologie Chimică Anorganică, conducător științific Prof. dr. ing. Aurel Iovi. În perioada octombrie 1999 – septembrie 2000 am efectuat un stagiu de cercetare în vederea elaborării tezei de doctorat la Universitatea de Științe Aplicate Gelsenkirchen, Germania. Am susținut public teza de doctorat cu titlul "Studii asupra comportamentului termic al îngrășămintelor complexe de tipul NP cu microelemente" în 19.12.2003 (confirmată prin OMEdC 3876/19.05.2004). Studiile efectuate în cadrul tezei de doctorat au avut ca scop elucidarea proceselor termice care se desfășoară la încălzirea unor îngrășăminte de tip nitrofosfați și fosfați de metal-amoniu. În cazul nitrofosfaților, studiul stabilității termice și al comportamentului la încălzire prezintă interes pentru faza tehnologică de concentrare a soluției NP și granulare a topiturii în vederea obținerii produsului finit. La temperaturi ridicate, se accelerează procesele de descompunere a substanțelor din compoziția îngrășămintelor de acest tip, ceea ce determină pierderi de azot și deci modificarea raportului între azot și fosfor. În cazul fosfaților de metal amoniu, prezintă interes din punct de vedere tehnologic determinarea condițiilor în care este posibilă îndepărtarea balastului de apă de cristalizare fără a pierde azotul sub formă de amoniac și obținerea pirofosfaților solubili, utilizați pentru prepararea îngrășămintelor lichide. În cadrul tezei au fost efectuate studii asupra proceselor care au loc la încălzirea celor două tipuri de îngrășămintele și asupra influenței pe care adăusul de microelemente o are asupra acestora. Pentru elucidarea acestor procese s-au utilizat analiza termică, difracția de raze X, spectroscopia FT-IR și

microscopia electronică de baleiaj. Funcțiile de conversie și parametrii cinetici ai proceselor de descompunere termică au fost stabiliți prin studii în regim izoterm și neizoterm.

Începând cu martie 2002, am ocupat prin concurs postul de șef de lucrări în cadrul la Universitatea "Politehnica" din Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Catedra de Chimie Anorganică, Analitică, Generală, Chimie Fizică și Electrochimie. În această calitate am susținut cursuri și lucrări de laborator la disciplinele *Chimie analitică 1* (anul I, Inginerie chimică), *Chimie analitică 2* (anul II, Inginerie chimică), *Chimie analitică* (anul II, IM), *Chimie analitică instrumentală* (anul II, Ingineria mediului), *Chimie generală* (anul I, Mecanică și Hidrotehnică), *Chimie analitică* (anul II, Ingineria mediului și anul II, Ingineria produselor alimentare), *Chimie analitică instrumentală* (anul II Ingineria produselor alimentare), *Management integrat calitate-mediu* (anul I Master, Ingineria și managementul mediului în industrie) și lucrări de laborator la disciplinele *Chimie generală și anorganică* (anul I, Ingineria mediului), *Chimie analitică instrumentală* (anul II, Inginerie chimică și anul II, Ingineria mediului), *Controlul calității factorilor de mediu* (anul IV, Ingineria și protecția mediului în industrie și anul IV, Ingineria substanțelor anorganice și protecția mediului) și seminarii la disciplina *Managementul mediului în industrie* (anul IV, Ingineria și protecția mediului în industrie).

În cadrul Școlii doctorale a Universității Politehnica Timișoara, am predat în anul 2010, în calitate de expert pe termen scurt, modulul cu tema: "Prelucrarea statistică și informațională a datelor experimentale", parte din seminarul "Sisteme competitive de achiziție a datelor. Prelucrarea statistică și informațională a datelor de măsurare", disciplina *Obiective, strategii și metode în cercetarea științifică*.

În această perioadă, activitatea didactică a fost susținută prin publicarea a două cărți în calitate de prim-autor:

1. **Cornelia Muntean**, Adina Negrea, Lavinia Lupa, Mihaela Ciopec, *Analiză chimică și fizico-chimică cu aplicații în protecția mediului*, Editura Politehnica, Timișoara, 2009, 220 pagini, ISBN: 978-973-625-973-9.
2. **Cornelia Muntean**, Marcela Stoia, Ilie Julean, *Echilibre în soluție apoasă. Constante condiționale - Principii. Aplicații numerice. Programe dedicate*, Editura Politehnica, Timișoara, 2012, 404 pagini, ISBN: 978-606-554-472-7.

Cartea "*Echilibre în soluție apoasă. Constante condiționale - Principii. Aplicații numerice. Programe dedicate*" este însoțită de un pachet de programe elaborate în Visual Basic și destinat rezolvării aplicațiilor numerice (CD – ISBN: 978-606-554-473-4).

Cartea „*Analiză chimică și fizico-chimică cu aplicații în protecția mediului*” a obținut Premiul I la concursul Cartea Tehnică 2010, acordat de Asociația Generală a Inginerilor din România, filiala Timiș.

De-a lungul întregii cariere universitare, m-am preocupat continuu de perfecționarea activității didactice, de îmbunătățirea programelor analitice ale disciplinelor predate și de elaborarea programelor analitice ale unor discipline nou introduse în planurile de învățământ. În anul 2008, după ce am participat la o competiție de proiecte organizată de Universitatea Politehnica Timișoara pentru dotarea laboratoarelor de licență, am obținut din partea Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului (fonduri proprii) suma de aproximativ 34000 lei. Am achiziționat o serie de echipamente care au contribuit la modernizarea și dezvoltarea laboratorului de Chimie analitică (echipament pentru analiză calitativă și separări analitice, balanțe analitice Precisa XB 220A, pH-metru/conductometru CRISON MM41, pH/ion-metre OAKTON 510, agitatoare magnetice cu încălzire IKA RCT basic, biurete digitale JENCONS DIGITRATE).

Pe lângă cărțile publicate, care există în Biblioteca UPT, studenții dispun de note de curs și referate pentru lucrările de laborator în format electronic. Cursurile se desfășoară în mod interactiv, studenții fiind încurajați să discute subiectele expuse. Lucrările de laborator sunt alese astfel încât să fie cât mai didactice și atractive, să-i încurajeze pe studenți spre studiul chimiei, să pună întrebări, să-și formeze abilități de manipulare a instrumentelor și aparaturii, să învețe să lucreze atât individual, cât și în echipă. Lucrările de laborator sunt corelate cu obiectivele și conținutul cursurilor, astfel încât prin lucrările practice, noțiunile teoretice să fie validate și aprofundate. În același sens, în activitatea didactică sunt utilizate folosite exemple de situații practice întâlnite în cursul activității de cercetare.

Activitatea în sprijinul procesului didactic

Din anul 2000 am activat ca decan de an / tutore pentru serii sau grupe de studenți ai anului I/II din Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

În anul 2011 am pregătit materialele necesare pentru proba practică a Olimpiadei Naționale de Chimie, clasa a XII-a, care s-a desfășurat în laboratorul de Chimie analitică al Facultății de Chimie Industriale și Ingineria Mediului.

M-am implicat activ în ***activitățile de promovare a facultății*** noastre:

- În perioada 2011-2015 am fost membru în Comisia de elaborare a subiectelor pentru disciplina Chimie anorganică (clasele a IX-a și a XII-a), în cadrul Concursului Național de Chimie "Coriolan Drăgulescu" organizat de Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului.

- Am fost coordonator în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului al proiectului educațional “Centrul pentru Excelență”, în care Universitatea Politehnica Timișoara a organizat, în colaborare cu Inspectoratul Școlar Județean Timiș, în perioada 15 martie – 31 mai 2014, vizite ale elevilor claselor a XI-a și a XII-a, selectați de la licee din Timișoara și din județul Timiș.
- Am realizat prezentarea disciplinei și laboratorului de Chimie analitică, pregătirea și efectuarea unor lucrări demonstrative pentru grupuri de elevi, în special în săptămâna „Școala altfel”, pentru participanții la Concursul Național de Chimie "Coriolan Drăgulescu" și în cadrul proiectului educațional “Centrul pentru Excelență”.

De-a lungul carierei universitare, am acordat o importanță deosebită **perfecționării pregătirii profesionale** prin participarea la o serie de cursuri și programe:

- 2002-2003 – cursul postuniversitar, profil Psihopedagogic în cadrul Departamentului pentru Pregătirea Personalului Didactic, Universitatea Politehnica Timișoara;
- 2014, cursuri de tutorat – organizate de Departamentul pentru Pregătirea Personalului Didactic, Universitatea Politehnica Timișoara;
- 15-18 iulie 2010 – participare la workshop-ul și programul internațional de training “Solving Environmental Problems through the Understanding of Risk and Environmental Processes”;
- În perioada 18.11.2010 - 01.08.2012 am participat, ca membru al grupului țintă, la proiectul cu titlul „Școala doctorală în sprijinul cercetării în context european”, POSDRU/21/1.5/G/13798. Acest proiect a avut ca obiectiv pregătirea membrilor grupului țintă pentru a deveni conducători de doctorat. În cadrul proiectului, m-am implicat în asistarea doctorandului ing. Bobină Marian prin supervizarea activității de cercetare științifică, consilierea acestuia la redactarea rapoartelor de cercetare, la finalizarea tezei de doctorat și am publicat în colaborare cu acesta două lucrări în reviste de specialitate indexate în Web of Science. De asemenea, am efectuat o mobilitate de specializare de două luni (aprilie – mai 2011) la Universitatea de Științe Aplicate Gelsenkirchen din Germania. Doctorandul a susținut teza de doctorat cu titlul „Utilizarea compușilor naturali ca inhibitori de coroziune pentru metale și aliaje”, conducător de doctorat prof. dr. ing. Nicolae Vasilcsin, în 2014;
- În perioada martie – noiembrie 2012, am participat ca membru al grupului țintă la proiectul POSDRU/87/1.3/S/60891, “Școală universitară de formare inițială și continuă a personalului didactic și a trainerilor din domeniul specializărilor tehnice și inginerești – DidaTec”. În cadrul acestui proiect am elaborat cursul on-line Managementul integrat calitate-mediu

pentru anul I Master, specializarea Ingineria și Managementul Mediului în Industrie, utilizând Campusul virtual al Universității „Politehnica” Timișoara;

- În perioada 15-25 noiembrie 2013, am participat la cursul “Managementul antreprenorial al proiectelor de cercetare, dezvoltare, inovare”, în cadrul proiectului POSDRU/86/1.2/S/56872, Comunitate Virtuală Interuniversitară pentru știință, tehnologie, inovare și valorificare a proprietății intelectuale, coordonat de Universitatea de Vest din Timișoara;
- Am participat de asemenea la training-uri pentru utilizarea unor echipamente utilizate în activitatea de cercetare: difracție de raze X (Rigaku Ultima IV), analiză termică (Netzsch STA 449F1 Jupiter), microscopie electronică de baleiaj (FEI Quanta FEG 250, FEI Quanta 3D 200i) și de transmisie (FEI TECNAI TWIN XT G2).

Ca urmare a recunoașterii activității profesionale și academice, am efectuat, ca profesor invitat în cadrul programului ERASMUS+, mobilități de predare la Universitatea de Științe Aplicate Gelsenkirchen (Germania) în iulie 2015, iulie 2016 și februarie 2017.

Începând cu anul 2009, am coordonat lucrări de diplomă ale studenților din anii terminali ai ciclurilor licență și master - 15 lucrări de licență și 3 lucrări de disertație. De asemenea, am coordonat lucrări științifice pentru studenții care au participat la conferințe și simpozioane studențești și sunt membru în comisia de susținere a proiectelor de diplomă pentru specializarea Ingineria și Protecția Mediului în Industrie. Capacitatea de a coordona activități de cercetare este susținută de prezența în calitate de membru în 7 comisii de îndrumare a doctoranzilor. În același sens, 8 dintre cele 10 lucrări științifice care susțin conținutul acestei teze de abilitare sunt realizate în colaborare cu doctoranzi, sub îndrumarea Prof. dr. chim. Mircea Ștefănescu și Prof. dr. ing. Corneliu Mircea Davidescu.

Experiență managerială

- secretar științific și membru în Biroul Catedrei Chimie Anorganică, Analitică, Generală, Chimie Fizică și Electrochimie (2001-2005);
- membru în Consiliul profesoral a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului (2004-2007);
- secretar științific și membru în Consiliul Departamentului Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului (2005-2007);
- membru în Consiliul Departamentului Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului (din 2011 – prezent);

- secretar al Comisiei de admitere la nivelul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului – 1999, 2008, 2009.
- participare la organizarea de manifestări științifice: Simpozionul „Protecția Mediului în contextul integrării europene”, Timișoara, 5 iunie 2007: Concursul pentru proiecte de mediu Ediția a IX-a, 2007, Etapa județeană, 05.06.2007, Timișoara; International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 28-30 mai 2008, Timișoara; International Symposium "Environmental Protection & Ecological Education" EPEE, Timișoara, 2009, 2010, 2015; Conferința regională “Heavy metals as contaminants of the environment”, 17 mai 2013, în cadrul proiectului HURO 1001/232/2.2.2 - Study of the interaction of toxic constituents with biomolecules towards application in environmental analysis, METCAP.

În comunitatea academică m-am remarcat ca **membru al unor organizații sau asociații profesionale** naționale de prestigiu: Societatea de Chimie din România și Societatea de Inginerie Chimică din România.

I.2. PRINCIPALELE REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE

După susținerea publică a tezei de doctorat în decembrie 2003, activitatea de cercetare științifică s-a încadrat în **domeniul ingineriei chimice și protecției mediului**, abordând următoarele **direcții de cercetare**:

- sinteza și caracterizarea unor materiale oxidice cu proprietăți adsorbante și catalitice, cu aplicații în protecția mediului;
- sinteza și caracterizarea unor materiale funcționalizate cu proprietăți adsorbante, cu aplicații în protecția mediului;
- studiul proceselor de adsorbție și cataliză utilizate în vederea eliminării din apele reziduale a unor specii chimice cu caracter poluant;
- analiza poluanților din ape, soluri și deșeuri;
- recuperarea unor specii chimice utile din deșeuri și valorificarea acestora sub forma unor materiale utile (de exemplu îngrășăminte chimice); sinteza și caracterizarea acestor materiale.

Activitatea de cercetare științifică în domeniul acestei teze de abilitare - materiale oxidice, materiale cu proprietăți adsorbante și catalitice, aplicații în purificarea apei prin procese de adsorbție și cataliză - a fost valorificată prin publicarea a **45** lucrări științifice *in extenso*, dintre care **28** de lucrări științifice în reviste sau volume ale unor conferințe indexate în Web of Science (Thomson Reuters). La baza realizării acestora a stat experiența dobândită atât din activitatea didactică, cât și din cea de cercetare, în domeniul chimiei anorganice și organice, ingineriei chimice și chimiei analitice (în special prin utilizarea tehnicilor instrumentale de analiză pentru caracterizarea materialelor și evaluarea potențialului aplicativ al acestora).

În cadrul activității de cercetare desfășurată în Universitatea Politehnica Timișoara am participat la **proiecte de cercetare-dezvoltare obținute prin competiție** - **8** proiecte în programe naționale și **1** proiect internațional:

- **Proiect HURO 1001/232/2.2.2** - *Study of the interaction of toxic constituents with biomolecules towards application in environmental analysis*, METCAP, martie 2012 – august 2013, membru (expert, membru al echipei de management și persoană de contact);
- **Proiect Tip A, Cod CNCSIS 500/2000** - *Pelicule oxidice electroactive obținute prin descompunerea termică a combinațiilor heteropolinucleare având ca liganzi produși de oxidare ai polioliilor sau hidroxiacizilor* (membru);
- **Proiect Tip A, Cod CNCSIS 714**, Contract nr. 27688/14.03.2005, Tema nr. 21 - *Noi metode de sinteză a unor nanomateriale cu proprietăți controlate* (membru);
- **Proiect Tip A, Cod CNCSIS 648**, Contract nr. 27688/14.03.2005, Tema nr. 29 - *Nanocompozite de tip $Ni_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ cu proprietăți magnetice dirijate, obținute prin două metode neconvenționale de sinteză, originale* (membru);
- **Proiect Tip A, Cod CNCSIS 714, A1/GR181/19.05.2006**, Tema nr. 25 - *Noi metode de sinteză a unor nanomateriale cu proprietăți controlate* (membru);
- **Proiect Tip A, Cod CNCSIS 648**, contract 2738 din 19.05.2006 - Tema nr. 32 *Nanocompozite de tip $Ni_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ cu proprietăți magnetice dirijate, obținute prin două metode neconvenționale de sinteză, originale* (membru);
- **Proiect CEEX nr. 51/2006** - *Metode neconvenționale de sinteză a compușilor oxidici MENESCO* (membru);
- **Proiect CEEX, 47/2006** - *Consolidarea și lărgirea parteneriatului la nivel regional și european privind aplicarea metodelor electrochimice la controlul și depoluarea apelor* (membru);

- **Proiect PN-II-RU-TE-2014-4-0514**, - *Development of nanostructured magnetic composites used as nano-adsorbents and nano-catalysts with high performance in environmental applications* (membru, cercetător experimentat).

O parte dintre rezultatele obținute în cadrul acestui proiect, aflat încă în derulare, au fost valorificate prin publicarea unei lucrări într-o revistă indexată în Web of Science, în calitate de autor de corespondență (Stoia et al., 2017) și prin participarea la două conferințe: XXXVIII National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics (AICAT-GICAT 2016), septembrie 2016, Ischia (Italia) și ICSS-International Conference on Small Science 2017, San Sebastian (Spania), mai 2017, cu o **prezentare invitată (invited speaker)**.

Am participat de asemenea la realizarea a **7 contracte de cercetare-dezvoltare și consultanță cu mediul economic (contracte cu terți)**, dintre care **2** în calitate de responsabil:

- **Contract nr. 337/2005-2006** - *Determinări de laborator privind chimismul componentelor șlamului dens, rocii de cenușă și apei de infiltrație pentru termocentralele Rovinari, Turceni, Ișalnița și Drobeta*, beneficiar S.C. ISPE S.A. București (membru)
- **Contract nr. 566/11.12.2006** - *Determinări de laborator privind deșeurile din depozitele Santăul Mic (depozit vechi, extindere compartiment 1 și extindere compartiment 2) și Episcopia Bihor Balastieră CFR*, beneficiar S.C. ISPE S.A. București (membru)
- **Contract nr. 377/28.01.2008** - *Studii și determinări de laborator pe șlamul dens (produs din cenușă, zgură și subproduse de la desulfurare) de la CET Govora*, beneficiar S.C. ISPE S.A. București (membru)
- **Contract nr. 378/28.01.2008** - *Determinări de laborator privind deșeurile din depozitul Rontău (depozit vechi compartiment 1, depozit vechi compartiment 2, extindere compartiment 1 și extindere compartiment 2) aferent CET Oradea*, beneficiar S.C. ISPE S.A. București (membru)
- **Contract nr. 379/28.01.2008** - *Determinări de laborator privind chimismul componentelor șlamului dens de la CET Deva*, beneficiar S.C. ISPE S.A. București (membru)
- **Contract nr. BC 80/ 02.08.2016** - *Cercetări și investigații privind microstructura și proprietățile componentelor din industria auto*, beneficiar S.C. LEMAN INDUSTRIE ROMANIA S.R.L. (responsabil)
- **Contract subsecvent 2/21.11.2016 la contractul cadru BC 111/2016** - *Analiză privind calitatea suprafețelor unor piese din industria auto*, beneficiar CONTINENTAL AUTOMOTIVE ROMANIA S.R.L. (responsabil).

Fac parte din colectivele *Centrului de Cercetare pentru Știința și Ingineria Mediului* și al *Institutului de Cercetări pentru Energii Regenerabile*, din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Activitatea de cercetare științifică a fost valorificată prin participarea la conferințe naționale și internaționale, la sesiuni de comunicări științifice și prin publicarea a **110 articole in extenso**, dintre care:

- 42 articole publicate în reviste indexate Thomson Reuters;
- 1 articol publicat în volumul unei conferințe indexate Thomson Reuters;
- 24 articole publicate în reviste indexate în baze de date internaționale;
- 17 articole publicate în reviste neindexate în baze de date internaționale;
- 28 articole publicate în volumele unor manifestări științifice internaționale sau naționale;

Dintre articolele indexate Thomson Reuters, **28** articole sunt citate în reviste indexate Thomson Reuters, totalizând un număr de **170 citări**. Aceste citări au condus la un **indice Hirsch 7**.

Ca o expresie a recunoașterii activității de cercetare, am fost invitată ca **referent științific** de către o serie de reviste indexate în Web of Science și anume: Journal of Hazardous Materials, Adsorption Science & Technology, Desalination and Water Treatment, Journal of Chemical Engineering & Data, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Arabian Journal of Chemistry, Industrial and Engineering Chemistry Research și de reviste indexate în baze de date internaționale și anume: Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara, Banat's Journal of Biotechnology, AMS Proceedings, Journal of Nanostructure in Chemistry, International Journal of Experimental Spectroscopic Techniques, pentru care am realizat până în prezent **16 recenzii**.

Activitatea de cercetare științifică ce face obiectul acestei teze de abilitare vizează sinteza și caracterizarea a două tipuri de materiale cu aplicații în protecția mediului:

- materiale oxidice nanostructurate magnetice sau nemagnetice (capitolul I.4, lucrările 1-7)
- materiale funcționalizate prin impregnare cu diverși extractanți (capitolul I.5, lucrările 8-10).

O parte dintre materialele obținute au fost utilizate cu succes pentru adsorbția din soluții apoase diluate a unor specii chimice (coloranți sau ioni metalici), în vederea aplicării acestor procese fie pentru tratarea apelor uzate, fie pentru recuperarea unor specii chimice valoroase.

I.3. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND APLICAȚIILE MATERIALELOR OXIDICE NANOSTRUCTURATE ȘI MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE

Nanomaterialele constituie în prezent un subiect care se bucură de un deosebit interes din partea cercetătorilor, atât datorită perspectivelor pe care sinteza și caracterizarea acestora le deschid în activitatea de cercetare, dar mai ales datorită aplicațiilor pe care acestea le au în numeroase domenii, cum ar fi cataliza, purificarea apei, stocarea energiei, pile de combustie, senzori, dispozitive optoelectronice, medicină etc.

Nanomaterialele sunt intens investigate datorită proprietăților diferite pe care le prezintă comparativ cu omologii lor solizi (bulk) sau micro-structurați. Acest lucru se datorează unei creșteri a reactivității în comparație cu aceștia, deoarece materialele la scară nano prezintă rapoarte mai mari suprafață/volum, ceea ce furnizează nesaturare și, prin urmare, atomi de suprafață mai reactivi (Reddy și Yun, 2016; Sirelkhatim et al., 2015; Stankic et al., 2016).

Una dintre cele mai actuale direcții de utilizare a nanomaterialelor oxidice nanostructurate și materialelor funcționalizate este cea a **purificării apei**. Progresul științific și industrializarea au fost atât benefice cât și problematice pentru mediu și pentru populațiile umane. În prezent, cele mai mari probleme sunt cele legate de apă, care includ: epuizarea pânzelor freatice, contaminarea resurselor de apă dulce și creșterea cererii de apă dulce (datorită unei creșteri rapide a populației și urbanizării). O soluție durabilă a acestor probleme este tratarea apelor contaminate. Acestea pot să conțină o varietate mare de specii chimice provenite din ape uzate menajere sau industriale, care pot avea efecte nocive asupra mediului sau pot conduce la îmbolnăvirea oamenilor, ca de exemplu: ioni metalici, coloranți, produse farmaceutice, pesticide etc. (Hua et al., 2012; Reddy și Yun, 2016).

Din aceste motive, dezvoltarea unor metode eficiente pentru purificarea apei constituie un domeniu de cercetare deosebit de important și de actualitate. Printre metodele care pot fi utilizate în acest scop amintim: precipitarea (Fu și Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006), schimbul ionic (Fu și Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006), utilizarea membranelor (Fu și Wang, 2011; Quist-Jensen et al., 2015; Subramani și Jacangelo, 2015; Ungureanu et al., 2015; Yin și Deng, 2015), metode electrochimice (Brillas și Martinez-Huitle, 2015; Fu și Wang, 2011; Martinez-Huitle și

Brillas, 2009; Ungureanu et al., 2015), coagulare-floculare (Fu și Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006; Ungureanu et al., 2015), fito- și bio-remediere (Ungureanu et al., 2015), procese fotocatalitice (Barakat, 2011; Casbeer et al., 2012; Zhang et al., 2011), procese de oxidare avansată (Govindan et al., 2014; Litter și Quici, 2010; Muhammad et al., 2012; Stoia et al., 2017; Wang et al., 2015b; Yao et al., 2014a) și adsorbția.

Purificarea apei prin procese de adsorbție

Adsorbția este o tehnică utilizată pe scară largă pentru tratarea avansată apelor uzate datorită avantajelor pe care le prezintă dintre care pot fi amintite simplitatea, eficiența ridicată și disponibilitatea unei game variate de adsorbanti. Această tehnică este indicată în special pentru îndepărtarea din apă a acelor poluanți care nu pot fi ușor biodegradați.

Deși *cărbunile activ* este cel mai eficient și cel mai utilizat material adsorbant, mai ales în aplicații comerciale, este dificil de separat de soluția apoasă la sfârșitul procesului de adsorbție (de obicei prin filtrare sau centrifugare). În plus, suprafața cărbunelui activ este nepolară, ceea ce-l face nepotrivit pentru reținerea contaminanților anorganici, și are afinitate scăzută pentru poluanții organici cu masă moleculară mică (Fu și Wang, 2011; Reddy și Yun, 2016).

Cercetările actuale în domeniul tratării apelor sunt direcționate spre dezvoltarea unor materiale noi, cu proprietăți adsorbante avansate.

Silicatul de magneziu este cunoscut ca un material adsorbant și a fost testat pentru adsorbția unor coloranți (Ferrero, 2010), fenoli (Ciesielczyk et al, 2007) și ioni metalici (Lupa et al., 2013). Pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbante ale silicatului de magneziu, acesta a fost funcționalizat cu diferiți extractanți, ca de exemplu: 3-izocianat propil-trimetoxi-silan, 3-tiocianat propil-trimetoxi-silan, N-fenil-3-aminopropil-trimetoxi-silan pentru reținerea fenolului (Ciesielczyk et al., 2007), clorură de trihexil (tetradecil) fosfoniu pentru reținerea Cs^+ (Lupa et al., 2013), dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu pentru adsorbția La(III) (Gabor et al., 2016a), β -glicerofosfat de sodiu, bromură de tetraetil amoniu, tiouree pentru reținerea Eu(III), Nd(III), La(III) (Gabor et al., 2017).

O altă clasă de adsorbanti mult utilizați pentru eliminarea din ape uzate în special a ionilor metalici o constituie *rășinile schimbătoare de ioni* și în special cele de tip Amberlite XAD din noua generație. Acestea au fost utilizate pentru reținerea metalelor grele din ape, atât în vederea purificării acestora, cât și în scopuri de monitorizare, pentru preconcentrarea contaminanților diluați la un nivel potrivit, care să depășească limita de detecție a instrumentelor pentru analiză (Ahmad et al, 2015). Termenul „metale grele” descrie un grup de metale și metaloizi cu densitatea

mai mare de 4000 kg/m^3 , de exemplu: plumb, zinc, crom, cadmiu, mercur, arsen, cupru, nichel. Metalele grele sunt componenți naturali ai scoarței terestre și pot fi eliberate în mediu ca urmare a unor fenomene naturale sau activități umane (minerit, finisarea metalelor, vopsire, tipărire, producerea pesticidelor și îngrășămintelor). Deși unele sunt micro-nutrienți esențiali pentru organismele vii, fiind utilizate în cantități foarte mici, în cantități ceva mai mari devin toxice pentru acestea. Majoritatea metalelor grele sunt foarte toxice, cancerigene și mutagene, chiar la concentrații relativ mici. Formele cele mai toxice ale acestor metale sunt speciile ionice în stările de oxidare stabile (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+}). Aceste specii reacționează cu bio-molecule din organismele vii și formează compuși stabili, toxici și dificil de degradat (Gómez-Pastora et al., 2014; Hashim et al., 2011).

Adsorbantii din clasa rășinilor XAD sunt materiale polimerice foarte poroase, cu structură tridimensională rigidă, suprafața specifică și rezistență mecanică mari, care se prezintă sub forma unor mărgelile sferice. În funcție de natura matricii polimerice, ele pot fi împărțite în două categorii principale: rășini pe bază de polistiren-divinil benzen (XAD-1, XAD-2, XAD-4, XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010) și rășini pe bază de esteri ai acidului poli-acrilic (XAD-7, XAD-8 și XAD-11). Aceste materiale pot fi utilizate ca atare sau după modificarea suprafeței prin impregnare fizică sau funcționalizare chimică (Ahmad et al., 2015).

O serie de rășini de tip Amberlite au fost utilizate ca atare, fără modificări, de exemplu: XAD-4, XAD-7, XAD-16 pentru reținerea alizarinei (1,2-dihidroxi-anthrachinonă) (Abdullah et al., 2009), XAD-16 pentru reținerea ionilor de plumb, bismut, aur, paladiu și cadmiu (Elçi et al., 2000), Amberlite XAD-2000 pentru reținerea ionilor de fier, plumb și crom (Elçi et al., 2008). Rășini nemodificate de tip copolimer polistiren – divinil benzen, Amberjet UP1400 și Amberlite IR120-Na, au fost utilizate pentru eliminarea ionilor de cesiu din soluții apoase (Negrea et al., 2013b).

Una dintre modalitățile cele mai comune, facile, simple și accesibile pentru modificarea suprafeței rășinilor în vederea îmbunătățirii proprietăților adsorbante este impregnarea acestora cu diferiți agenți de chelare. Gama de substanțe utilizate în acest scop este foarte extinsă; câteva exemple sunt: Amberlite XAD-2 impregnat cu Cyanex272 - acid bis (2,4,4-trimetil-pentil) fosfinic, Cyanex302 - acid bis (2,4,4-trimetil-pentil) monotiofosfinic pentru reținerea U(VI) (Karve și Rajgor, 2008; Karve și Pandey, 2012), Amberlite XAD-7 impregnat cu albastru de toluidină pentru reținerea Cr(VI) (Hosseini-Bandegharai et al., 2010), Amberlite XAD-4 impregnat cu Aliquat-336 pentru adsorbția La(III) și Gd(III) (El-Sofany, 2008), Amberlite XAD-7 impregnat cu acid di(2-etilhexil) fosforic pentru reținerea Cr(III) (Ciopec et al., 2012; Davidescu et al., 2011) și pentru reținerea Cd(II) și Zn(II) (Ciopec et al., 2011a), Amberlite XAD-8 impregnat cu acid di(2-etilhexil) fosforic

pentru reținerea Cr(III) (Ciopec et al., 2011b), Amberlite XAD-7 impregnat cu β -glicerofosfat de sodiu pentru reținerea La(III) (Gabor et al., 2016b).

În practică s-a constatat că uneori rășinile impregnate nu pot fi reutilizate în numeroase cicluri datorită levigării parțiale a extractantului. Pentru a elimina acest neajuns, rășinile pot fi funcționalizate chimic prin imobilizarea a diferiți substituenți (Ahmad et al., 2015), de exemplu: XAD-2 funcționalizat cu acid salicilic prin intermediul grupelor azo și apoi cu acid iminodiacetic pentru reținerea Pb(II) (Panahi et al., 2011), XAD-7 cuplată cu fenol prin intermediul grupelor azo urmată de modificare cu bromură de alil pentru reținerea Cu(II) (Nezhati et al., 2010), XAD-4 modificată cu *N,N*-bis(saliciliden)ciclohexandiamină pentru reținerea Cu(II), Pb(II) și Ni(II) (Topuz și Macit, 2011), XAD-16 funcționalizat cu α -benzoinoximă pentru reținerea Cd(II) (Tiwari et al., 2016), rășină de tip copolimer polistiren-divinilbenzen funcționalizată cu grupe aminofosfinice prin intermediul unor grupe amino utilizată pentru reținerea Cu(II) și Ni(II) (Ciopec et al., 2013), XAD-4 funcționalizat prin intermediul grupelor azo cu 1,8-diaminonafalină pentru reținerea Cu(II), Cd(II) și Pb(II) (Hoque et al., 2015).

Oxizii metalici nanostructurați, ca de exemplu oxizi de fier (ghoetită FeOOH, hematită α -Fe₂O₃, maghemită γ -Fe₂O₃, magnetită Fe₃O₄), mangan, aluminiu, zinc, titan, ceriu, sunt considerați materiale promițătoare în special în vederea utilizării ca adsorbânți pentru îndepărtarea metalelor grele, oxoanionilor (în special ai arsenului), coloranților și a altor poluanți organici din sisteme apoase (Adegoke et al., 2013; Chen et al., 2014a; Hashim et al., 2011; Hua et al., 2012; Lata și Sammader, 2016; Mohan și Pittman, 2007; Mohapatra și Anand, 2010; Ungureanu et al., 2015).

Materialele adsorbante cu fier au fost studiate intensiv în special ca adsorbânți pentru specii cu arsen, datorită afinității dintre aceste elemente. Arsenul este al douăzecilea element ca abundență în scoarța terestră și se găsește în compoziția a peste 300 minerale, de obicei în combinație cu sulful, oxigenul și fierul. Arsenul poate fi mobilizat prin procese naturale (intemperii, activități biologice, emisii vulcanice) sau activități umane (mineritul, arderea combustibililor fosili, utilizarea compușilor cu arsen în agricultură - insecticide, pesticide, erbicide). Formele solubile ale arsenului care se găsesc în mediul înconjurător sunt oxoanionii As(III), oxoanionii As(V), acidul monometil arsenic și acidul dimetil arsenic. Distribuția speciilor As(III) și As(V), mai răspândite în apele naturale, depinde de pH și de condițiile redox: arsenitul (forma trivalentă) predomină în apele subterane (condiții anaerobe), iar arseniatul (forma pentavalentă) predomină în apele de suprafață (condiții aerobe) (Smedley și Kinniburgh, 2002; Ungureanu et al., 2015; Zhang et al., 2017).

Este cunoscut faptul că dozele mari de arsen sunt toxice pentru om, dar expunerea cronică pe termen lung la compuși anorganici care conțin arsen poate fi, de asemenea, dăunătoare sănătății. Simptomele de intoxicație cronică de ființe umane sunt numeroase: conjunctivită, hiperkeratoză, cangrenă la nivelul membrelor, cancer de piele, ficat, plămân, rinichi, vezică urinară. Expunerea la arsenul anorganic în timpul sarcinii poate conduce la malformații congenitale și avort spontan. Din aceste motive, Organizația Mondială a Sănătății (OMS) a recomandat în anul 1993 o limită maximă admisă în apa potabilă, de 10 μg arsen/L (Borah et al., 2008; Banerjee et al., 2008; Gupta și Ghosh, 2009; Negrea et al., 2010a; Ungureanu et al., 2015;).

Ținând cont de abundența arsenului în mediu, reducerea concentrației lui în apa potabilă la valori sub această limită este o problemă dificilă, de actualitate și critică în multe țări ale lumii. Rezolvarea acestei probleme a constituit scopul unui număr mare de cercetători, care au dezvoltat o serie de materiale pentru adsorbția speciilor arsenului. Dintre acestea, foarte eficiente s-au dovedit materialele pe bază de oxizi sau hidroxizi de fier, dintre care pot fi amintite: goetita, magnetita și hematita (Aredes et al., 2012); oxihidroxid de fier (Raul et al., 2014), oxizi binari Fe(III)-Ti(IV) (Gupta și Ghosh, 2009); hidroxid feric granular (Banerjee et al., 2008); un deșeu cu conținut mare de fier, având ca și constituenți goetita și lepidocrocita (Negrea et al., 2010a); oxid mixt de Fe(III)-Ce(IV) (Basu et al., 2013; Chen et al., 2013); MnFe_2O_4 și CoFe_2O_4 (Zhang et al., 2010); oxid binar Cu(II)-Fe(III) (Zhang et al., 2013); amestec binar de oxizi Fe_2O_3 - SiO_2 (Negrea et al., 2010b).

Atunci când pentru îndepărtarea din apă a diferitelor specii poluante sunt utilizate materiale adsorbante, una dintre cele mai dificile probleme care apare este separarea eficientă a particulelor solide la sfârșitul procesului. Mai ales în cazul adsorbanților nebiodegradabili, pentru a evita poluarea secundară separarea și recuperarea acestora este esențială. Dintre materialele din noua generație dezvoltate până în prezent, nano-adsorbanții magnetici sunt cei mai promițători. Aceștia au suprafață specifică mare, morfologie reglabilă și mai ales, prezintă avantajul că pot fi ușor separați de soluția apoasă prin utilizarea unui câmp magnetic. În ultimii ani, feritele spinelice au fost prima alegere pentru aplicațiile de tratare a apei, deoarece nu numai că au dimensiuni nanometrice, dar au și proprietăți magnetice și un raport mare suprafață/volum (Ambashta și Sillanpää, 2010; Gómez-Pastora et al., 2014; Reddy și Yun, 2016; Trujillo-Reyes et al., 2014).

În literatura de specialitate există un număr foarte mare de studii dedicate utilizării nano-adsorbanților magnetici pentru reținerea din apă a unor specii poluante, dintre care enumerăm câteva:

- ioni ai metalelor grele – pentru adsorbția Cr(VI): maghemită (Hu et al., 2005), $MnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ (Hu et al., 2007); $MnFe_2O_4$ (Yang et al., 2013);
- coloranți – pentru reținerea roșului de Congo: ferită de cobalt dopată cu gadolinu (Zhao et al., 2014a), ferită de zinc (Muntean et al., 2013), ferite de cobalt, nichel, cupru (Stoia și Muntean, 2015), ferită $Fe_{3-x}La_xO_4$ (Wang et al., 2011), $MnFe_2O_4$ (Yang et al., 2014), maghemită (Afkhami și Moosavi, 2010); $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (Chen et al., 2014b), $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Liu et al., 2015), $ZnFe_2O_4$ (Rahimi et al., 2011); MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) (Wang et al., 2012); pentru adsorbția roșului acid 88 $ZnFe_2O_4$ (Konicki et al., 2013); pentru adsorbția albastrului de metil $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Liu et al., 2013) și $MnFe_2O_4$ (Yang et al., 2014);
- alți poluanți organici: MFe_2O_4 (M = Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) pentru adsorbția unor tetraciline (BaO et al., 2013);
- specii ale arsenului: $MnFe_2O_4$ și $CoFe_2O_4$ (Zhang et al., 2010); magnetită (Mamindy-Pajany et al., 2011); $CuFe_2O_4$ (Tu et al., 2012).

Materialele sub formă de nano-particule prezintă câteva probleme. Datorită energiei superficiale mari, forțelor van der Waals și interacțiunilor dipolare magnetice, particulele tind să se aglomereze. În plus, poate avea loc trecerea în soluție a ionilor din feritele pure. S-a încercat rezolvarea acestor probleme prin obținerea unor materiale compozite magnetice, cu performanțe adsorbante îmbunătățite și stabilitate ridicată, prin combinarea oxizilor magnetici cu diferite materiale cum sunt în special polimerii și cărbunele activ (Lofrano et al., 2016; Reddy și Yun, 2016): $MnFe_2O_4$ /acid poliacrilic pentru adsorbția albastrului de metilen (Wang et al., 2015a); Fe_3O_4 /poliacrilamidă pentru adsorbția Cd(II), Pb(II), Co(II) și Ni(II) (Zhao et al., 2014b); $\gamma-Fe_2O_3$ /polipirol și $\gamma-Fe_2O_3$ /polianilină pentru reținerea Cr(VI) și Cu(II) (Chávez-Guajardo et al., 2015); Fe_3O_4 /cărbune activ pentru adsorbția Hg(II) (Faulconer et al., 2012); $CoFe_2O_4$ /cărbune activ pentru adsorbția verdelei de malachit (Ai et al., 2010); $CuFe_2O_4$ /cărbune activ pentru adsorbția oranjului acid II (Zhang et al., 2007a); Fe_xO_y /cărbune activ pentru adsorbția metiloranjului și fenolului (Istratie et al., 2017); Fe_xO_y /cărbune activ pentru adsorbția albastrului de metilen (Stoia et al., 2015b); $NiFe_2O_4$ /cărbune activ pentru adsorbția metiloranjului (Jiang et al., 2015); $MnFe_2O_4$ /cărbune activ pentru adsorbția tetraciclinei (Shao et al., 2012); $CoFe_2O_4$ /nanotuburi de carbon pentru adsorbția albastrului de metilen (Farghali et al., 2012); $NiFe_2O_4$ /nanotuburi de carbon pentru adsorbția verdelei de metil (Bahgat et al., 2013); $CoFe_2O_4$ /grafene pentru adsorbția metiloranjului (Li et al., 2011a).

O altă modalitate de a preveni agregarea nanoparticulelor magnetice și pentru a le reduce posibilele efecte toxice este modificarea suprafeței acestora, mai ales cu materiale biodegradabile

sau biocompatibile. Totuși, aceasta poate conduce la diminuarea numărului de centri activi disponibili pe suprafața acestora pentru adsorbția poluanților și la îngreunarea separării particulelor în câmp magnetic (Gómez-Pastora et al., 2014; Hua et al., 2012; Reddy și Yun, 2016). Câteva exemple sunt: nanoparticule de $MnFe_2O_4$ funcționalizate cu grupe amino folosind 3-aminopropil-trietoxisilan pentru reținerea $Sb(III)$ (Rooygar et al., 2014); Fe_3O_4 modificată prin fixarea covalentă a acidului poliactic, urmată de funcționalizare cu grupe amino prin intermediul dietilentriaminei pentru reținerea $Cu(II)$ și $Cr(VI)$ (Huang și Chen, 2009); $CoFe_2O_4$ funcționalizată cu grupe tiol folosind 3-mercaptopropil-trimetoxisilan pentru reținerea $Hg(II)$ (Viltužnik et al., 2015) și $Pb(II)$ (Viltužnik et al., 2013); $MnFe_2O_4$ modificată cu chitosan pentru reținerea $Cu(II)$ (Meng et al., 2015; Xiao et al., 2013b) și $Cr(VI)$ (Xiao et al., 2013a,b).

Purificarea apei prin procese de oxidare avansată

Pentru eliminarea din apă a poluanților ne-biodegradabil sau dificil de degradat prin procese de tratare primară și secundară, este necesar tratamentul terțiar care cuprinde procese de oxidare avansată, ca de exemplu oxidare chimică, oxidare catalitică, oxidare termică etc. Procesele de oxidare avansată constituie unele dintre cele mai promițătoare metode pentru degradarea poluanților organici din apă. Ele se bazează pe generarea unor specii reactive, cum sunt radicalii hidroxil ($HO\bullet$) și sulfat ($SO_4\bullet^-$), care sunt oxidanți puternici și reacționează neselectiv. În anumite condiții, poluanții pot fi complet mineralizați la produși nedăunători (CO_2 , H_2O , acizi organici cu catenă scurtă). Generarea radicalilor se realizează de obicei pornind de la H_2O_2 , O_3 , peroxomonosulfat (PMS) sau peroxodisulfat (PDS), cu ajutorul metalelor tranziționale sau radiațiilor din domeniul ultraviolet/vizibil (processe fotochimice). În special procesele care au loc în sisteme eterogene sunt intens studiate datorită unor avantaje pe care le oferă, cum sunt operarea la temperatura ambiantă și presiune normală și recuperarea facilă a catalizatorului (în special în cazul materialelor magnetice) în vederea reutilizării (Deng et al., 2016; Gómez-Pastora et al., 2017; Govindan et al., 2014; Litter și Quici, 2010; Muhammad et al., 2012; Stoia et al., 2017; Yao et al., 2014a).

Câteva exemple de utilizare a proceselor de oxidare avansată pentru degradarea unor poluanți organici sunt: activarea PMS de către $\alpha-MnO_2$ pentru degradarea fenolului (Wang et al., 2015b); degradarea fenolului prin activarea PMS de către oxizi de mangan (Saputra et al., 2013a); degradarea fenolului prin activarea PMS de către oxizi spinelici Mn_3O_4 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 (Saputra et al., 2013b); degradarea unor coloranți organici (violet de metil, metiloranj, albastru de metilen, Orange II și Rodamină B) prin activarea PMS de către $MnFe_2O_4$ și materiale hibride $MnFe_2O_4$ -

grafene (Yao et al., 2014a); degradarea fenolului prin activarea PDS către MnFe_2O_4 (Stoia et al., 2015a,2017); degradarea colorantului Orange II prin activarea PMS de către MnFe_2O_4 (Deng et al., 2016); degradarea pentaclorofenolului prin activarea PMS, PDS și H_2O_2 de către ioni $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ generați electrochimic (Govindan et al., 2014); degradarea fenolului de către oxizi de mangan în prezența/absența radiației UV (Zhang et al., 2011); degradarea fotocatalitică a metiloranjului în prezența unor nanocompozite bifuncționale (magnetice/optice) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ (Xia et al., 2011); degradarea fotocatalitică a rodaminei B în prezența unor nanocompozite magnetice $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{BiOCl}$ (Yao et al., 2014b); degradarea fotocatalitică a metiloranjului în prezența unor nanocompozite magnetice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ de tip core-shell (Tian et al., 2011); degradarea fotocatalitică în prezența ZnFe_2O_4 a fenolului (Cao et al., 2009), metiloranjului (Jadhav et al., 2011) și rodaminei B (Li et al., 2011b).

Aplicații biomedicale ale materialelor oxidice nanostructurate

Printre aplicațiile bio-medicale ale materialelor nanostructurate pot fi enumerate: bio-deteția, imagistica medicală, diagnosticul medical, administrarea medicamentelor, agenți antibacterieni, hipertermie pentru tratamentul cancerului (Berry et al., 2009; Kumar et al., 2017; Pankhurst et al., 2009; Sharifi et al., 2012; Stankic et al., 2016; Valenzuela, 2012; Vinardell și Mitjans, 2015; Wu et al., 2015).

În vederea utilizării lor în acest tip de aplicații, nanoparticulele trebuie să îndeplinească o serie de condiții esențiale: să fie foarte bine caracterizate din punct de vedere al compoziției, dimensiunilor, cristalinității și morfologiei; pentru a controla dozarea, nanomaterialele trebuie să fie stabilizate și neaglomerate; și, cel mai important, trebuie să fie biocompatibile (Stankic et al., 2016).

Utilizarea **agenților antibacterieni** tradiționali, în special în produse alimentare, ambalaje, produse cosmetice, medicină, a condus la creșterea rezistenței microbilor față de aceștia. În prezent, rezistența microbilor la antibiotice a atins un nivel critic și a impus intensificarea cercetărilor în direcția găsirii unei soluții. În explorarea diverselor opțiuni pentru a rezolva această problemă, au apărut ca și candidați promițători nanomaterialele anorganice cum ar fi nanoparticule de oxizi metalici, deoarece în comparație cu materialele organice acestea posedă durabilitate, stabilitate și selectivitate mai mari și toxicitate mai scăzută (Kumar et al., 2017; Stankic et al., 2016).

În vederea modificării și reglării efectului antibacterian al acestor materiale, este necesară dezvoltarea unor metode de sinteză reproductibile și care să conducă la obținerea unor

nanoparticule având caracteristicile dorite (de exemplu dimensiuni, formă, morfologie, defecte în rețeaua cristalină). Pentru realizarea acestui deziderat, este esențială utilizarea unor metode de investigare care să conducă la o caracterizare cât mai bună a acestor materiale. De exemplu, s-a stabilit că activitatea antibacteriană este afectată de morfologia cristalelor și se intensifică la creșterea constantei de rețea și la scăderea dimensiunii particulelor (Stankic et al., 2016; Talebian et al., 2013; Yamamoto et al., 2004; Zhang et al., 2007b).

Ca potențiale noi materiale cu acțiune antimicrobiană au fost investigați oxizi metalici nanostructurați ca: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Ag_2O , CaO , MgO , CuO și ZnO (Azam et al., 2012a,b; Chang et al., 2012; Gupta et al., 2013; Jin și He, 2011; Kumar et al., 2017; Sirelkhatim et al., 2015; Stankic et al., 2016). Acești oxizi prezintă toxicitate relativ mică față de celulele umane, cost scăzut și efect inhibitor față de o largă varietate de microorganisme, ceea ce îi recomandă pentru posibila utilizare ca agenți antimicrobieni împotriva bacteriilor, virușilor și a altor microorganisme patogene, pentru textile, produse cosmetice, în domeniul bio-medical și în industria aditivilor alimentari (Kumar et al., 2017; Stankic et al., 2016).

Dintre acești oxizi, oxidul de zinc a fost intens cercetat în vederea utilizării ca agent antimicrobian. Oxidul de zinc este bio-compatibil, nu este toxic, prezintă stabilitate foto-chimică și a fost inclus pe lista materialelor sigure de către U.S. Food and Drug Administration (21CFR182.8991) (Kumar et al., 2017; Xie et al., 2011). Oxidul de zinc prezintă o acțiune bactericidă semnificativă asupra unei varietăți largi de bacterii gram-pozitive și gram-negative cum sunt *Escherichia coli*, *S. enteritidis* și *Streptococcus pyogenes*. Studiile efectuate au arătat că proprietățile antibacteriene sunt influențate puternic de mărimea, morfologia și suprafața specifică a nanoparticulelor de oxid de zinc. Creșterea suprafeței specifice a oxidului de zinc conduce la intensificarea acțiunii antibacteriene. Morfologia nanoparticulelor de oxid de zinc poate fi reglată prin utilizarea agenților tensioactivi care previn aglomerarea acestora și le stabilizează prin respingere sterică sau electrostatică. În plus, funcționalizarea suprafeței particulelor cu grupări polare îmbunătățește interacțiunile dintre acestea și pereții celulelor bacteriene (Kumar et al., 2017).

Relizările recente în domeniul oxizilor metalici nanostructurați includ obținerea unor materiale care conțin două sau mai multe componente metalice. Aceste materiale, ca de exemplu $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, ZnO dopat cu Ta sau Fe, MgO dopat cu Ti, nanocompozite $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CuZnFe}_2\text{O}_4$, sunt studiate intens ca potențiali agenți antimicrobieni datorită efectului sinergetic benefic al componentelor lor. Aceste materiale pot reprezenta soluții promițătoare pentru problemele

observate în cazul oxizilor puri, cum ar fi citotoxicitatea ridicată sau aglomerarea (Stankic et al., 2016).

În domeniul bio-medical și-au găsit utilizări o clasă importantă de nano-materiale oxidice, și anume cele care prezintă proprietăți magnetice.

Nano-particulele magnetice (de exemplu ferite) pot fi utilizate pentru a **transporta medicamente** sau alți compuși biologic activi (enzime, oligonucleotide, anticorpi) în interiorul organismului, spre anumite țesuturi, sub acțiunea unui câmp magnetic extern (Kumar și Mohammad, 2011; Valenzuela, 2012).

Particulele superparamagnetice de magnetită Fe_3O_4 sunt folosite în **imagistica medicală** (rezonanță magnetică nucleară RMN), fiind asociate selectiv cu zonele sănătoase ale unor țesuturi. Deoarece aceste particule modifică viteza de revenire a protonului din starea excitată în starea fundamentală, care stă la baza analizei RMN, pentru aceste zone sănătoase se obține un contrast diferit, întunecat-mai întunecat (Valenzuela, 2012).

Una dintre opțiunile pentru **tratarea cancerului** este **hipertermia**, care constă în încălzirea la 41-46 °C a unor anumite țesuturi sau organe, cu ajutorul undelor radio, microundelor sau radiațiilor laser. Hipertermia este un tratament foarte promițător pentru cancer, deoarece celulele tumorale sunt considerate mai sensibile la căldură decât cele normale, datorită metabolismului lor accelerat. În hipertermie poate fi utilizată energia termică datorată histerezei feritelor. În acest scop a fost investigată utilizarea magnetitei dar și a unor ferite spinelice MFe_2O_4 (în care $M = Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Co^{2+}+Zn^{2+}, Mn^{2+}+Zn^{2+}$); acestea prezintă proprietăți magnetice care pot fi reglate pentru utilizarea în hipertermie (Dutz et al., 2009; Kim et al., 2005; Kumar și Mohammad, 2011; Sharifi et al., 2012; Valenzuela, 2012;). Aceste ferite s-au bucurat de o atenție specială din parte cercetătorilor datorită toxicității scăzute, obținerii facile și stabilității fizice și chimice. Problemele legate de biocompatibilitate și toxicitate pot fi rezolvate prin utilizarea unor agenți de acoperire (polietilen glicol, alcool polivinilic, poliesteri sintetici, chitosan) (Laurent et al., 2011; Sharifi et al., 2012).

I.4. MATERIALE OXIDICE NANOSTRUCTURATE - SINTEZĂ, CARACTERIZARE ȘI APLICAȚII ÎN PROCESE DE ADSORBȚIE A COLORANȚILOR

Am început activitatea de cercetare în domeniul obținerii și caracterizării materialelor oxidice în anul 1998, după ocuparea prin concurs a postului de asistent universitar la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului. Rezultatele obținute au fost valorificate prin publicarea în perioada 1998-2001 a 5 lucrări științifice *in extenso*, printre care prima lucrare pe care am publicat-o într-o revistă indexată în Web of Science (Caizer et al., 2001). Cercetările au urmărit studiul reacțiilor de oxidare a unor dioli cu azotați de nichel și cobalt (Niculescu et al., 1998), respectiv sinteza feritei de nichel-zinc prin descompunerea termică a combinațiilor complexe și caracterizarea acesteia din punct de vedere al comportamentului termic, compoziției de faze și proprietăților magnetice (Caizer et al., 2000; Caizer et al., 2001; Ștefănescu et al. 2000a,b).

Am început activitatea de cercetare în domeniul proceselor de adsorbție în anul 2009, cercetările experimentale fiind orientate spre studiul proceselor de adsorbție a speciilor arsenului din soluții apoase pe materiale oxidice (oxizi de fier) dar și pe un material neconvențional – nămol cu conținut ridicat de fier (parțial sub formă de oxihidroxizi, goetit și lepidocrocit), un deșeu rezultat de la epurarea apelor uzate provenite de la acoperirile galvanice. Primele rezultate au fost valorificate în anul 2010, prin publicarea a două lucrări în reviste cotate ISI (Negrea et al., 2010a,b), a unei lucrări într-un proceeding indexat în Web of Science (Negrea et al., 2010c) și a două lucrări în reviste indexate în baze de date internaționale (Negrea et al. 2010d,e).

Metode de sinteză a materialelor oxidice nanostructurate

Proprietățile fizico-chimice ale materialelor oxidice, și prin urmare comportarea în diferite aplicații, sunt puternic influențate de compoziția și microstructura acestora, care depind de metoda de sinteză utilizată (Sharifi et al., 2012; Stankic et al., 2016; Wu et al., 2015).

Metoda co-precipitării este considerată clasică și se bazează pe precipitarea oxihidroxizilor metalici în soluție (apoasă) plecând de la precursori - săruri (de obicei azotați, cloruri sau sulfăți), cu ajutorul unui agent de precipitare (NaOH, KOH, NH₃, amine). Dimensiunile, proprietățile magnetice și gradul de aglomerare a nanoparticulelor obținute depind de natura precursorului, natura agentului precipitant și de adăugarea lentă sau rapidă a acestuia, pH, tărie

ionică, modul de uscare a pulberii sintetizate. Adăugarea surfactanților sau a unor biomolecule în timpul procesului poate contribui la o dispersie mai bună a particulelor și la îmbunătățirea biocompatibilității. Printre avantajele acestei metode pot fi enumerate simplitatea, costul scăzut, temperatura de sinteză joasă, posibilitatea de a utiliza apa ca mediu pentru sinteză, flexibilitatea în reglarea proprietăților interne și superficiale. Ca dezavantaje pot fi amintite distribuția largă a dimensiunii particulelor și necesitatea utilizării în anumite situații a unor baze tari ca agenți de precipitare (Sharifi et al., 2012; Stankic et al., 2016; Wu et al., 2015).

Metoda hidrotermală și metoda solvotermală sunt utilizate pentru prepararea unei largi varietăți de nanomateriale. Precursorii sunt dispersați într-un solvent potrivit, iar soluțiile apoase sau neapoase obținute sunt introduse într-un container închis (de obicei o autoclavă din oțel inoxidabil căptușită cu Teflon) și încălzite la temperaturi de 130-250 °C sub presiuni de 0,3–4 MPa. Dimensiunile, forma, compoziția și structura cristalină a particulelor obținute sunt influențate de natura și concentrația reactanților, raportul solvent/agent reducător (de obicei polioli), temperatură, presiune și timpul de reacție. În timpul sintezei pot fi adăugați și în acest caz surfactanți care să limiteze aglomerarea nanoparticulelor. Ca avantaje ale acestei metode pot fi amintite costul scăzut și posibilitatea aplicării pentru producția la scară mare a oxizilor metalici (Sharifi et al., 2012; Stankic et al., 2016; Wu et al., 2015).

Metoda sol-gel se bazează pe hidroliza unor precursori lichizi și formarea unor soli coloidali. Această metodă poate fi aplicată la temperaturi joase și poate fi utilizată pentru obținerea unor nanoparticule monodisperse, dar cu dimensiuni destul de mari (zeci până la sute de nanometri). Ca precursori pot fi utilizați compuși metal-organici (metale sau metaloizi combinați cu diferiți liganzi) care prin procese de hidroliză și policondensare lente formează un sol coloidal. Acesta se transformă într-un gel coloidal, constituit dintr-o rețea (formată din aglomerări de particule coloidale) care înglobează o fază lichidă. De exemplu, hidroliza unor precursori metal-organici, cum sunt alcoxisilanii, conduce la obținerea oxo-hidroxizilor corespunzători. Prin condensarea acestora se formează o rețea de hidroxizi metalici, un gel poros, care prin uscare și încălzire conduce la particule de oxizi foarte fine și poroase (Sharifi et al., 2012; Stankic et al., 2016; Wu et al., 2015).

Metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe de tip carboxilat permite obținerea la temperaturi relativ joase (250-300 °C), cu un randament de practic 100 %, a unor pulberi oxidice cu particule de dimensiuni nanometrice, puritate mare și tendință scăzută de aglomerare. Precursorul sistemelor oxidice, complexul de tip carboxilat, este obținut prin reacția redox între azotați metalici și polioli (etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol și 1,4-butandiol,

alcool polivinilic, polietilenglicol etc.). Prin această metodă originală au fost preparate sisteme oxidice cu diverse compoziții: ferite de nichel-zinc (Caizer et al., 2001; Ștefănescu et al., 2010), ferită de cobalt (Ștefănescu et al., 2009), ferită de nichel (Stoia et al., 2012), γ -Fe₂O₃ (Grigorie et al., 2014,2015; Ștefănescu și Ștefănescu, 2013), α -Fe₂O₃ (Ștefănescu et al., 2015c), ferită de zinc și ferită de magneziu (Stoia et al., 2013), ferită de zinc (Muntean et al., 2013), ferite de cobalt, nichel, cupru (Stoia și Muntean, 2015), ferită de mangan (Stoia et al., 2015a,2017), ferite de cobalt-zinc (Muntean et al., 2016; Ștefănescu et al., 2015a), ZnO, Al₂O₃ și ZnAl₂O₄ (Grigorie et al., 2017a), oxizi de crom CrO și Cr₃O₄ (Ștefănescu et al., 2015b), cromit de cupru CuCr₂O₄ (Berei et al., 2017), nanocompozite ZnO-SiO₂ (Grigorie et al., 2017b).

I.4.1. MATERIALE OXIDICE CU STRUCTURĂ SPINELICĂ

Materialele oxidice pe bază de oxizi de fier (hematită α -Fe₂O₃, maghemită γ -Fe₂O₃, magnetită Fe₃O₄, fier zero-valent), și în special cele cu proprietăți magnetice, au fost intens studiate datorită abundenței naturale, prețului scăzut și faptului că sunt inofensive față de mediu. În funcție de condițiile de mediu, magnetita se poate transforma în alți oxizi, ceea ce afectează proprietățile magnetice și poate conduce la agregarea nanoparticulelor. În plus, magnetita este instabilă la valori mici ale pH-ului. De aceea, oxizii de tip ferită au atras o atenție specială, datorită proprietăților magnetice mai intense, rezistenței la oxidare mai mari și suprafeței specifice mai mari. Feritele sunt mai rezistente în mediu acid, ceea ce reprezintă un avantaj în cazul utilizării lor în domeniul purificării apei, deoarece pot fi folosite într-un interval de pH mai larg (Reddy și Yun, 2016).

În funcție de structura cristalină și ordonarea magnetică, feritele sunt clasificate în spinelice, garnet, hexa- și ortoferite. Datorită proprietăților fizico-chimice, o atenție specială au atras **feritele spinelice**. Acestea au compoziția generală MFe₂O₄ sau MO·Fe₂O₃ și au o structură cristalină similară cu cea a mineralului natural spinel MgAl₂O₄.

În celula elementară cubică a feritelor spinelice, împachetarea strânsă a atomilor de oxigen formează 96 goluri (64 tetraedrice și 32 octaedrice). Celula elementară conține 8 unități formulare (M₈Fe₁₆O₃₂), în care 32 atomi de oxigen formează o structură cubică cu fețe centrate strâns împachetată, cu 8 cationi ocupând goluri tetraedrice (pozițiile A) și ceilalți 16 cationi ocupând jumătate dintre cele 32 goluri octaedrice (pozițiile B). Prin urmare, cei 24 cationi ocupă doar o parte dintre cele 96 goluri disponibile în celula elementară, un număr semnificativ de goluri

rămânând neocupate și permițând astfel migrarea cationilor între pozițiile A și B. Pe baza distribuției cationilor în golurile octaedrice și tetraedrice, feritele spinelice sunt împărțite în normale, inverse și mixte. Ocuparea golurilor determină proprietățile fizico-chimice ale feritelor și depinde de raza ionică și valența cationilor, dimensiunile golurilor, temperatură și energia electrostatică (Ben Ali et al., 2016; Gore et al., 2015; Hou et al., 2010; Reddy și Yun, 2016; Yadav et al., 2016).

În feritele cu structură spinelică normală, MFe_2O_4 , cationii divalenți mai mici M^{2+} ocupă poziții tetraedrice A, iar majoritatea cationilor trivalenți Fe^{3+} ocupă poziții octaedrice (B). Exemple de ferite spinelice normale sunt $ZnFe_2O_4$ și $CdFe_2O_4$ (Fig. 1). Într-o structură spinelică inversă, $Fe[MFe]O_4$, jumătate din ionii trivalenți ocupă poziții tetraedrice, iar cealaltă jumătate împreună cu cationii divalenți ocupă poziții octaedrice. Exemple de ferite spinelice inverse sunt $MgFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ și Fe_3O_4 (Fig. 2). În structurile spinelice mixte, distribuția cationilor poate fi redată ca $(M_{1-x}Fe_x)[M_{x/2}Fe_{1-x/2}]_2O_4$, în care x este gradul de inversie, parantezele rotunde indică pozițiile tetraedrice, iar parantezele pătrate pozițiile octaedrice (Reddy și Yun, 2016).

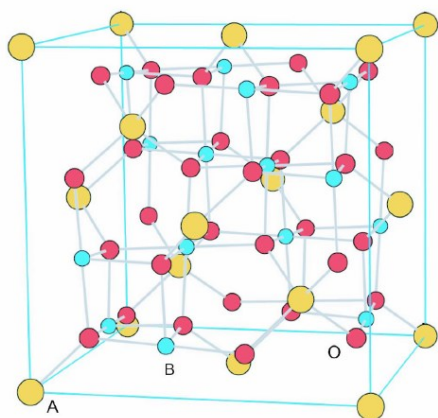


Fig. 1. Structură spinelică normală (Seko et al., 2006)

(cu acceptul American Physical Society)

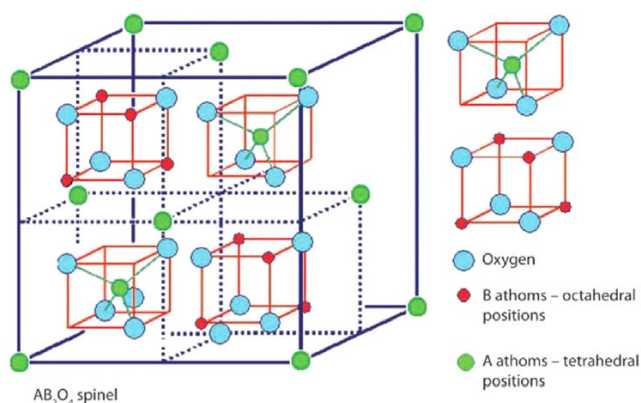


Fig. 2. Structură spinelică inversă (Houshiar et al., 2014)

(cu acceptul Elsevier)

Proprietățile magnetice ale feritelor derivă din cuplajul anti-feromagnetic între sub-rețelele tetraedrice și octaedrice (Makovec et al., 2009; Rahimi et al., 2013). Proprietățile magnetice ale feritelor pot fi modificate semnificativ, fără a schimba structura cristalină spinelică, prin substituirea cationilor divalenți M^{2+} ($M = Co, Mn, Ni, Zn$ etc.).

I.4.1.1. Ferită de cobalt-zinc

Dintre diferitele ferite, feritele spinelice de cobalt-zinc sunt atractive în special pentru aplicații bio-medicale datorită temperaturii Curie adecvate, anizotropiei magneto-cristaline, magnetizării de saturație moderate și comportamentului super-paramagnetic la temperatura camerei (Sharifi et al., 2012; Shen et al., 2010).

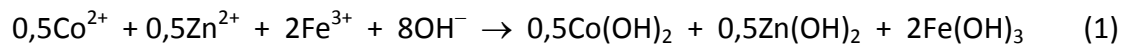
În literatura de specialitate au fost raportate câteva studii dedicate nanoparticulelor de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, care au urmărit proprietățile magnetice ale sistemului pentru a înțelege anizotropia ridicată a ionilor Co^{2+} în structura spinelică. Substituirea cobaltului cu zincul în CoFe_2O_4 poate să conducă la structuri spinelice distorsionate, în funcție de compoziția precursorului. CoFe_2O_4 are o structură spinelică inversă, cu ionii Co^{2+} dispuși în poziții octaedrice (B) și ionii Fe^{3+} distribuiți egal între pozițiile tetraedrice (A) și octaedrice (B). ZnFe_2O_4 are o structură spinelică normală, cu ionii Zn^{2+} în poziții tetraedrice (A) și ionii Fe^{3+} în poziții octaedrice (B) (Dey și Ghose, 2003; Mathew și Juang, 2007). Ferita de cobalt-zinc are o configurație spinelică mixtă descrisă de formula: $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$, în care ionii Zn^{2+} și o parte dintre ionii Fe^{3+} ocupă poziții tetraedrice (A), iar ionii Co^{2+} și ionii Fe^{3+} rămași ocupă poziții octaedrice (B) (Singhal et al., 2010).

Proprietățile feritei de cobalt-zinc, cum sunt dimensiunile particulelor, constanta de rețea, proprietățile electrice și magnetice, sunt influențate puternic de metoda de sinteză, temperatura tratamentului termic și conținutul de zinc. S-a constatat că pe măsură ce dimensiunile particulelor scad până la o dimensiune critică (D_c) sub care constituie mono-domenii, câmpul coercitiv (H_c) crește și materialul prezintă un comportament feri-magnetic. Nanoparticulele cu dimensiuni sub cea critică prezintă comportament superparamagnetic ($H_c \sim 0$), adică nu rămân magnetizate după acțiunea unui câmp magnetic, ceea ce oferă avantajul că reduce riscul de aglomerare (Mathew și Juang, 2007; Sharifi et al., 2012). În cazul feritei de cobalt zinc $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obținută prin co-precipitare, magnetizarea de saturație a crescut odată cu scăderea dimensiunii particulelor (Dey și Ghose, 2003). Alți cercetători (Arulmurugan et al., 2005) au constatat că magnetizarea de saturație și dimensiunile particulelor de ferită de cobalt-zinc scad pe măsură ce conținutul de zinc crește. Feritele de cobalt-zinc sintetizate prin metoda hidrolizei forțate sunt superparamagnetice la temperatura ambiantă și ferimagnetice la temperaturi mai scăzute (Duong et al., 2007).

✚ Ferită de cobalt-zinc $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Sistemul spinelic $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a fost obținut prin două metode de sinteză diferite, co-precipitarea și descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat. Proprietățile magnetice ale pulberilor obținute prin calcinare la diferite temperaturi au fost corelate cu compoziția fazală, dimensiunile nanoparticulelor și metoda de sinteză (Muntean et al., 2016).

Pentru sinteza feritei de cobalt zinc $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prin **co-precipitare** s-au utilizat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dizolvați în apă distilată. Ca agent de precipitare s-a utilizat o soluție de NaOH 1M. La adăugarea soluției conținând cationii metalici peste soluția de NaOH (pH = 12), a avut loc precipitarea hidroxizilor corespunzători:



Suspensiile obținute au fost agitate timp de 3 h la temperaturi diferite (25, 40, 60 și 80 °C) pentru conversia precipitatului la sistemul oxidic $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (etapa de feritizare). Particulele solide au fost separate de soluție prin decantare și filtrare, iar precipitatele obținute au fost spălate cu apă și etanol. Precipitatele au fost uscate la temperatura de sinteză (25, 40, 60, 80 °C) și s-au obținut pulberi magnetice, brun-închis.

Precipitatele magnetice obținute au fost supuse analizei termice în aer, până la 400 °C (Fig. 3a). Curbele TG au fost înregistrate cu un derivatograf MOM Budapesta 1500D, cu o viteză de încălzire de 5 °C/min, în atmosferă staționară (aer), utilizând probe de 100 mg plasate în creuzete ceramice. Curbele TG ale tuturor precipitatelor au înregistrat pierderi de masă (cuprinse între 0,5 și 2,0 %) în intervalul de temperatură 50-150 °C, valorile acestora scăzând cu creșterea temperaturii de sinteză. Aceste pierderi de masă pot fi atribuite apei adsorbite și grupelor –OH. Între 150 și 350 °C, curbele TG înregistrează pierderi de masă mici (sub 0,5 %), atribuite definitivării procesului de feritizare.

Compoziția fazală a pulberilor a fost stabilită prin difracție de raze X, utilizând un difractometru Rigaku Ultima IV și radiație $\text{Cu}_{K\alpha}$. Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată cu ecuația Scherrer (2), utilizând picurile corespunzătoare planurilor (220), (311), (400), (422), (511) și (440).

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

în care D este dimensiunea medie a cristalitelor (nm), λ este lungimea de unda a radiației $\text{Cu}_{K\alpha}$ (0,15406 nm), β este lățimea picului la jumătatea înălțimii (radiani) și θ este unghiul Bragg (grade).

Constanta de rețea a fost calculată cu ecuația:

$$a = d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3)$$

în care a constanta de rețea (Å), d este distanța interplanară (Å) și hkl sunt indicii Miller ai picurilor.

Spectrele de difracție de raze X (Fig. 3b) arată formarea fazei spinelice, chiar la temperatura de 25 °C. Pe măsură ce temperatura de sinteză crește, faza spinelică devine mai bine cristalizată și dimensiunea medie a cristalitelor (D) crește de la 4,7 nm la 25 °C la 6,3 nm la 80 °C.

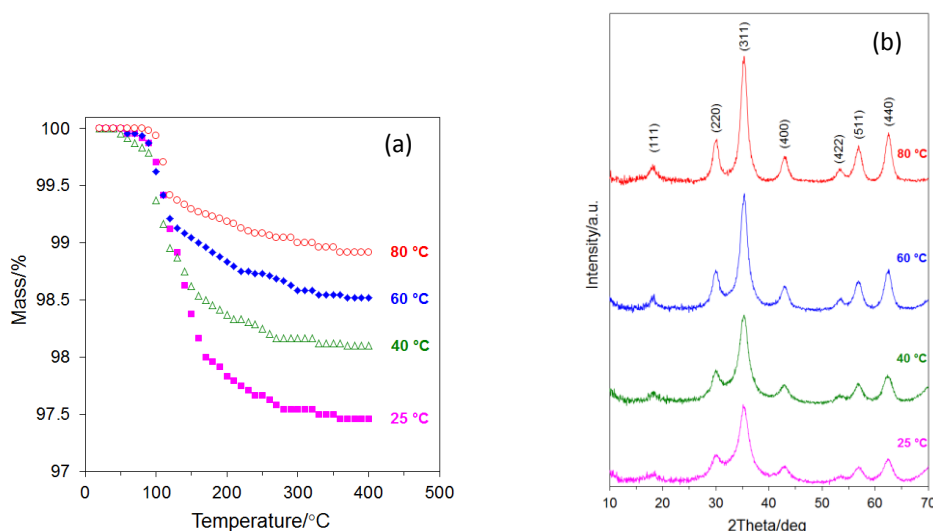


Fig. 3. (a) Curbele TG și (b) spectrele RX ale precipitatelor obținute la diferite temperaturi (Muntean et al., 2016)

Din datele obținute prin analiza TG și difracția de raze X s-a constatat că procesul de feritizare a fost aproape complet în cazul pulberii obținută la 80 °C. Aceasta a fost calcinată în aer la 500 și 1000 °C. Spectrele FT-IR ale pulberilor au fost înregistrate cu un spectrometru Shimadzu Prestige-21, în pastile de KBR, în domeniul 400-4000 cm^{-1} , cu o rezoluție de 4 cm^{-1} . Spectrele FT-IR (Fig. 4a) prezintă în domeniul 400-700 cm^{-1} benzile caracteristice vibrațiilor de întindere ale legăturii M-O (M în golurile tetraedrice și octaedrice) (Duong et al., 2007; Zhang et al., 2009). Aceste benzi sunt caracteristice tuturor structurilor spinelice și în special feritelor (Naseri et al., 2011). Pentru toate aceste pulberi, spectrele de difracție de raze X (Fig. 4b) confirmă formarea structurii spinelice a $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

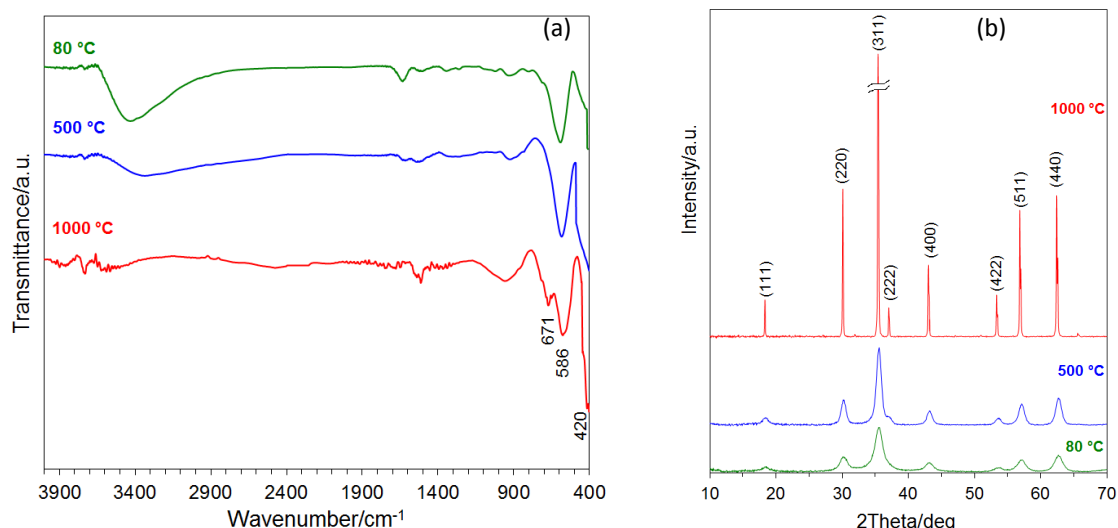


Fig. 4. Spectrele (a) FT-IR și (b) RX ale pulberilor obținute prin co-precipitare (Muntean et al., 2016)

Obținerea sistemului oxidic mixt sub formă de particule ultrafine este favorizată de câțiva parametri: timp lung de precipitare și maturare, utilizarea unor soluții diluate, omogenizare și dispersie la scară moleculară, temperatură de sinteză scăzută. Acești parametri au favorizat obținerea sistemului spinelic cu nanocristalite de 6,3 nm la o temperatură joasă (80 °C). Figura 4b arată că picurile de difracție ale pulberii calcinate la 500 °C nu sunt semnificativ diferite de cele ale pulberii obținută la 80 °C, iar dimensiunea medie a cristalitelor are o valoare apropiată (9,6 nm). Valorile apropiate ale constantei de rețea (a) la aceste două temperaturi (8,3752 Å la 80 °C și 8,3726 Å la 500 °C) confirmă faptul că structura spinelică a pulberilor este aproape aceeași. La 80 și 500 °C, valoarea constantei de rețea este mai mică decât cea din fișa ICDD a $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (8,410 Å – Powder Diffraction File 04-006-4012, International Centre for Diffraction Data); la 1000 °C, valoarea constantei de rețea a crescut la 8,4039 Å datorită stabilizării structurii cristaline iar dimensiunea medie a cristalitelor a ajuns la 92,9 nm.

Imaginile pulberilor au fost obținute prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cu un aparat FEI QUANTA FEG 250 operat la 20 kV și o distanță de lucru de 8 mm. Imaginile arată aglomerări de particule aproximativ sferice. Dimensiunile particulelor sunt în concordanță cu dimensiunea medie a cristalitelor calculată din date de difracție de raze X: ele sunt mai mici de 10 nm în cazul pulberii obținută la 80 °C (Fig. 5a) și de ~10 nm după calcinarea acesteia la 500 °C (Fig. 5b).

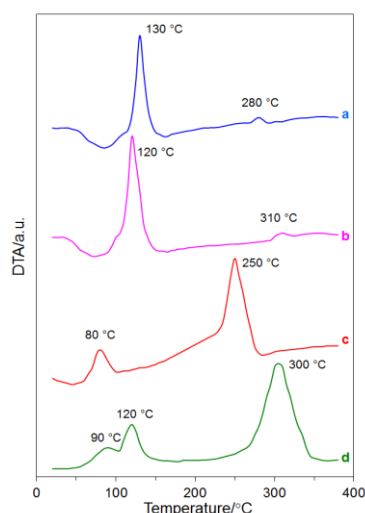


Fig. 6. Curbele ATD ale soluțiilor de azotați metalici și 1,3-PG:

a – Co(II); b – Zn(II); c – Fe(III); d – Co(II), Zn(II), Fe(III) (Muntean et al., 2016)

Curbele ATD ale soluțiilor Co(II) – 1,3-PG (Fig. 6a) și Zn(II) – 1,3-PG (Fig. 6b) înregistrează până la 100 °C efecte endoterme atribuite pierderii parțiale a apei. Efectele endoterme de la 130 și respectiv 120 °C au fost atribuite oxidării diolului și formării complexului carboxilat. În condițiile analizei, reacția redox a fost atât de energetică, încât căldura degajată a condus la combustia ligandului carboxilat practic în același timp cu formarea complexului și ca urmare carboxilării de Co(II) și Zn(II) nu au putut fi izolați. Efectele exoterme slabe înregistrate pe curbele ATD la 280 și 310 °C au fost atribuite descompunerii unor cantități mici de carboxilați rămași în probe.

În cazul soluției de Fe(III) și 1,3-PG (Fig. 6c), reacția redox are loc la 80 °C și este mai puțin energetică, complexul carboxilat putând fi izolat. La 250 °C se înregistrează un efect exoterm intens, atribuit combustiei ligandului și formării oxidului de fier.

S-a constatat că temperaturile de inițiere și finalizare a reacției redox scad odată cu creșterea acidității soluției azotat metalic – 1,3-PG. Cel mai acid este $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{pK}_a = 2,20$), urmat de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{pK}_a = 9,60$) și $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{pK}_a = 12,40$) (Speight, 2005).

În cazul soluției care conține cationii Co(II), Zn(II) și Fe(III) în amestec, pe curba ATD (Fig. 6d), se înregistrează pentru reacția redox două efecte exoterme: unul la 90 °C pentru Fe(III) și celălalt la 120 °C, cumulat pentru Zn(II) și Co(II). Amestecul de carboxilați a fost izolat și s-a descompus cu efect exoterm la 300 °C, conducând la un amestec de oxizi (Fe_2O_3 , CoO și ZnO) amorfi și foarte reactivi, care reacționează *in situ* cu formarea sistemului oxidic spinelic ($\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Existența compușilor coordinativi ioni metalici-ligand carboxilat în precursorul sintetizat la 140 °C a fost evidențiată prin spectroscopie FT-IR (Fig. 7a): banda de la 1616 cm⁻¹ a fost atribuită vibrației asimetrice $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ iar banda de la 1354 cm⁻¹ vibrației simetrice $\nu_s(\text{COO}^-)$ (Ștefănescu et al., 2011).

Analiza termică a precursorilor a fost realizată cu un aparat Diamond Perkin-Elmer în atmosferă dinamică (aer, 200 mL/min), în domeniul de temperatură 20-500 °C, cu o viteză de încălzire de 10 °C/min, în creuzete ceramice, utilizând probe de ~10 mg; ca material de referință pentru ATD s-a utilizat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Curba TG a precursorului sintetizat la 140 °C (Fig. 7b) evidențiază pierderea apei de coordinare până la 250 °C, urmată de descompunerea carboxilaților între 250 și 300 °C (combustia ligandului cu eliminare de produși gazoși CO și CO₂). Aceasta decurge cu efect puternic exoterm înregistrat pe curba ATD la 280 °C. Descompunerea amestecului de carboxilați într-o singură etapă sugerează că acesta a fost omogen.

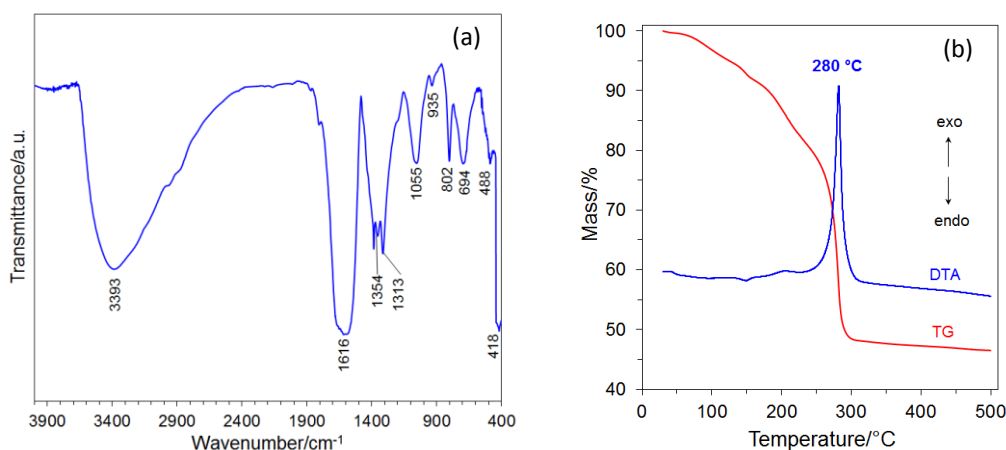


Fig. 7. (a) Spectrul FT-IR și (b) curbele termoanalitice ale precursorului carboxilat sintetizat la 140 °C (Muntean et al., 2016)

Amestecul de carboxilați obținut la 140 °C, care constituie precursorul feritei de cobalt-zinc, a fost descompus la 300 °C, iar pulbera obținută a fost calcinată în aer la 350, 500 și 1000 °C.

Spectrul FT-IR al pulberii calcinate la 350 °C (Fig. 8a) înregistrează la ~400 și ~600 cm⁻¹ benzile caracteristice vibrațiilor de întindere ale legăturii M-O în golurile tetraedrice și octaedrice (Duong et al., 2007; Zhang et al., 2009). Aceste benzi apar și în spectrele pulberilor calcinate la 500 și 1000 °C, evidențiind formarea structurii spinelice.

În cazul pulberii calcinate la 350 °C (Fig. 8b), ținând cont de valorile unghiurilor de difracție (2θ) și de distanțele interplanare (d), care se situează între valorile corespunzătoare ale CoFe₂O₄ (PDF 00-22-1086) și ZnFe₂O₄ (PDF 01-070-6393), s-a concluzionat că aceasta ar putea fi constituită

din următoarele faze spinelice: CoFe_2O_4 cu structură spinelică inversă (ionii Co^{2+} în poziții octaedrice și ionii Fe^{3+} egal distribuiți în poziții tetraedrice și octaedrice: $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, ZnFe_2O_4 cu structură spinelică normală (ionii Zn^{2+} în poziții tetraedrice și ionii Fe^{3+} în poziții octaedrice) și $\text{Zn}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ ca ferită mixtă (cu $x = 0,5$: $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Pe lângă dimensiunile mici ale cristalitelor (11,3 nm) și cristalinitatea redusă, această compoziție ar putea contribui la înregistrarea unor picuri mai largi la această temperatură. Odată cu creșterea temperaturii la 500 și apoi la 1000 °C, ionii Zn^{2+} au fost incluși în rețeaua feritei de cobalt $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, cu formarea feritei mixte de cobalt-zinc. Spectrele de difracție de raze X ale pulberilor calcinate la 500 și 1000 °C arată că faza spinelică $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ este mai bine cristalizată la aceste temperaturi.

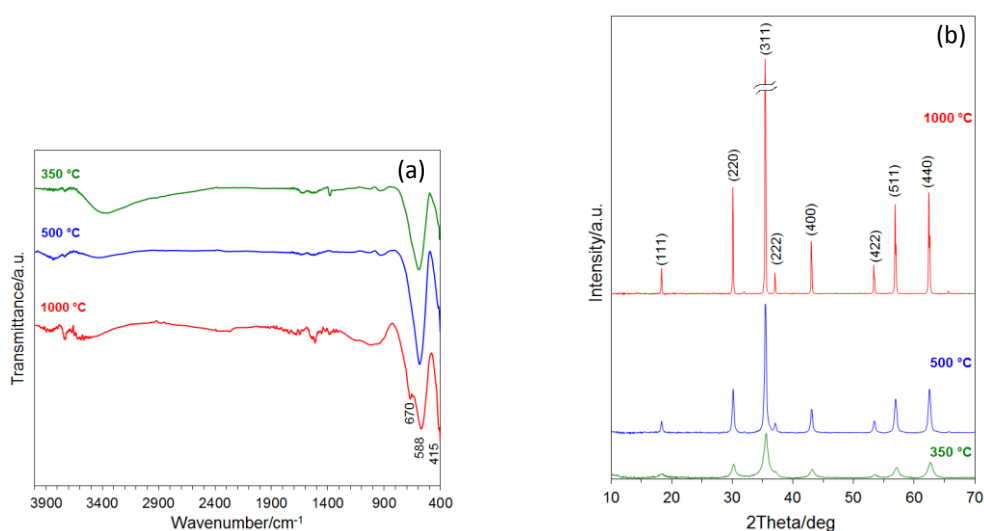


Fig. 8. Spectrele (a) FT-IR și (b) RX ale pulberilor obținute prin descompunerea termică a precursorului carboxilat (Muntean et al., 2016)

Dimensiunea medie a nano-cristalitelor a prezentat creșteri semnificative de la o temperatură la alta: 11,3 nm la 350 °C, 26,1 nm la 500 °C și 80,8 nm la 1000 °C. Cristalitele se află în contact și în condiții energetice favorabile (temperaturi mari) ele cresc printr-un proces de penetrare în care cristalitele mai mici sunt eliminate (Caizer și Ștefănescu, 2003).

Valoarea constantei de rețea (a) este foarte sensibilă la variația concentrației ionilor Zn^{2+} și mai puțin la cea a ionilor Co^{2+} . În cazul feritelor, intrarea zincului în rețeaua cristalină conduce la creșterea valorii constantei de rețea, probabil datorită razei ionice mai mari a Zn^{2+} (0,88 Å) comparativ cu a Co^{2+} (0,838 Å) (Singhal et al., 2010). Și în cazul pulberilor obținute de noi, odată cu creșterea temperaturii zincul a fost inclus în rețeaua feritei de cobalt și valoarea constantei de rețea a crescut. La 350 °C, valoarea constantei de rețea (8,3749 Å) este mai mică decât cea a $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (8,410 Å, PDF 04-006-4012), ceea ce indică faptul că pulberea obținută la această

temperatură este formată dintr-un amestec de faze spinelice (CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 și $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). La 500 °C, valoarea constantei de rețea a crescut la 8,3923 Å; pulberea poate să conțină proporții mai scăzute de CoFe_2O_4 și ZnFe_2O_4 , și o proporție crescută de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Pentru pulberea calcinată la 1000 °C, s-a obținut o valoare a constantei de rețea de 8,4023 Å, apropiată de cea din fișa PDF, ceea ce confirmă compoziția $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Imaginile SEM arată aglomerări de particule aproximativ sferice. Dimensiunile particulelor sunt în concordanță cu dimensiunea medie a cristalitelor calculată din date de difracție de raze X: ele sunt de ~10 nm în cazul pulberii calcinată la 350 °C; după calcinare la 500 °C, dimensiunile particulelor au crescut la 30-40 nm (Fig. 9).

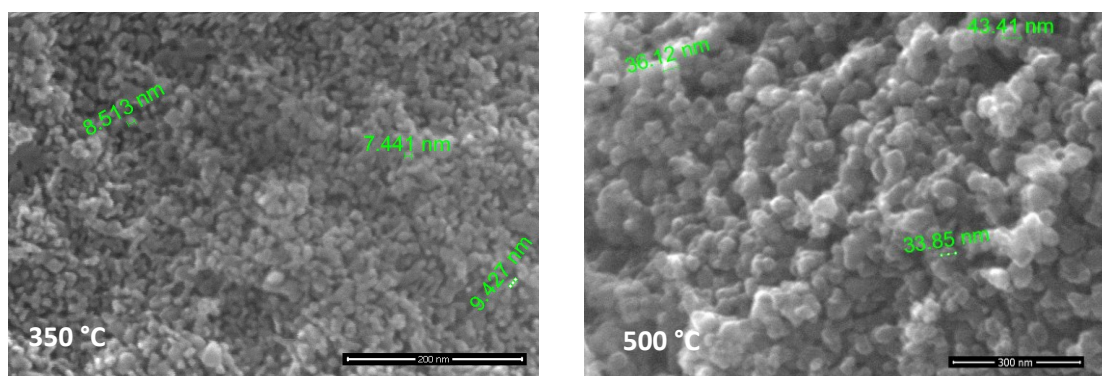


Fig. 9. Imaginile SEM ale pulberilor obținute prin descompunerea precursorului carboxilat (Muntean et al., 2016)

Proprietățile magnetice ale pulberilor de ferită de cobalt-zinc obținute prin co-precipitare și prin descompunerea termică a precursorului carboxilat depind de dimensiunile nano-cristalitelor (Fig. 10 și Tabelul 1).

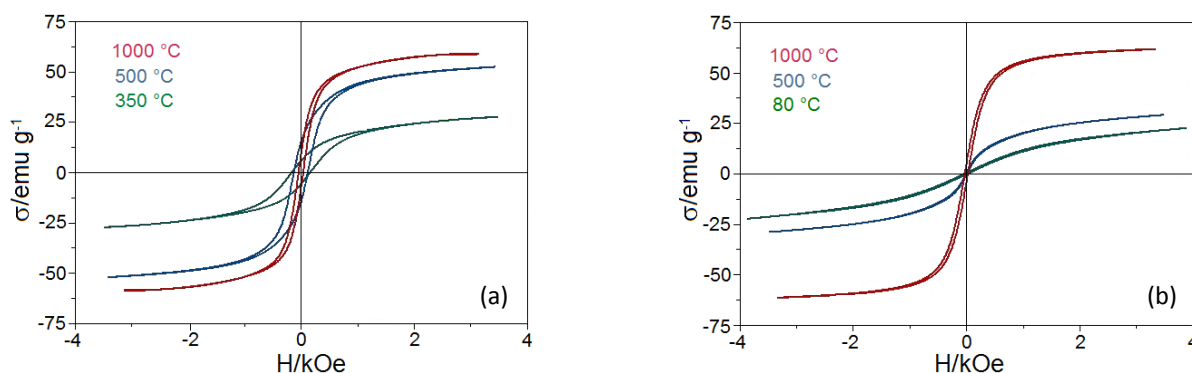


Fig. 10. Curbele de magnetizare ale pulberilor obținute prin
(a) co-precipitare; (b) descompunerea termică a precursorului carboxilat (Muntean et al., 2016)

Tablelul 1. Proprietățile magnetice ale pulberilor de ferită de cobalt-zinc (Muntean et al., 2016)

Metoda de sinteză	T (°C)	H_c (kOe)	σ (emu/g)	D (nm)
Co-precipitare	80	0	24	6,3
	500	0	28	9,6
	1000	0,08	62	92,9
Descompunerea termică a precursorului carboxilat	350	0,34	27	11,3
	500	0,27	52	26,1
	1000	0,08	60	80,8

În cazul pulberilor obținute prin descompunerea termică a precursorului carboxilat, la creșterea temperaturii de calcinare de la 350 la 500 °C s-a constatat o creștere semnificativă a dimensiunii medii a cristalitelor (D) și a magnetizării de saturație (σ), și o scădere a câmpului coercitiv (H_c), datorită modificării distribuției ionilor magnetici în rețeaua spinelică a feritei de cobalt; constanta de rețea a crescut de la 8,3749 Å la 8,3923 Å. În cazul pulberilor obținute prin co-precipitare, la creșterea temperaturii de calcinare de la 80 la 500 °C, creșterea parametrilor D și σ a fost mai puțin semnificativă, ceea ce arată că pulberile obținute la aceste temperaturi au avut compoziții similare. Aceste date concordă cu cele obținute prin difracție de raze X, valorile constantei de rețea fiind foarte apropiate (8,3752 Å la 80 °C și 8,3726 Å la 500 °C). În cazul pulberilor calcinate la 1000 °C, obținute prin ambele metode, constanta de rețea a avut practic aceeași valoare (8,4039 Å pentru metoda co-precipitării și 8,4023 Å pentru descompunerea termică a precursorului carboxilat) apropiată de cea din fișa PDF (8,410 Å). De asemenea, pulberile au valori similare ale parametrilor σ și D , ceea ce confirmă că au aceeași compoziție și că substituția ionilor Zn^{2+} corespunzând compoziției $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ a fost finalizată.

Valorile câmpului coercitiv (H_c) indică un comportament superparamagnetic al pulberilor obținute prin co-precipitare la 80 și 500 °C; la 1000 °C, valoarea H_c a crescut foarte puțin, deși dimensiunea medie a cristalitelor a crescut semnificativ. În cazul pulberilor obținute prin descompunerea termică a precursorului carboxilat, valoarea H_c a scăzut odată cu creșterea temperaturii de calcinare, pulberile tinzând spre comportament superparamagnetic la 1000 °C. O posibilă explicație a acestei tendințe este aceea că H_c crește odată cu creșterea dimensiunii particulelor până la o valoare critică (D_c), după care H_c scade deși dimensiunea particulelor crește (Sharifi et al., 2012). Pentru $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ obținută prin pulverizare-coprecipitare, dimensiunea critică a particulelor a fost de 32 nm (Liu et al., 2012).

În urma cercetărilor efectuate, se poate concluziona că ferita $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ se obține prin metoda co-precipitării la temperaturi joase ca fază cristalină unică și sub formă de nanoparticule, fiind astfel un material adecvat pentru obținerea fluidelor magnetice. Metoda descompunerii termice a complecșilor de tip carboxilat este o metodă nouă de obținere a sistemului $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, care prezintă avantajul de a fi mai rapidă și cu randament de aproape 100 %. Rezultatele au fost comparabile cu cele obținute prin metoda co-precipitării, pornind de la aceiași reactivi (azotați metalici). Un aspect foarte important pentru aplicațiile viitoare este acela că dimensiunile nanocristalitelor și implicit proprietățile magnetice ale acestor pulberi pot fi reglate prin modificarea temperaturii de calcinare.

✚ Ferită de cobalt-zinc $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0...1$)

Prin metoda descompunerii complecșilor de tip carboxilat au fost sintetizate ferite $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ cu $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ și 1 , pornind de la azotați de Fe(III), Co(II) și Zn(II) și 1,3-propandiol (1,3-PD) (Ștefănescu et al., 2015a). Pulberile obținute prin descompunerea carboxilaților au fost calcinate la 350, 600 și 1000 °C, în vederea investigării efectului dimensiunii particulelor, constantei de rețea și a altor parametri structurali asupra proprietăților magnetice. Studiul evoluției fazelor oxidice cristaline în funcție de temperatură a urmărit stabilirea mecanismului formării $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ca fază unică. Comportamentul magnetic al pulberilor a fost corelat cu compoziția și temperatura de calcinare. Unul dintre scopurile urmărite a fost studiul influenței substituției zincului asupra proprietăților magnetice ale feritelor de cobalt-zinc sintetizate prin această metodă nouă.

Precursorul feritei de cobalt-zinc, amestecul de carboxilați de Co(II), Zn(II) și Fe(III) a fost sintetizat prin reacția redox dintre ionul azotat și 1,3-PD, care s-a desfășurat conform ecuației (1) între 70 și 120 °C. Produsul de reacție a fost menținut la 140 °C pentru finalizarea reacției redox. În pulberile fine obținute pentru diferite valori ale lui x , a fost evidențiată prin spectroscopie FT-IR prezența grupărilor carboxil coordonate de ionii metalici prin benzile intense de la 1500-1600 cm^{-1} atribuite vibrației ν_{as} (COO^-) și de la 1300-1400 cm^{-1} atribuite vibrației ν_s (COO^-) (Fig. 11a).

Curbele termoanalitice TG și ATD ale amestecurilor de carboxilați (precursori) sintetizați la 140 °C (Fig. 12) arată că descompunerea oxidativă a carboxilaților (combustia ligandului) are loc cu efect puternic exoterm în domeniul 260 °C ($x = 0$) – 300 °C ($x = 1$). Odată cu creșterea conținutului de zinc, descompunerea amestecului se desfășoară la o temperatură mai mare, într-un domeniu

mai larg de temperatură și cu efect exoterm mai puțin pronunțat. Acest comportament se datorează stabilității termice mai mari a carboxilatului de zinc.

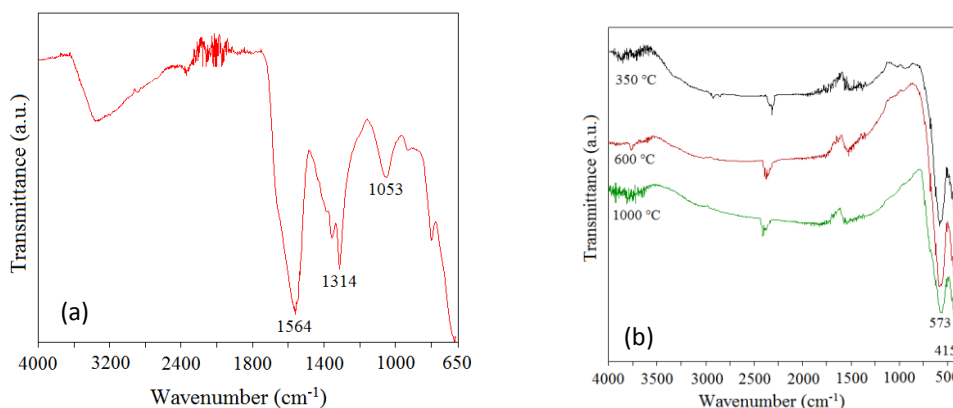


Fig. 11. Spectrele FT-IR ale (a) precursorului sintetizat la 140 °C ($x = 0,8$); (b) pulberilor obținute prin descompunerea precursorilor la diferite temperaturi ($x = 0,6$) (Ștefănescu et al., 2015a)

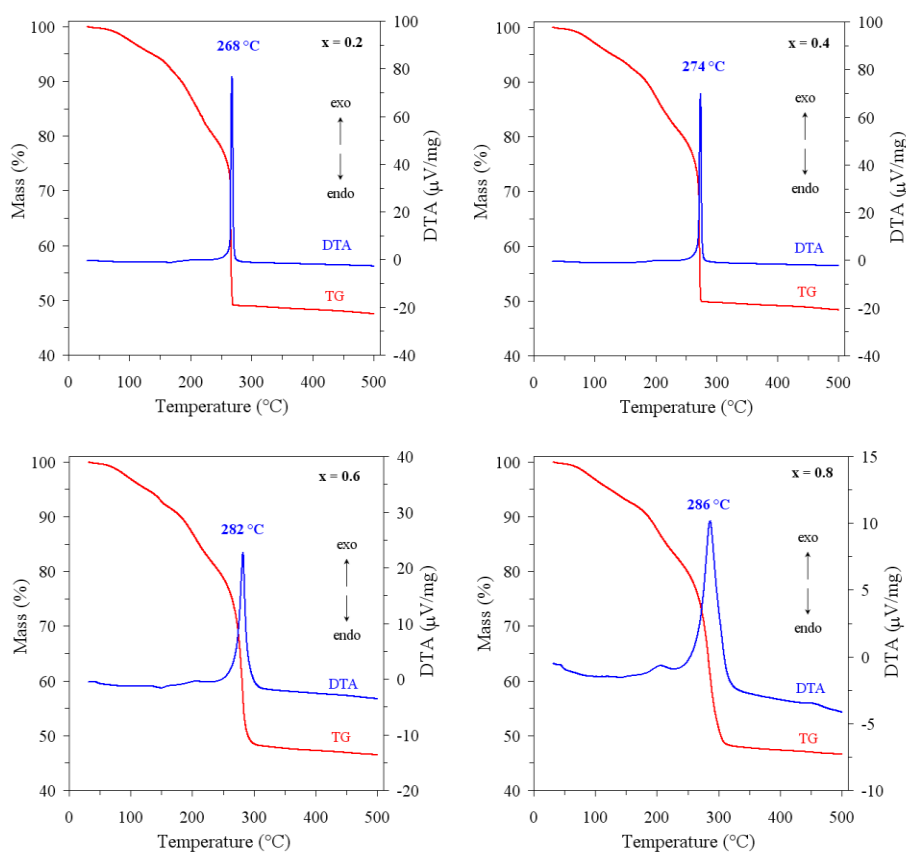


Fig. 12. Curbele TG și ATD ale precursorilor sintetizați la 140 °C (Ștefănescu et al., 2015a)

Descompunerea termică a precursorilor conduce la amestecuri intime de oxizi simpli/mișți de tip spinel, cu reactivitate mare, în care cationii metalici se află în raportul utilizat pentru sinteză. Formarea fazelor spinelice caracteristice feritelor de cobalt-zinc a fost evidențiată prin

spectrometrie FT-IR și difracție de raze X. Spectrele FT-IR ale pulberilor obținute prin descompunerea precursorilor la 350, 600 și 1000 °C (Fig. 11b) au înregistrat în domeniul 400-600 cm^{-1} benzile caracteristice sistemelor spinelice: vibrațiile de întindere ale legăturii $M_{\text{tetra}} \leftrightarrow O$ în golurile tetraedrice ($\sim 570 \text{ cm}^{-1}$) și vibrațiile de întindere ale legăturii $M_{\text{octa}} \leftrightarrow O$ în golurile octaedrice ($\sim 410 \text{ cm}^{-1}$).

Spectrele de difracție de raze X al pulberilor calcinate la 350 °C (Fig. 13) sunt caracteristice pentru faze spinelice: ferită de cobalt ($x = 0$), ferită de zinc ($x = 1$) și ferite de cobalt-zinc ($x = 0,2$ și $x = 0,8$). Pulberile cu $x = 0,4$ și $x = 0,6$ au avut un comportament similar cu cele cu $x = 0,2$ și $x = 0,8$, la toate temperaturile de calcinare.

În spectrul pulberii cu $x = 0$ calcinată la 600 °C sunt prezente liniile de difracție ale fazei spinelice unice ZnFe_2O_4 (PDF 01-070-6490), la fel ca la 350 °C (Fig. 13). În cazul pulberilor cu $x = 0$; 0,2 și 0,8 pe lângă liniile fazelor spinelice cubice CoFe_2O_4 (00-022-1086), $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PDF 01-078-4452) și respectiv $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PDF 01-078-4455), în spectre apar liniile fazei romboedrice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (01-089-0596), prezentă în proporții mici în probe ($< 5\%$). Aceasta arată că la 350 °C probele conțineau faza spinelică $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, care la 600 °C s-a transformat în $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Prezența fazei spinelice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nu a fost evidențiată la 350 °C, deoarece liniile ei de difracție se suprapun cu cele ale CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Trebuie menționat că în probele calcinate la 350 și 600 °C este posibilă și prezența unor cantități mici de ZnO și fază spinelică Co_3O_4 , ale căror linii de difracție se suprapun de asemenea cu cele ale feritelor de cobalt și de cobalt-zinc. Co_3O_4 este stabilă până la 900 °C, când trece în CoO (Martucci et al, 2004).

Spectrele RX ale pulberilor calcinate la 1000 °C (Fig. 13) evidențiază prezența fazelor spinelice unice, bine cristalizate, CoFe_2O_4 ($x = 0$), ZnFe_2O_4 ($x = 1$), $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2$) și $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,8$). La 900 °C, Co_3O_4 s-a transformat în CoO, care împreună cu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și ZnO a condus la obținerea cantitativă a feritelor corespunzătoare.

Tabelul 2 prezintă caracteristicile probelor calcinate la 350 și 600 °C. Metoda descompunerii combinațiilor complexe este potrivită pentru obținerea sistemelor oxidice mixte de tip ferită la temperaturi joase. Este cazul feritei de zinc ZnFe_2O_4 , care la 350 °C a fost obținută ca fază unică, bine cristalizată, cu nanocristalite de $\sim 17 \text{ nm}$; valoarea constantei de rețea (a) a fost de $8,447 \text{ \AA}$, apropiată de cea din fișa PDF ($8,441 \text{ \AA}$). În cazul probelor cu $x = 0 - 0,8$, mecanismul de formare a feritelor a fost mai complex, datorită formării oxidilor CoO și Co_3O_4 prin descompunerea carboxilatului de Co(II). Împreună cu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și ZnO, CoO participă la formarea feritelor chiar la 350 °C. Co_3O_4 este stabil până la 900 °C, când se transformă în CoO care peste această temperatură va reacționa cu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și ZnO, formând feritele corespunzătoare.

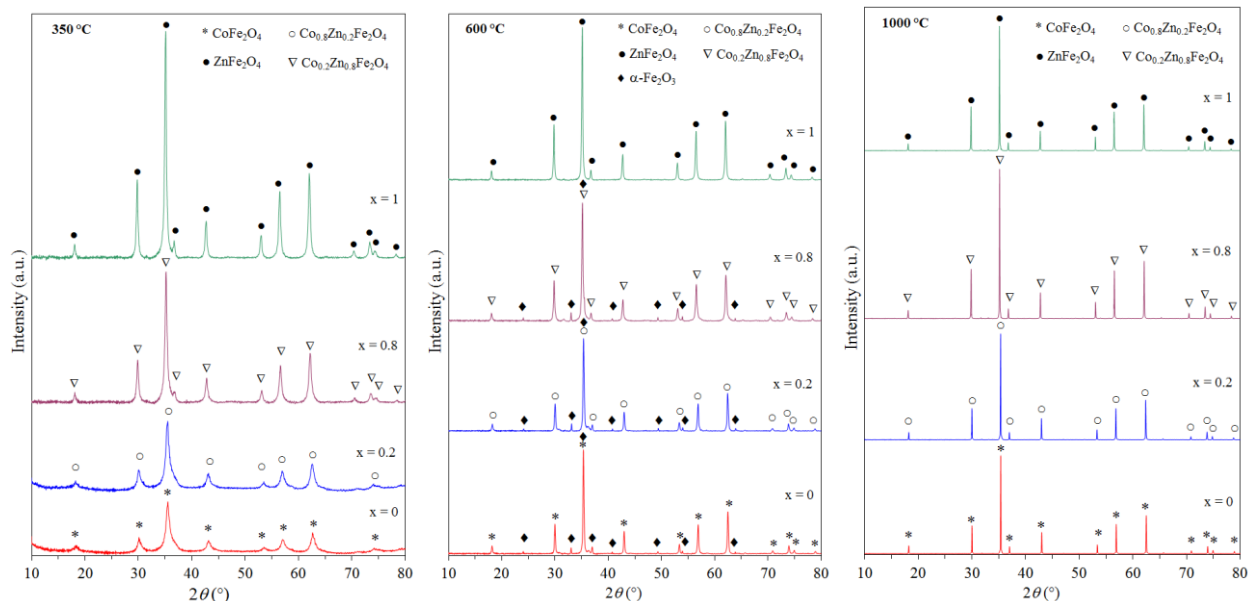


Fig. 13. Spectrele RX ale pulberilor calcinate la diferite temperaturi (Ștefănescu et al., 2015a)

La 350 °C, dimensiunea medie a cristalitelor fazei spinelice (amestec) este de ordin nanometric; valorile constantei de rețea cresc cu creșterea conținutului de zinc în ferite, dar sunt mai mici decât cele din fișele PDF. La 600 °C, dimensiunea medie a cristalitelor a crescut, fiind de ordinul zecilor de nanometri; valorile constantei de rețea au crescut de asemenea, fiind mai apropiate de cele din fișele PDF (Tabelul 2 și Fig. 14).

Tabelul 2. Caracteristicile probelor calcinate la 350 și 600 °C, calculate din analiza RX (Ștefănescu et al., 2015a)

Temperatura de calcinare (°C)	Proba $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ x	Faze identificate și faze posibile	d (nm)	a (Å) experimental
350	0	CoFe₂O₄ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4	6,7	8,384
	0,2	Co_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , ZnO	7,2	8,389
	0,4	Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , ZnO	7,8	8,398
	0,6	Co_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , ZnO	10,9	8,422
	0,8	Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , ZnO	9,3	8,427
	1,0	ZnFe₂O₄	16,9	8,447
600	0	CoFe₂O₄ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4	24,6	8,390
	0,2	Co_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , ZnO	18,9	8,400
	0,4	Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , ZnO	17,8	8,412
	0,6	Co_{0,4}Zn_{0,6}Fe₂O₄ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , ZnO	20,5	8,431
	0,8	Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , ZnO	15,4	8,442
	1,0	ZnFe₂O₄	32,8	8,443

În Tabelul 3 sunt prezentate caracteristicile fazelor cristaline identificate în pulberile calcinate la 1000 °C. La această temperatură, feritele având compozițiile urmărite au fost obținute cantitativ, ca faze unice, bine cristalizate. Dimensiunea medie a cristalitelor a crescut semnificativ comparativ cu probele calcinate la 600 °C. În cazul pulberilor cu $x = 0,2-0,8$, valorile constantei de rețea au crescut odată cu creșterea conținutului de zinc (x), situându-se între valorile feritelor CoFe_2O_4 (8,389 Å) și ZnFe_2O_4 (8,442 Å), ceea ce demonstrează formarea fazelor spinelice $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Creșterea constantei de rețea de la 8,389 Å pentru CoFe_2O_4 la 8,442 Å pentru ZnFe_2O_4 se datorează diferenței între razele ionice ale Co^{2+} (0,72 Å) și Zn^{2+} (0,82 Å) în poziții tetraedrice (Manikandan et al., 2014; Vaidyanathan și Sendhilmathan, 2008). Din Fig. 14 se observă că la 1000 °C variația constantei de rețea (determinată experimental) în funcție de conținutul de zinc este similară cu variația valorilor din fișele PDF. Abaterile valorilor constantei de rețea față de datele din fișele PDF sunt de 0,036 % pentru proba CoFe_2O_4 și de 0,012 % pentru proba ZnFe_2O_4 . Este de remarcat faptul că pentru ZnFe_2O_4 ($x = 1$), valoarea constantei de rețea este practic aceeași la cele trei temperaturi de calcinare, această ferită formându-se ca fază unică începând de la 350 °C.

Tabelul 3. Caracteristicile probelor calcinate la 1000 °C, calculate din analiza RX (Ștefănescu et al., 2015a)

Temperatura de calcinare (°C)	Proba $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ x	Faze identificate	d (nm)	a (Å) experimental	a (Å) fișă PDF
1000	0	CoFe_2O_4	81,9	8,389	8,392 (00-022-1086)
	0,2	$\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	67,4	8,404	8,400 (01-078-4452)
	0,4	$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	77,4	8,418	8,412 (01-078-4453)
	0,6	$\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	80,1	8,431	8,425 (04-002-0421)
	0,8	$\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	74,1	8,436	8,431 (01-078-4455)
	1,0	ZnFe_2O_4	86,1	8,442	8,441 (01-070-6490)

Curbele de magnetizare ale probelor calcinate la 1000 °C, care conțin ca faze unice, bine cristalizate, feritele nanocristaline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ formate cantitativ, sunt prezentate în Fig. 15.

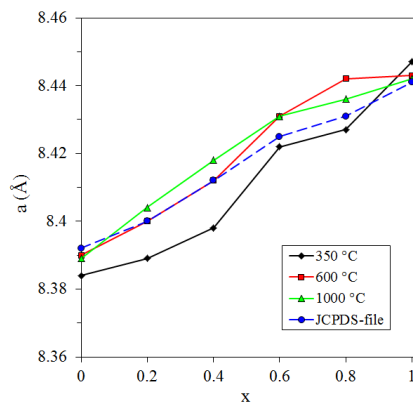


Fig. 14. Variația constantei de rețea (a) în funcție de gradul de substituție (x) a Co^{2+} de către Zn^{2+} (Ștefănescu et al., 2015a)

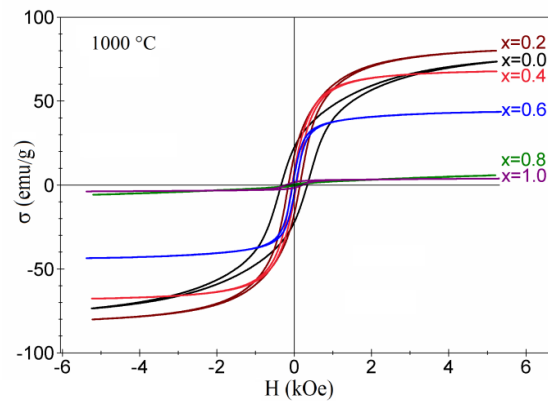


Fig. 15. Curbele de magnetizare ale feritelor nanocristaline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinate la $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Ștefănescu et al., 2015a)

Distribuția ionilor în rețeaua cristalină este următoarea: ionii Zn^{2+} nemagnetici se găsesc în poziții tetraedrice (A), ionii Co^{2+} magnetici preferă pozițiile octaedrice (B) și ionii Fe^{3+} ocupă atât poziții tetraedrice cât și octaedrice, formând ferita spinelică mixtă $\text{Zn}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Datele experimentale arată că magnetizarea de saturație (σ) crește de la 83,93 emu/g ($x = 0$) la 84,92 emu/g ($x = 0,2$), deși în rețeaua cristalină au fost introduși ioni Zn^{2+} fără moment magnetic, apoi scade semnificativ odată cu creșterea conținutului de zinc (Tabelul 4). O evoluție similară a valorilor magnetizării de saturație în funcție de x a fost constatată și de alți cercetători (Singhal et al., 2010). Super-schimbul este interacțiunea dominantă între ionii din pozițiile (A) și (B). Pentru $x = 0$, deoarece ionii Fe^{3+} din pozițiile tetraedrice și octaedrice au momente magnetice egale și de sens opus care se compensează, momentul magnetic total este determinat exclusiv de ionii Co^{2+} . Ionii Zn^{2+} introduși în rețea ($x = 0,2$) sunt aranjați exclusiv în poziții tetraedrice și înlocuiesc ioni Fe^{3+} care trec în poziții octaedrice. Momentele magnetice ale ionilor Fe^{3+} din sub-rețelele (A) și (B) nu se mai compensează; datorită momentului magnetic mai mare al ionilor Fe^{3+} , creșterea momentului magnetic per celulă elementară este mai mare decât scăderea datorată numărului mai mic de ioni Co^{2+} și prin urmare magnetizarea de saturație crește. După atingerea valorii $x = 0,2$, interacțiunile de super-schimb între sub-rețelele (A) și (B) devin mai slabe și orientarea paralelă a momentelor magnetice în sub-rețeaua (B) este modificată; în rețeaua (B) apar două orientări diferite ale momentelor magnetice care se compensează doar parțial, conducând la scăderea progresivă a magnetizării de saturație. Atunci când ionii Co^{2+} sunt complet înlocuiți cu ioni Zn^{2+} ($x = 1$), ionii Fe^{3+} din sub-rețeaua octaedrică se poziționează antiferomagnetic, ceea ce conduce la anularea momentului magnetic total per celulă elementară și prin urmare a magnetizării de saturație.

Tabelul 4. Parametrii magnetici ai pulberilor calcinate (Ștefănescu et al., 2015a)

Temperatura de calcinare (°C)	Proba $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ x	H_c (kOe)	σ (emu/g)
350	0	0,712	42,2
	0,2	0,510	43,04
	0,4	0,270	41,60
	0,6	0,120	39,86
	0,8	0,053	15,28
	1,0	0,03	1,96
600	0	0,91	73,3
	0,2	0,482	75,2
	0,4	0,238	72,11
	0,6	0,091	42,23
	0,8	0,034	10,28
	1,0	0,02	2,66
1000	0	0,334	83,93
	0,2	0,149	84,92
	0,4	0,059	68,01
	0,6	0,024	43,08
	0,8	0,011	8,86
	1,0	0,216	4,92

Măsurătorile magnetice ale pulberilor calcinate la 350 și la 600 °C au arătat că acestea prezintă proprietăți magnetice corelate cu amestecurile de faze magnetice pe care le conțin: la 350 °C – fazele spinelice ferite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și Co_3O_4 iar la 600 °C – fazele spinelice ferite și Co_3O_4 . Valorile magnetizării de saturație sunt corelate cu compoziția feritei (Fig. 16). Deși pulberile calcinate la 350 și la 600 °C sunt amestecuri de faze magnetice, evoluția valorilor magnetizării de saturație este similară cu cea observată în cazul pulberilor calcinate la 1000 °C (Tabelul 4). Aceasta sugerează faptul că proprietățile magnetice ale acestor pulberi sunt determinate de fazele de tip ferită formate în sistem. În cazul pulberii cu $x = 0,2$ magnetizarea de saturație a crescut comparativ cu pulberea cu $x = 0$, apoi a scăzut la creșterea lui x până la valoarea 1, atât la 350 cât și la 600 °C.

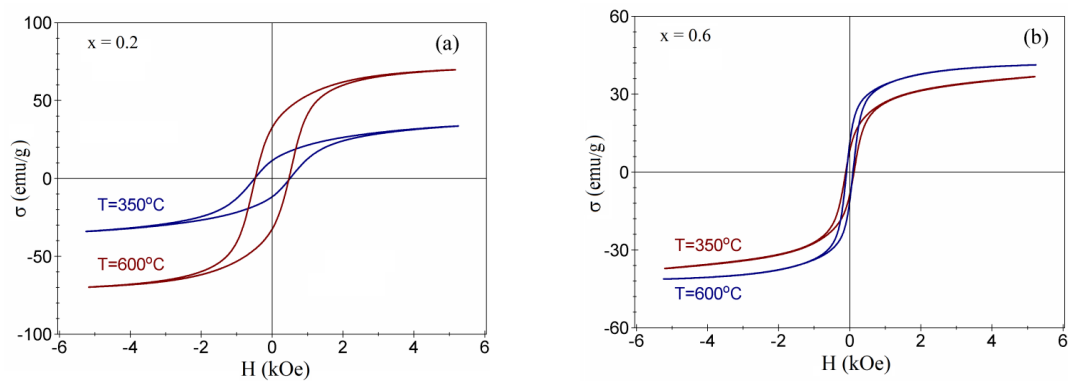


Fig. 16. Curbele de magnetizare ale feritelor nanocristaline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinate la 350 și 600 °C: (a) $x = 0,2$; (b) $x = 0,6$ (Ștefănescu et al., 2015a)

Imaginile SEM arată că pulberile obținute sunt formate din aglomerări de particule (Fig. 17). Pulberea calcinată la 350 °C este formată din aglomerări de particule aproximativ sferice de ~10 nm; după calcinare la 600 °C, dimensiunile particulelor au crescut la 30-40 nm. Microstructura pulberilor arată că odată cu creșterea temperaturii de calcinare crește dimensiunea particulelor și gradul de sinterizare.

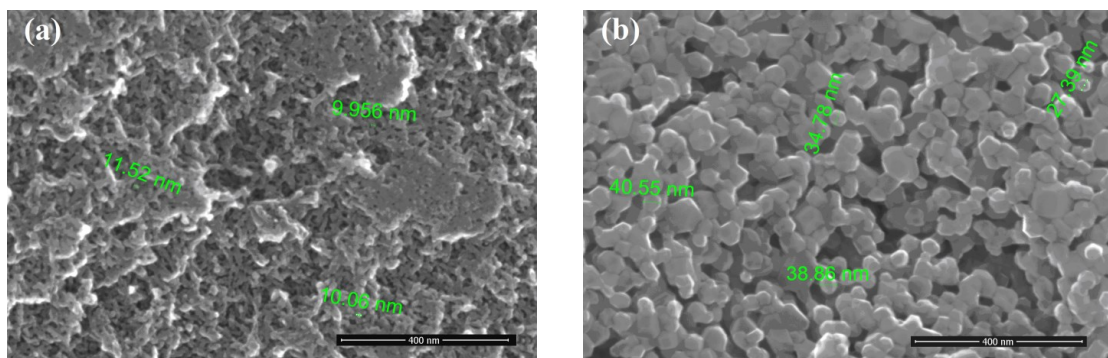


Fig. 17. Imaginile SEM ale probei $x = 0,2$: (a) 350 °C; (b) 600 °C (Ștefănescu et al., 2015a)

Nanoparticule magnetice de ferită de cobalt-zinc $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ și 1) au fost obținute printr-o metodă nouă, descompunerea termică a amestecurilor de carboxilați de Fe(III), Co(II) și Zn(II), sintetizați prin reacția redox între azotați metalici și 1,3-propandiol. Descompunerea amestecurilor de carboxilați la 300 °C a condus la amestecuri de oxizi simpli/micști cu reactivitate mare și proprietăți magnetice. Prin calcinarea acestora la temperaturi adecvate, au fost obținute feritele de cobalt-zinc având compozițiile urmărite.

Prin această metodă, ferita de cobalt-zinc a fost obținută la temperaturi joase (350 °C). Pentru obținerea acesteia ca fază unică, descompunerea termică a amestecului de carboxilați trebuie condusă astfel încât să se evite formarea în sistem a Co_3O_4 .

determinat de formarea unui amestec intim de carboxilați de Fe(III) și Zn(II) care au stabilități termice diferite. Descompunerea are loc până la 400 °C, după care masa probei rămâne constantă.

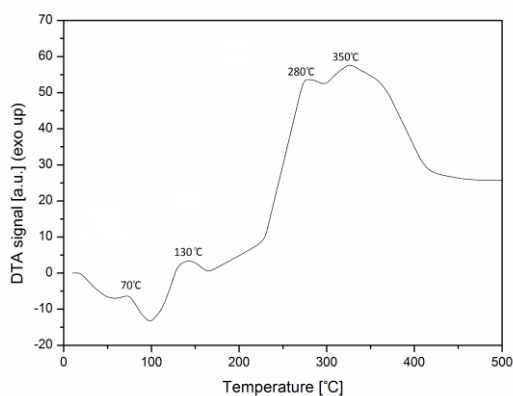


Fig. 18. Curba ATD a soluției

Fe(NO₃)₃-Zn(NO₃)₂-1,4BD (Muntean et al., 2013)

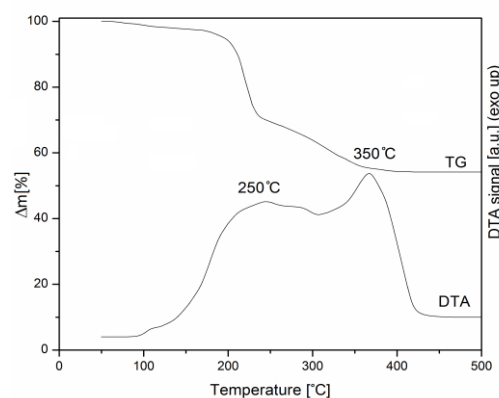


Fig. 19. Curbele TG și ATD ale precursorului

obținut la 140 °C (Muntean et al., 2013)

Pentru a confirma această comportare termică, precursorul sintetizat la 140 °C și produșii obținuți prin descompunerea acestuia la diferite temperaturi au fost caracterizați prin spectroscopie FT-IR (Fig. 20a). Spectrul FT-IR al precursorului prezintă o bandă largă în domeniul 3500-3000 cm⁻¹, caracteristică vibrațiilor de întindere în moleculele de apă coordonate; benzile din domeniul 3000-2800 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor de întindere a legăturii C-H din grupările CH₂ (Al-Oweini et al., 2008). Formarea compușilor coordinativi de tip carboxilați (succinați) de Fe(III) și Zn(II) este dovedită de prezența benzilor caracteristice pentru vibrațiile de întindere asimetrică și simetrică ale grupării carboxil coordonate, $\nu_{as}(-COO^-)$ la ~1680 cm⁻¹ și $\nu_s(-COO^-)$ la ~1360 cm⁻¹ (Ștefănescu et al., 2011). Banda de la 1080 cm⁻¹ poate fi atribuită vibrațiilor grupărilor -OH coordonate de cationii Fe(III) (Prasad et al., 2005). Spectrul produsului de descompunere termică la 260 °C evidențiază descompunerea parțială a liganzilor succinat prin dispariția benzilor de la 3000-2800 cm⁻¹ și 1080 cm⁻¹, caracteristice grupărilor -CH₂- și -OH pierdute în timpul descompunerii termice. În spectrul produsului obținut la 350 °C nu mai apar benzile caracteristice precursorului, care s-a descompus complet și apar două benzi suplimentare la 560 cm⁻¹ și 406 cm⁻¹, caracteristice fazei spinelice formate (ferita de zinc) (Nasari et al., 2011).

Pe baza acestor rezultate, precursorul a fost descompus la la 350 °C și apoi calcinat la 400, 700 și 1000 °C pentru a obține ferită de zinc bine cristalizată. Pulberile au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR, difracție de raze X și microscopie SEM.

Spectrele FT-IR ale pulberilor de ferită de zinc calcinate la 400, 700 și 1000 °C (Fig. 20b) înregistrează la 400 cm⁻¹ și la 550 cm⁻¹, benzi atribuite legăturilor Zn ↔ O și respectiv Fe ↔ O (Naseri et al., 2011), confirmând prezența ZnFe₂O₄ ca fază unică.

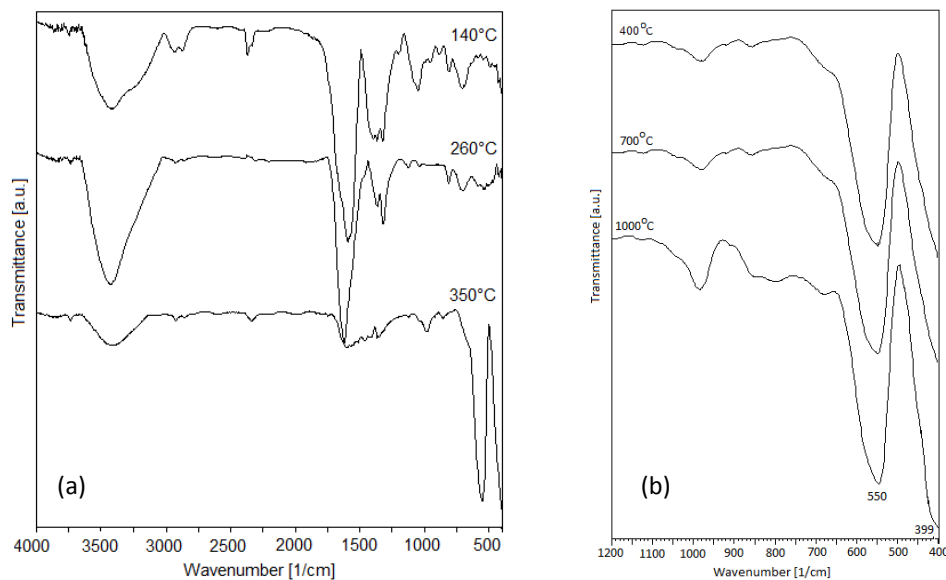


Fig. 20. Spectrele FT-IR ale (a) precursorului sintetizat la 140 °C și calcinat la diferite temperaturi; (b) pulberilor de ferită de zinc calcinate la diferite temperaturi (Muntean et al., 2013)

Spectrele de difracție de raze X ale pulberilor obținute la diferite temperaturi (Fig. 21) înregistrează liniile de difracție ale fazei cristaline unice ferită de zinc (PDF 01-1109). Utilizând datele pentru picul cel mai intens (311) localizat la $2\theta = 16,1^\circ$ (radiație Mo-K α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), a fost calculată cu ecuația lui Scherrer (2) dimensiunea medie a nanocristalitelor de ferită de zinc: 20 nm (400 °C), 40 nm (700 °C) și 45 nm (1000 °C). Spectrele FT-IR ale acestor pulberi au confirmat prezența fazei unice ZnFe₂O₄, prin benzile de la ~400 cm⁻¹ și ~550 cm⁻¹, atribuite legăturilor Zn ↔ O și Fe ↔ O (Naseri et al., 2011). Imaginile SEM ale pulberii calcinate la 400 °C arată nanoparticule aglomerate cu diametre sub 50 nm (Fig. 22).

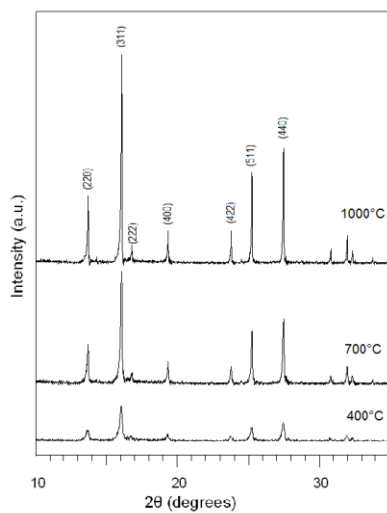


Fig. 21. Spectrele RX ale pulberilor de ferită de zinc calcinate la diferite temperaturi (Muntean et al., 2013)

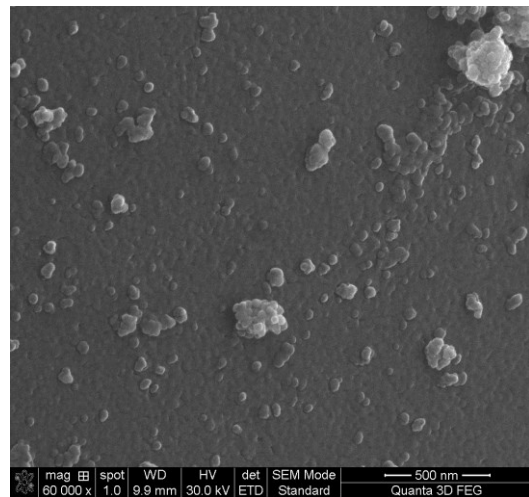


Fig. 22. Imaginea SEM a pulberii de ferită de zinc calcinată la 400 °C (Muntean et al., 2013)

Pulberea de $ZnFe_2O_4$ obținută la 400 °C a fost utilizată ca material adsorbant în vederea îndepărtării colorantului roșu de Congo (RC) din soluții apoase. Experimentele s-au desfășurat la temperatura ambiantă (25 ± 1 °C). pH-ul soluțiilor de RC a fost reglat la ~ 7 cu ajutorul unui aparat CRISON MultiMeter MM41 dotat cu un electrod combinat de pH, calibrat cu soluții standard. Pulberea de ferită de zinc a fost amestecată cu soluțiile de RC; suspensiile obținute au fost lăsate în repaus. După trecerea timpului de contact dorit, concentrația reziduală a colorantului a fost determinată prin spectrometrie UV-Viz cu un spectrofotometru Perkin Elmer Lambda 25, la 500 nm, utilizând o dreaptă de etalonare.

Performanțele unui material într-un proces de adsorbție sunt exprimate prin intermediul capacității de adsorbție q_t (mg/g), care reprezintă masa de solut reținută de un gram de material la un moment t :

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m} \quad (6)$$

în care C_o și C_t reprezintă concentrațiile inițială și reziduală ale solutului la momentele 0 și t (mg/L), V este volumul soluției (L) și m este masa adsorbantului (g).

Un alt parametru des utilizat este gradul de îndepărtare a solutului (eficiența, randamentul) η (%):

$$\eta = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} 100 \quad (7)$$

în care C_o și C_t au aceleași semnificații ca mai sus.

Doza optimă de material adsorbant a fost determinată utilizând mase diferite de ferită de zinc (0,02 – 0,12 g), care au fost amestecate cu câte 50 mL soluție de RC $5 \cdot 10^{-5}$ M (34,8 mg/L) și lăsate în repaus 24 h. Eficiența procesului de adsorbție a crescut odată cu creșterea dozei de adsorbant până la ~0,1 g/50 mL (când a atins 98 %), după care a rămas aproape constantă (Fig.23). Experimentele ulterioare au fost efectuate cu doza optimă 0,1 g $ZnFe_2O_4$ /50 mL soluție RC.

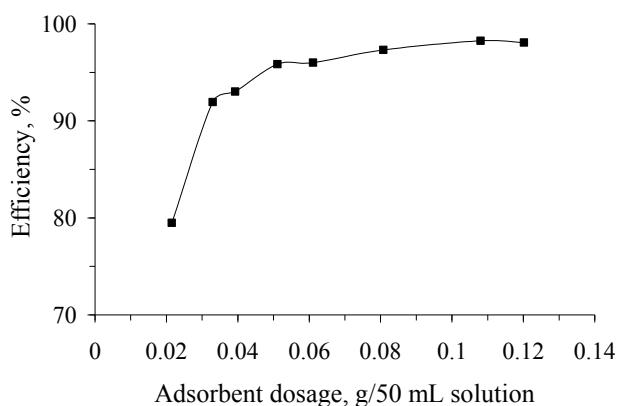


Fig. 23. Variația eficienței adsorbției în funcție de doza de adsorbant (Muntean et al., 2013)

Studiile cinetice ale procesului de adsorbție au ca scop determinarea timpului necesar atingerii echilibrului și stabilirea mecanismului de adsorbție. Experimentele au fost efectuate cu doza optimă de adsorbant și cu soluții de RC având concentrații inițiale diferite: $5 \cdot 10^{-5}$, $7,5 \cdot 10^{-5}$ și $10 \cdot 10^{-5}$ M. În mod similar cu rezultatele raportate de alți cercetători (Mohammad et al., 2011), procesul de adsorbție decurge în trei etape (Fig. 24a). În prima etapă, până la un timp de contact de 10 h, capacitatea de adsorbție crește semnificativ, datorită adsorbției mai rapide a RC. Această etapă este atribuită difuziei solutului spre suprafața adsorbantului, în care centrul de adsorbție cei mai disponibili de pe aceasta sunt utilizați foarte rapid. În a doua etapă, până la un timp de contact de 120 h, viteza de adsorbție a RC scade treptat până când este atins echilibrul. Această etapă de tranziție este atribuită de obicei difuziei în pori (în interiorul particulei), adică difuziei adsorbitului de la suprafață în macro-porii adsorbantului. În cea de-a treia etapă, care reprezintă etapa de echilibru, reținerea solutului devine practic nesemnificativă datorită epuizării centrilor activi de adsorbție. Timpul de contact de 120 h a fost considerat optim și utilizat pentru experimentele ulterioare.

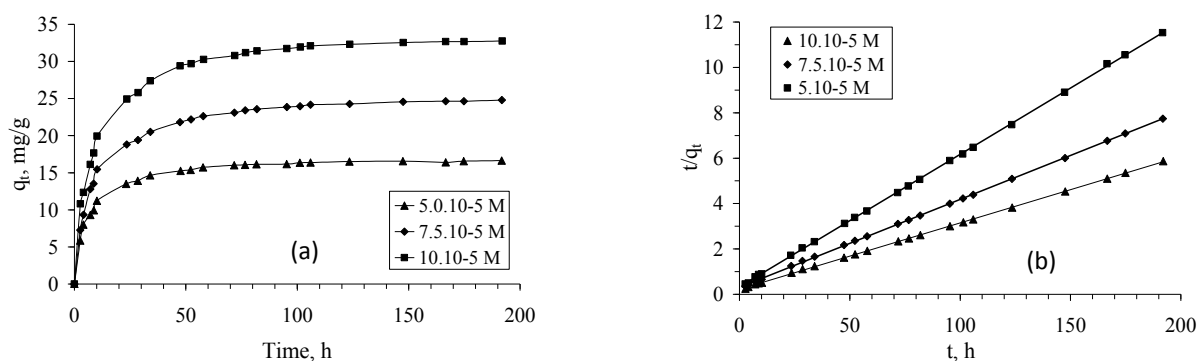


Fig. 24. (a) Variația capacității de adsorbție în funcție de timpul de contact;
(b) reprezentarea grafică a modelului cinetic de pseudo-ordin doi (Muntean et al., 2013)

Datele experimentale privind dependența capacității de adsorbție de timpul de contact au fost prelucrate cu ajutorul formelor liniarizate ale modelelor cinetice de pseudo-ordin unu, propus de Lagergren (Lagergren, 1898):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{s1} t \quad (8)$$

și respectiv de pseudo-ordin doi, al lui Ho și McKay (Ho și McKay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

în care q_e (mg/g) reprezintă capacitatea de adsorbție la echilibru, k_{s1} este constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin unu (h^{-1}), $h = k_{s2} \cdot q_e^2$; k_{s2} este constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin doi ($\text{h}^{-1}(\text{mg/g})^{-1}$).

Dacă procesul are loc după o cinetică de pseudo-ordin unu, reprezentarea grafică a $\ln(q_e - q_t)$ în funcție de t este liniară și poate fi utilizată pentru determinarea constantei de viteză corespunzătoare (k_{s1}). Constanta de viteză k_{s2} poate fi estimată din reprezentarea grafică liniară a t/q_t în funcție de t (Fig. 24b). În Tabelul 5 sunt prezentate valorile constantelor de viteză (k_{s1} , k_{s2}) și capacității de adsorbție la echilibru ($q_{e,calc}$) calculate din reprezentările grafice, precum și valorile coeficienților de corelare (R^2) ai acestora.

Tabelul 5. Parametrii cinetici pentru adsorbția RC pe ZnFe_2O_4 (Muntean et al., 2013)

C_o (mol/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Model pseudo-ordin unu			Model pseudo-ordin doi		
		$q_{e,calc}$ (mg/g)	k_{s1} (h^{-1})	R^2	$q_{e,calc}$ (mg/g)	k_{s2} ($\text{h}^{-1}(\text{mg/g})^{-1}$)	R^2
$5,0 \cdot 10^{-5}$	16,7	5,94	0,0243	0,9239	17,1	0,0106	0,9999
$7,5 \cdot 10^{-5}$	24,8	14,6	0,0301	0,9444	25,8	0,00492	0,9999
$10 \cdot 10^{-5}$	32,8	17,5	0,0296	0,9915	34,2	0,00382	0,9998

Modelul cinetic de pseudo-ordin doi descrie cinetica procesului de adsorbție a RC pe ferita de zinc mai bine decât modelul de pseudo-ordin unu, având coeficienți de corelare mai mari (aproșiți de valoarea 1). În plus, valorile capacității de adsorbție la echilibru calculate cu modelul pseudo-ordin doi ($q_{e,calc}$) sunt apropiate de cele determinate experimental ($q_{e,exp}$); în cazul modelului cinetic pseudo-ordin unu, între valorile calculate și cele experimentale există diferențe mari.

Izoterma de adsorbție a CR pe ferita de zinc (Fig. 25a) a fost determinată utilizând soluții de RC de concentrații inițiale diferite (din domeniul $2,5 \cdot 10^{-5} - 7,5 \cdot 10^{-4}$ M), cu doza optimă de adsorbant și la timpul de contact optim. Capacitatea de adsorbție a materialului crește odată cu creșterea concentrației inițiale a RC; la concentrații de echilibru mari (peste 100 mg/L) se apropie de o valoare constantă care reprezintă capacitatea de adsorbție maximă determinată experimental ($q_{m,exp} = 96,0$ mg/g). Capacitatea de adsorbție maximă reprezintă un parametru important pentru proiectarea sistemelor de adsorbție.

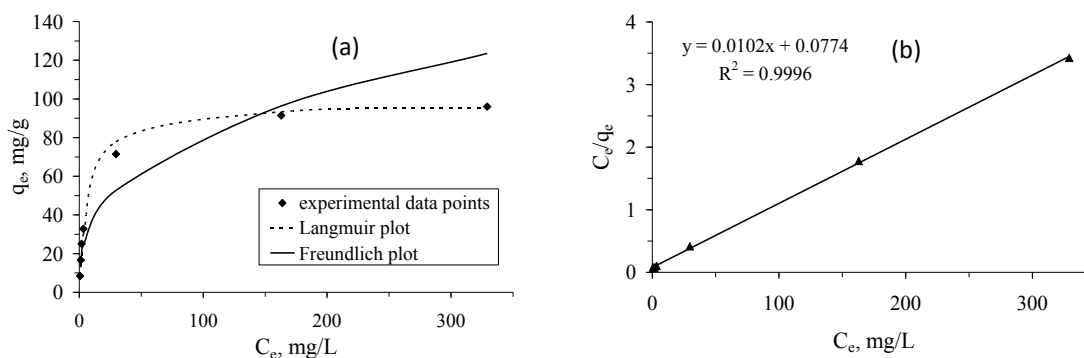


Fig. 25. (a) Izoterma de adsorbție a RC pe $ZnFe_2O_4$;
(b) reprezentarea grafică a modelului Langmuir (Muntean et al., 2013)

Datele experimentale au fost corelate cu modelele de izoterme Freundlich și Langmuir, care sunt cele mai utilizate pentru prelucrarea datelor de echilibru, mai ales sub formă liniarizată. Modelul Langmuir consideră că suprafața adsorbantului este omogenă și adsorbția este monostrat, că centrii de adsorbție sunt identici și energia de activare este aceeași pentru toate moleculele adsorbite. Modelul Freundlich consideră că suprafața adsorbantului este eterogenă, că distribuția energiei de adsorbție este neuniformă și că are loc adsorbție multistrat datorită numărului nelimitat de centri disponibili (Anirudhan et al., 2011). Ecuațiile formelor liniarizate ale celor două modele sunt, pentru izoterma Freundlich (Freundlich, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

și respectiv pentru izoterma Langmuir (Langmuir, 1918):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (11)$$

în care C_e reprezintă concentrația reziduală a solutului la echilibru (mg/L), K_F și n sunt constante caracteristice care pot fi legate de capacitatea de adsorbție relativă și respectiv de intensitatea adsorbției, q_m este o măsură a capacității de adsorbție monostrat (mg/g) și K_L este o constantă legată de energia liberă a adsorbției.

Parametrii calculați din reprezentările grafice liniare corespunzătoare celor două modele și coeficienții de corelare ai acestora sunt prezentați în Tabelul 6. În Fig. 25b este ilustrată reprezentarea grafică a modelului Langmuir.

Tabelul 6. Parametrii izotermelor Freundlich și Langmuir pentru adsorbția RC pe $ZnFe_2O_4$ (Muntean et al., 2013)

$q_{m,exp}$ (mg/g)	Izoterma Freundlich			Izoterma Langmuir		
	K_F (mg/g)	$1/n$	R^2	K_L (L/mg)	$q_{m,calc}$ (mg/g)	R^2
96,0	15,9	0,354	0,8922	0,132	97,6	0,9996

Coeficientul de corelare mai mare al modelului Langmuir, comparativ cu cel al modelului Freundlich, sugerează ca izoterma Langmuir descrie mai bine datele experimentale în întregul domeniu de concentrații inițiale studiat (Fig. 25a), și prin urmare adsorbția monostrat a RC pe $ZnFe_2O_4$ a fost mecanismul principal al procesului. Se constată de asemenea că valoarea calculată cu modelul Langmuir pentru capacitatea de adsorbție maximă ($q_{m,calc}$) este apropiată de cea determinată experimental ($q_{m,exp}$).

Ferite de cobalt, cupru, nichel

Nanopulberi de MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, Cu$) au fost obținute prin metoda descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilat. Carboxilații de $M(II)$ și $Fe(III)$ au fost obținuți prin reacția redox dintre azotați metalici și alcool polivinilic (PVA) Această metodă a mai fost utilizată anterior pentru sinteza feritelor de nichel, zinc și magneziu (Stoia et al., 2012, 2013), dar a fost utilizată acum pentru prima dată pentru sinteza feritelor de cobalt și cupru (Stoia și Muntean, 2015). Pulberile nanocristaline obținute la o temperatură relativ joasă (500 °C) au fost utilizate ca adsorbanți pentru reținerea colorantului roșu de Congo din soluții apoase, diferențele de

comportament în procesul de adsorbție fiind corelate cu structura și morfologia acestora. De asemenea, a fost propus un mecanism pentru adsorbția colorantului pe feritele sintetizate.

Pentru sinteza precursorilor s-au utilizat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și alcool polivinilic (PVA; $M = 60000 \text{ g/mol}$). Amestecul de azotați metalici a fost dizolvat la $40 \text{ }^\circ\text{C}$ într-o soluție apoasă de PVA 4 %. S-a lucrat cu un raport $\text{PVA}_{\text{monomer}} : \text{NO}_3^- = 1:1$. Soluția obținută a fost încălzită în etuvă cu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ până la $100 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatură la care a fost menținută până când s-a transformat în gel. Temperatura a fost apoi ridicată la $150 \text{ }^\circ\text{C}$ și menținută timp de 8 h. În timpul încălzirii solurilor azotați metalici-PVA, are loc reacția redox dintre NO_3^- (oxidant) și PVA (reducător), prin care se formează compuși carboxilici (cel mai probabil amestecuri) care formează cu ionii metalici compuși coordinativi. Datorită eliminării produșilor de reacție gazoși (oxizi de azot, vapori de apă), produșii solizi obținuți din reacția redox sunt voluminoși. Prin mojararea acestora s-au obținut pulberi fine, care au fost notate: CoFePVA, CuFePVA și NiFePVA și au fost caracterizate prin analiză termică și spectroscopie FT-IR.

Comportarea la încălzire a celor trei pulberi a fost similară – în domeniul de temperatură $250\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ are loc descompunerea termică (combustia) componentei organice, care conduce la un amestec de oxizi sau la oxizii micști (ferite) corespunzători, în funcție de natura cationului $\text{M}(\text{II})$ (Fig. 26).

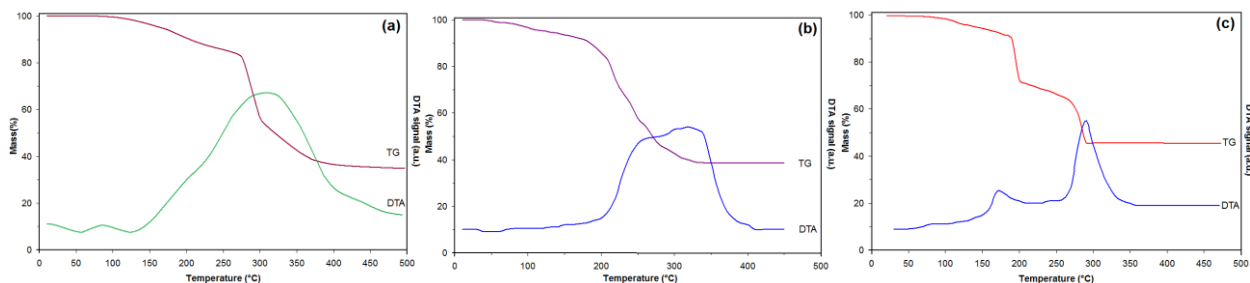


Fig. 26. Curbele TG și ATD ale pulberilor obținute la $150 \text{ }^\circ\text{C}$:

(a) CoFePVA; (b) CuFePVA; (c) NiFePVA (Stoia și Muntean, 2015)

Spectrele FT-IR ale celor trei produși intermediari (Fig. 27a) au evidențiat prezența ionilor carboxilat coordinați de cationii $\text{M}(\text{II})$ și $\text{Fe}(\text{III})$ prin benzile caracteristice grupărilor COO^- : la $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ și în domeniul $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (Ștefănescu et al., 2011). Banda de la $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită vibrațiilor de deformare a grupării COO^- (Puntus et al., 2004). Benzile din domeniul $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ corespund vibrațiilor legăturilor M-O (Puntus et al., 2004); benzile de la $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ se datorează întinderii legăturii C=O și deformării OH din PVA. Benzile atribuite deformării O-H și C-H se înregistrează la $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ (Al-Oweini et al., 2008). Benzile largi

amestec neomogen de oxizi simpli, care nu a interacționat complet pentru formarea cantitativă a feritei de cupru.

În vederea investigării posibilității de separare magnetică a pulberilor la sfârșitul procesului de adsorbție, au fost determinate proprietățile magnetice ale acestora. Curbele de magnetizare (Fig. 28b) arată că pulberile NiFePVA și CoFePVA au proprietăți magnetice puternice, cu valori ale magnetizării de saturație apropiate de 30 emu/g, dar nu au fost complet saturate la valoarea maximă aplicată a câmpului (4 kOe). Pulbera CuFePVA are o valoare mult mai mică a magnetizării de saturație (~6 emu/g), explicată de faptul că pe lângă faza magnetică CuFe_2O_4 , pulbera conține cei doi oxizi simpli nemagnetici (CuO și $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Pulberile NiFePVA și CuFePVA prezintă valori similare și mici ale câmpului coercitiv, în timp ce pulbera CoFePVA are o valoare mare a acestuia. Aceasta determină o valoare mai mare a magnetizării remanente, care ar putea explica aglomerarea particulelor de ferită de cobalt în soluție în timpul procesului de adsorbție (ceea ce conduce la o capacitate de adsorbție mai mică), dar îmbunătățește separarea magnetică a acestora.

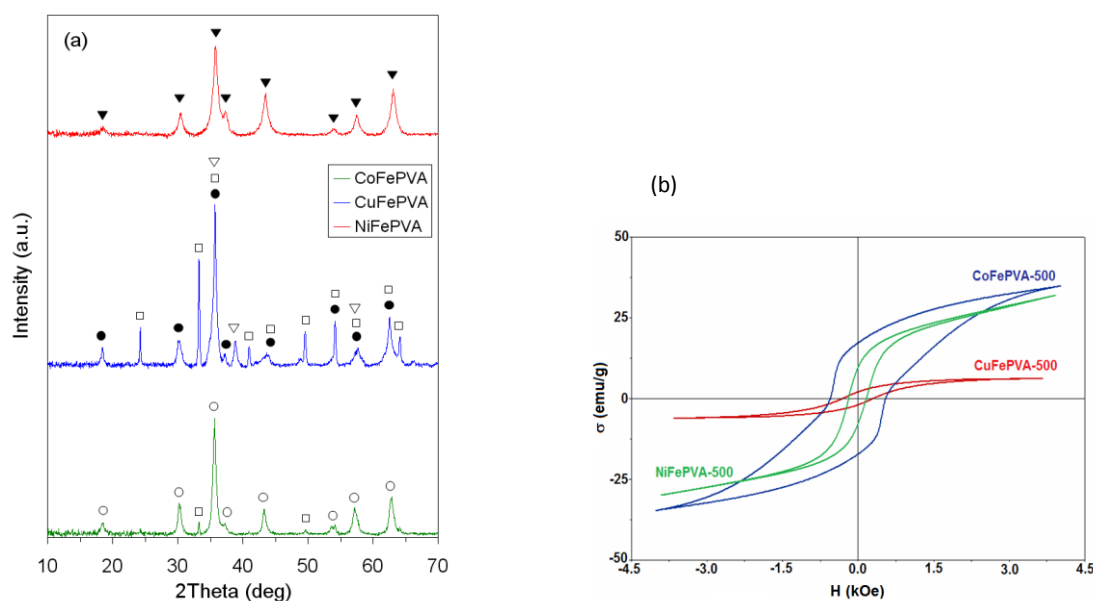


Fig. 28. (a) Spectrele de difracție de raze X și (b) curbele de magnetizare ale pulberilor MFePVA calcinate la 500 °C
o CoFe_2O_4 ; • CuFe_2O_4 ; ▼ NiFe_2O_4 ; ▽ – CuO ; □ – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Stoia și Muntean, 2015)

Caracteristicile texturale ale pulberilor au fost determinate prin adsorbție de azot cu un aparat Quantachrome Nova 1200e. Valorile suprafeței specifice au fost determinate prin metoda Brunauer–Emmett–Teller (BET). Datele obținute arată ca toate pulberile sunt mezoporoase (Tabelul 7).

Tabelul 7. Caracteristicile texturale ale pulberilor MFePVA calcinate la 500 °C (Stoia și Muntean, 2015)

MFePVA	S (m ² /g)	Volumul porilor (cm ³ /g)	Diametrul porilor (nm)	Tipul de izotermă
CoFePVA	29,5	9,99·10 ⁻²	3,07	IV H1
CuFePVA	15,0	6,97·10 ⁻²	8,89	IV H3
NiFePVA	13,8	3,02·10 ⁻²	4,35	IV H3

Imaginile SEM (Fig. 29) evidențiază prezența unor agregate micrometrice de nanoparticule cu diametre de până la 40 nm.

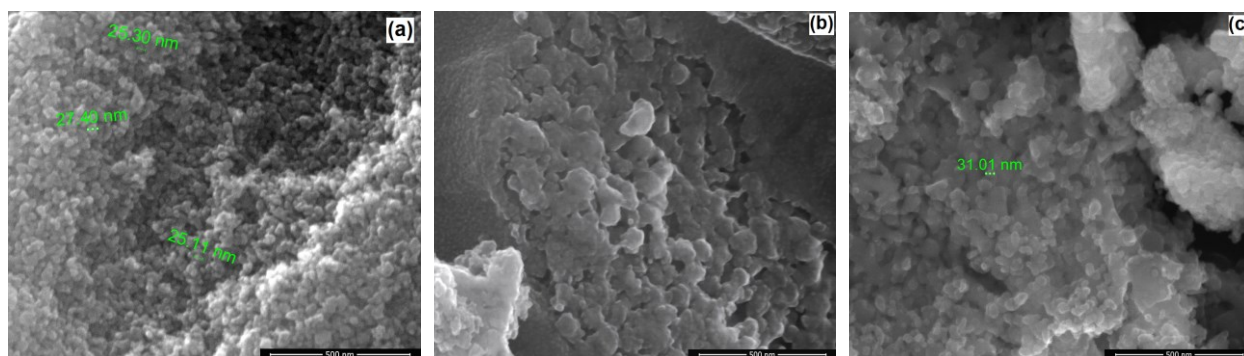


Fig. 29. Imaginile SEM ale pulberilor MFePVA calcinate la 500 °C
(a) CoFePVA; (b) CuFePVA și (c) NiFePVA (Stoia și Muntean, 2015)

Proprietățile acido-bazice ale unui material influențează comportamentul acestuia ca adsorbant. Pentru a determina natura sarcinii electrice generate la suprafața feritelor în mediu apos, a fost determinat pH-ul corespunzător **punctului de sarcină electrică nulă** (pH_{pzc}) al acestora. Acesta a fost determinat prin metoda echilibrării (Borah et al., 2008; Negrea et al., 2010a; Negrea et al., 2013a). Probe a câte 0,1 g material au fost tratate cu câte 25 mL soluție de NaCl 0,01 M cu pH-ul inițial ajustat în intervalul 2-12 (pH_i). După ce suspensiile au fost agitate timp de 8h la temperatura ambiantă (22 ± 1 °C), materialul solid a fost separat de soluție cu ajutorul unui magnet și s-a măsurat valoarea finală a pH-ului (pH_f). pH_{pzc} este valoarea pH-ului corespunzător platoului care apare în reprezentarea grafică a pH_f în funcție de pH_i (Fig. 30a): CoFePVA – 7,2; CuFePVA – 7,1; NiFePVA – 6,8. Faptul că toate feritele au o valoare a pH_{pzc} apropiată de 7 sugerează că acestea pot să adsoarbă atât ioni pozitivi, cât și ioni negativi (Zach-Maor et al., 2011).

Influența pH-ului asupra adsorbției colorantului roșu de Congo (RC) a fost studiată utilizând aceeași procedură experimentală ca la determinarea pH_{pzc} . În locul soluției de NaCl s-a folosit o soluție de RC de concentrație $5\cdot 10^{-5}$ M (34,8 mg/L). Concentrația reziduală a RC a fost determinată

prin spectrometrie UV-Viz, la 500 nm. Eficiența adsorbției RC pe ferite (η) a avut valoarea maximă în mediu acid, la $\text{pH}_i \sim 2$ (CoFePVA $\sim 97\%$, CuFePVA $\sim 93\%$ și NiFePVA $\sim 99\%$) și apoi a scăzut odată cu creșterea valorii pH_i (Fig. 30b). În cazul CuFePVA în intervalul $\text{pH}_i = 2-10$ și pentru NiFePVA în intervalul $\text{pH}_i = 2-8$, eficiența adsorbției CR a fost foarte puțin influențată de pH, ceea ce constituie un avantaj pentru aplicații practice. La valori ale pH_i mai mari, eficiența adsorbției a scăzut rapid până la $\sim 30\%$. În cazul CoFePVA, eficiența adsorbției a scăzut abrupt de la 97% la 13% odată cu creșterea pH_i de la 2 la 12. Doar în domeniul $\text{pH}_i = 6-8$ eficiența a rămas aproximativ constantă.

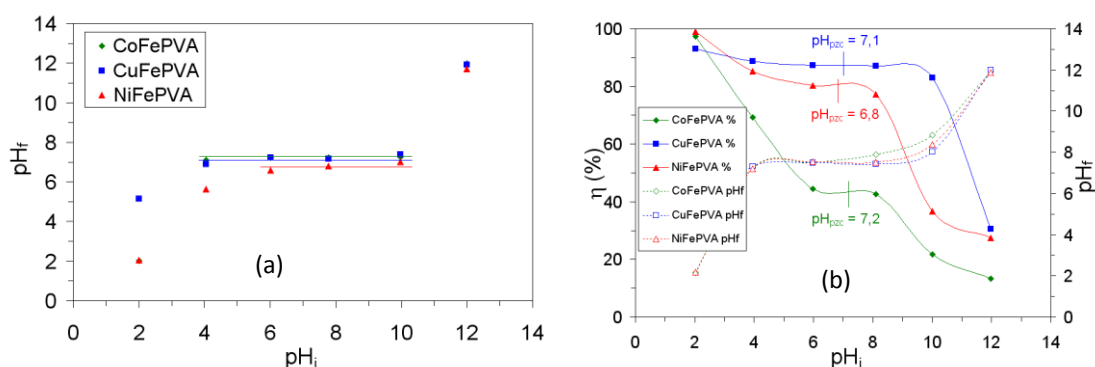


Fig. 30. (a) Determinarea pH_{pzc} ; (b) influența pH-ului asupra eficienței adsorbției RC (Stoia și Muntean, 2015)

Dependența eficienței procesului de adsorbție de valoarea pH-ului se datorează atât caracteristicilor suprafeței adsorbantului cât și disocierii RC în soluție apoasă. La dizolvare în apă, RC ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) disociază și în soluție sunt prezenți anionii colorantului (R-SO_3^-). La valori ale pH-ului mai mici decât pH_{pzc} , protonii adsorbiți pe suprafața materialului determină încărcarea pozitivă a acesteia și are loc adsorbția intensă a colorantului anionic (prin grupările SO_3^-), prin atracție electrostatică (adsorbție nespecifică) (ecuația 12). Pe măsură ce valoarea pH-ului crește, încărcarea pozitivă a suprafeței materialului scade și deci eficiența adsorbției RC ar trebui să scadă. Acest efect este evident doar în cazul CoFePVA. În cazul CuFePVA și NiFePVA, eficiența adsorbției a fost mai puțin influențată de pH, probabil pentru că pe măsură ce valoarea pH-ului crește și se apropie de pH_{pzc} , al doilea tip de mecanism (ec. 13) devine predominant. În cazul adsorbției RC pe CoFePVA, probabil că acest tip de mecanism operează doar în domeniul de pH 6-8. Deși la valori ale pH-ului mai mari decât pH_{pzc} suprafața feritelor este încărcată negativ datorită disocierii grupelor $-\text{OH}$ de la suprafața acestora (Ohe et al., 2005), eficiența adsorbției este încă semnificativă până la pH ~ 8 . Adsorbția RC este favorizată electrostatic la $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, dar la valori mai mari joacă un rol important adsorbția specifică (schimb de anion) (Bulut et al., 2008). La valori

ale pH-ului mai mari decât 8, eficiența adsorbției scade abrupt datorită respingerii electrostatice și competiției între colorantul anionic și ionii OH^- prezenți în soluție (Bulut et al., 2008).

Rezultatele prezentate în Fig. 30b arată că pH-ul inițial al soluțiilor de RC s-a modificat în timpul adsorbției. Reprezentarea grafică a pH_f vs. pH_i înregistrează un platou în domeniul pH_i 4-8, similar cu cel obținut pentru determinarea pH_{pzc} (Fig. 30a). În prezența RC, valoarea pH a platoului s-a deplasat spre mediu bazic (la 7,6) pentru toate materialele MFePVA. Această deplasare poate fi explicată prin adsorbția RC care eliberează ioni OH^- de pe suprafața adsorbantului, ca rezultat al schimbului de anioni (ec. 13).

Rezultatele experimentale au demonstrat că în procesul de adsorbție operează două tipuri de mecanism: adsorbție nespecifică datorată atracției electrostatice (ec. 12) și adsorbție specifică (ec. 13) (Borah et al., 2008):

- complexare la suprafață, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$:



- schimb de anioni, în apropiere de pH neutru:



Datele experimentale privind **influența timpului de contact** asupra eficienței adsorbției RC pe pulberile MFePVA (doza optimă de adsorbant 0,08 g MFePVA/25 mL soluție RC de concentrație $5 \cdot 10^{-5}$ M, $\text{pH} = 6$) au fost analizate utilizând formele liniarizate ale modelelor cinetice de pseudo-ordin unu propus de Lagergren (ec. 8) și de pseudo-ordin doi al lui Ho și McKay (ec. 9). Valorile calculate ale constantelor și coeficienților de corelare sunt prezentate în Tabelul 8. Rezultatele obținute arată că cinetica procesului de adsorbție a RC pe pulberile MFePVA este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi.

Tabelul 8. Parametrii cinetici pentru adsorbția RC pe MFePVA (Stoia și Muntean, 2015)

MFePVA	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Model pseudo-ordin unu			Model pseudo-ordin doi		
		$q_{e,calc}$ (mg/g)	k_{s1} (h^{-1})	R^2	$q_{e,calc}$ (mg/g)	k_{s2} [$\text{h}^{-1}(\text{mg/g})^{-1}$]	R^2
CoFePVA	4,79	4,62	0,720	0,9859	5,24	0,246	0,9923
CuFePVA	9,96	4,19	0,610	0,9740	10,2	0,468	0,9998
NiFePVA	9,49	5,11	0,765	0,9636	9,75	0,433	0,9995

Pentru procesele de adsorbție solid-lichid se presupune că mecanismul reținerii solutului este format din patru etape: 1 – deplasarea solutului din masa soluției către suprafața adsorbantului, 2 – difuzia externă prin stratul limită de la suprafața adsorbantului, 3 – adsorbția pe centrul de pe suprafața adsorbantului și 4 – difuzia în pori către interiorul adsorbantului. Deoarece aceste etape au loc consecutiv, cea mai lentă va fi etapa determinantă de viteză a procesului de adsorbție. Deoarece sistemele soluție RC – MFePVA au fost agitate în timpul experimentelor, se poate presupune că transferul de masă din soluție spre suprafața particulelor solide a fost rapid și nu a limitat viteza globală. Adsorbția solutului pe centrul de pe suprafața adsorbantului este de asemenea foarte rapidă, și de obicei nu este etapa limitativă de viteză. Prin urmare, etapa limitativă de viteză poate fi difuzia prin stratul limită sau difuzia în pori (Anirudhan et al., 2011; Mohammad et al., 2011). Pentru a identifica mecanismul implicat în procesul de adsorbție, pentru prelucrarea datelor cinetice s-a utilizat modelul difuziei în pori (intra-particulă) Weber-Morris (Anirudhan et al., 2011):

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + c \quad (14)$$

în care k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$) reprezintă constanta de viteză a difuziei intra-particulă și c este ordonata la origine, care indică adsorbția în stratul limită de la suprafața solidului (valoarea lui c oferă informații despre grosimea stratului limită).

În cazul CuFePVA și NiFePVA, reprezentarea grafică Weber-Morris (Fig. 31a) prezintă trei regiuni. Prima regiune liniară, până la un timp de contact de $\sim 0,5$ h pentru CuFePVA și ~ 1 h pentru NiFePVA, reprezintă difuzia intra-particulă. Liniile nu trec prin origine, ceea ce arată că mecanismul de adsorbție este complex, atât difuzia prin stratul limită cât și difuzia intra-particulă contribuind la etapa limitativă de viteză. Valorile constantelor calculate din dependențele liniare și ale coeficienților de corelare ai acestora sunt prezentate în Tabelul 9. A doua regiune, până la un timp de contact de ~ 4 h, este curbată, ceea ce indică faptul că în acest interval etapa limitativă de viteză este difuzia prin stratul limită. Ultima regiune corespunde etapei finale de echilibru.

Reprezentarea grafică Weber-Morris pentru adsorbția of RC pe CoFePVA prezintă doar două regiuni: prima este liniară, până la un timp de contact de ~ 4 h și reprezintă difuzia intra-particulă; cea de-a doua regiune corespunde etapei finale de echilibru. Comparativ cu celelalte două materiale, CoFePVA are o valoare mult mai mică a constantei c , ceea ce indică o grosime mult mai mică a stratului limită. În cazul CoFePVA, deși difuzia prin stratul limită este implicată într-o anumită măsură, difuzia intra-particulă pare să fie etapa limitativă de viteză. Aceasta poate fi

explicată prin faptul că materialul CoFePVA are pori mai mici (Tabelul 7), sau că porii sunt parțial blocați de carbon rezidual, și prin urmare difuzia RC în acești pori este mai lentă (valoarea k_{id} este mult mai mică) și poate fi etapa care determină viteza procesului de adsorbție.

Tabelul 9. Parametrii modelului Weber-Morris pentru adsorbția RC pe MFePVA (Stoia și Muntean, 2015)

MFePVA	Timp de contact	k_{id} [mg/(g h ^{-0,5})]	c (mg/g)	R ²
CoFePVA	0 – 4 h	2,06	0,445	0,9943
CuFePVA	0 – 0,5 h	6,68	2,23	0,9987
NiFePVA	0 – 1 h	4,75	2,78	0,9906

Izotermele de adsorbție a RC pe MFePVA (Fig. 31b) arată că la concentrații de echilibru mari ale RC, capacitatea de adsorbție atinge o valoare constantă ($q_{m,exp}$).

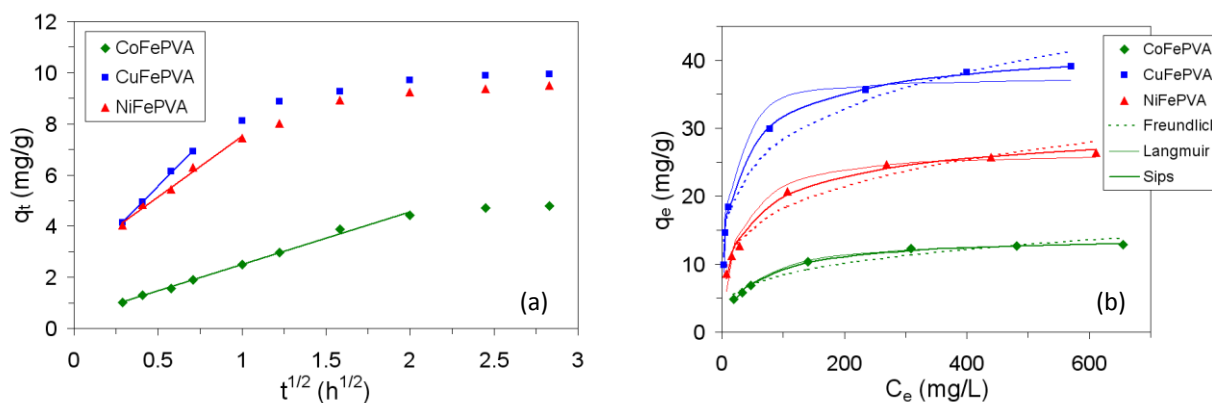


Fig. 31. (a) Reprezentarea grafică a modelului Weber-Morris;
(b) izotermele de adsorbție a RC pe MFePVA (Stoia și Muntean, 2015)

Datele experimentale privind echilibrul au fost corelate cu formele neliniarizate ale modelelor de izoterme Freundlich (ec. 15), Langmuir (ec. 16) și Sips (ec. 17) (Anirudhan et al., 2011; Freundlich, 1906; Langmuir, 1918; Negrea et al., 2013b; Rooygar et al., 2014; Sips, 1948). Modelul Sips derivă din modelele Freundlich și Langmuir; la concentrații mici ale adsorbitului se reduce la modelul Freundlich, iar la concentrații mari are caracteristicile izotermei Langmuir și poate fi utilizat pentru a calcula capacitatea de adsorbție maximă (q_s).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (15)$$

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (16)$$

$$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}} \quad (17)$$

Pentru a estima în ce măsură datele experimentale se corelează cu ecuațiile izotermelor, a fost calculată valoarea χ^2 cu ecuația (Negrea et al., 2013b; Subramanyam și Das, 2009):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^p \left(\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2}{q_{\text{exp}}} \right)_i \quad (18)$$

În Tabelul 10 sunt prezentate valorile parametrilor izotermelor determinate prin regresie neliniară, precum și erorile estimate ale acestora. În Fig. 31b sunt reprezentate izotermele Freundlich, Langmuir și Sips calculate cu cu acești parametri.

Tabelul 10. Parametrii izotermelor Freundlich, Langmuir și Sips pentru adsorbția RC pe MFePVA (Stoia și Muntean, 2015)

MFePVA	$q_{m,\text{exp}}$ (mg/g)	Izoterma Freundlich			Izoterma Langmuir			Izoterma Sips			
		K_F (mg/g)	$1/n_F$	χ^2	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	χ^2	K_s	q_s (mg/g)	$1/n_s$	χ^2
CoFePVA	12,8	2,51	0,263	0,41	0,0228	13,8	0,10	0,0357	14,6	0,849	0,06
CuFePVA	39,1	10,5	0,216	1,71	0,0994	37,7	1,00	0,171	45,5	0,563	0,20
NiFePVA	26,4	6,00	0,241	0,66	0,0406	26,8	1,11	0,0972	32,7	0,601	0,20

În cazul adsorbției RC pe CuFePVA și NiFePVA, izoterma Sips se corelează mai bine cu datele experimentale, având valori ale erorilor estimate mai mici decât celelalte două modele. Valorile factorului de eterogenitate $1/n_s$ sunt mult mai mici decât 1, indicând faptul că suprafața acestor materiale este eterogenă, în acord cu imaginile SEM (Fig. 29). Aceste rezultate arată că mecanismul de adsorbție nu este unul pur, adică adsorbție ideală în monostrat. Capacitățile de adsorbție maxime calculate au fost de 45,5 mg/g pentru CuFePVA și de 32,7 mg/g pentru NiFePVA. Cele două materiale au suprafețe specifice apropiate (Tabelul 7); capacitatea de adsorbție mai mare a CuFePVA ar putea fi explicată de deformarea rețelelor tetraedrice și octaedrice datorită așezării în poziții tetraedrice a ionilor Cu^{2+} care au rază ionică mai mare (0,724 Å) decât ionii Ni^{2+} (0,69 Å) (Kumar et al., 2012). Această deformare conduce la îmbunătățirea proprietăților adsorbante (Chen et al., 2014; Zhao et al., 2014a). Un alt motiv pentru capacitățile de adsorbție diferite ale CuFePVA și NiFePVA ar putea fi prezența pe lângă CuFe_2O_4 a altor faze ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și CuO).

În cazul adsorbției RC pe CoFePVA, valorile χ^2 sunt mai mici și apropiate pentru modelele Langmuir și Sips, ceea ce arată că ambele izoterme descriu procesul de adsorbție. În plus, valoarea factorului de eterogenitate $1/n_s$ apropiată de 0,9 arată o eterogenitate mică a suprafeței materialului, în acord cu imaginile SEM (Fig. 29), sugerând un mecanism de adsorbție apropiat de cea ideală, în monostrat. Aceasta conduce la o capacitate de adsorbție maximă de 14,6 mg/g, mai mică decât a celorlalte două materiale, în pofida suprafeței specifice mai mari a pulberii CoFePVA (Tabelul 7).

Pulberi de ferite spinelice nanocristaline MFe_2O_4 ($M = Zn, Co, Cu, Ni$), cu particule având dimensiuni mai mici de 50 nm, au fost sintetizate prin metoda descompunerii termice a precursorilor obținuți prin reacția redox dintre azotații metalici și polioli (1,4-butandiol și alcool polivinilic). Aceste pulberi au fost testate pentru reținerea colorantului roșu de Congo din soluții apoase și s-au dovedit a fi materiale adsorbante eficiente. Deși ferita de zinc a avut o capacitate de adsorbție mai mare a colorantului, feritele magnetice de cobalt, cupru și nichel prezintă avantajul de a putea fi separate ușor de soluția tratată, prin aplicarea unui câmp magnetic.

I.4.1.3. Maghemită

Datorită proprietăților remarcabile pe care le posedă, sistemele oxidice Fe-O constituie un domeniu interesant și de actualitate pentru cercetarea fundamentală și aplicată. Aceste sisteme au multe aplicații în prepararea ferrofluidelor, în cataliză, stocarea magnetică a datelor, imagistică medicală, ca agenți antibacterieni, pentru administrarea medicamentelor, tratarea cancerului prin hipertermie etc. Anterior, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a fost obținut prin descompunerea termică a combinațiilor complexe carboxilice sintetizate prin reacția redox între azotat de Fe(III) (NO_3^- oxidant) cu 1,3-propandiol (reducător) (Ștefănescu și Ștefănescu, 2013). Nanoparticule de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ au fost obținute și prin metoda combustiei, plecând de la $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și glucoză (Ianoș et al., 2014a).

Datorită biocompatibilității sale, polietilenglicolul (PEG) este utilizat intensiv ca agent de acoperire pentru nanoparticule magnetice cu aplicații potențiale în medicină. De exemplu, nanocompozite PEG/ CoFe_2O_4 au fost sintetizate prin metoda co-precipitării în prezență de polimeri, în care PEG s-a adsorbit pe suprafața coloidului (Topkaya et al., 2013). Nanocompozite magnetice Fe_3O_4 /PEG au fost sintetizate printr-un procedeu hidrotermal, în care particulele de Fe_3O_4 au fost încapsulate în PEG (Junejo et al., 2013). $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a fost obținut la 300 °C pornind de la

un amestec de azotat de Fe(III), 1,3-propandiol și PEG cu rol de stabilizator (Grigorie et al., 2014). Precursorul γ -Fe₂O₃, carboxilatul de Fe(III), a fost obținut în amestec cu PEG la 90 °C, prin reacția redox dintre azotatul de Fe(III) și 1,3-propandiol. Prin încălzirea acestui amestec la 300 °C, γ -Fe₂O₃ se formează în același timp cu descompunerea termică a polimerului. S-a constatat că PEG funcționează ca agent stabilizator, limitând aglomerarea nanoparticulelor de γ -Fe₂O₃. Acestea prezintă proprietăți magnetice care pot fi controlate prin cantitatea de PEG conținută de amestecul carboxilat de Fe(III)-PEG.

Trebuie subliniat că în studiile raportate anterior, PEG a fost utilizat ca agent de acoperire sau agent stabilizator pentru nanoparticulele de oxizi metalici și nu ca agent reducător pentru obținerea acestora.

Maghemita (γ -Fe₂O₃) a fost sintetizată pentru prima dată pornind de la un amestec de Fe(NO₃)₃·9H₂O (cu rol de agent oxidant) și polietilenglicol (cu rol de reducător și stabilizator – limitează aglomerarea nanoparticulelor de maghemită prin acoperirea acestora) (Grigorie et al., 2015). Maghemita a fost obținută direct, prin descompunerea la temperatură joasă (300 °C) a acestui amestec, fără alte tratamente termice. Studiile au urmărit stabilirea raportului molar optim oxidant:reducător la care γ -Fe₂O₃ se obține ca fază unică, precum și stabilirea modului în care conținutul de carbon influențează proprietățile magnetice ale maghemitei.

Procedura experimentală de sinteză a γ -Fe₂O₃ pornind de la Fe(NO₃)₃·9H₂O și granule de PEG (M = 35000 g/mol) este prezentată în Fig. 32. Au fost obținute probe cu rapoarte molare diferite PEG:Fe(NO₃)₃·9H₂O, notate astfel: A1 (0,1: 100), A2 (0,25: 100), A3 (0,50: 100) și A4 (0,75:100).

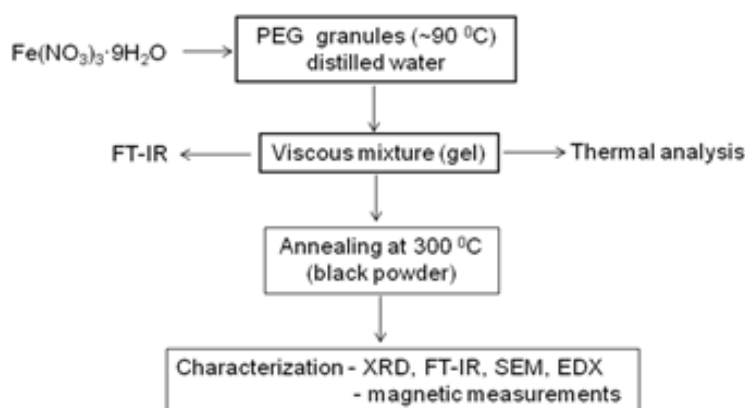


Fig. 32. Sinteza γ -Fe₂O₃ (Grigorie et al., 2015)

Pentru a elucida mecanismul de descompunere a azotatului de fier (III) în amestec cu PEG, au fost înregistrate curbele TG și ATD ale PEG, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ și ale amestecurilor PEG- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Analiza termică a PEG (Fig. 33a) a evidențiat ca procese termice topirea acestuia la $\sim 70^\circ\text{C}$, urmată de descompunere în intervalul $180\text{-}380^\circ\text{C}$; reziduul a fost format din particule de carbon. În cazul $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 33b), s-a constatat că acesta se deshidratează până la 125°C , apoi se descompune în intervalul $125\text{-}170^\circ\text{C}$, reziduul fiind Fe_2O_3 .

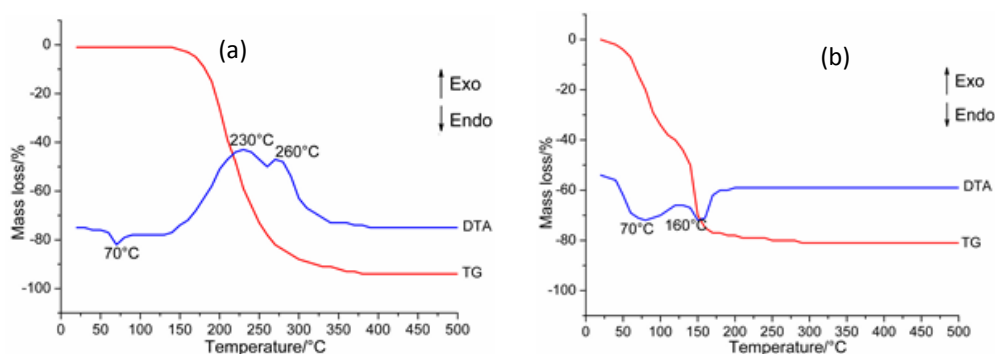


Fig. 33. Curbele termice ale (a) PEG; (b) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Grigorie et al., 2015)

Curbele TG ale amestecurilor A1-A4 (Fig. 34) evidențiază până la 130°C pierderi de masă însoțite de efecte endoterme largi înregistrate pe curbele ATD în intervalul $90\text{-}100^\circ\text{C}$, atribuite deshidratării $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, peste care se suprapune topirea PEG. Între 130 și 200°C , pierderea de masă este foarte mică, probele fiind constituite din PEG în amestec cu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Trebuie remarcat faptul că atunci când este în amestec cu PEG, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ este stabil în intervalul $130\text{-}200^\circ\text{C}$ și se descompune la temperaturi mai ridicate decât atunci când este singur ($125\text{-}170^\circ\text{C}$), fiind dispersat în PEG și izolat de atmosferă. Prezența $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ stabilizat în amestec cu PEG a fost confirmată prin spectroscopie FT-IR. În spectrele FT-IR ale amestecurilor A1-A4 încălzite la 200°C , pe lângă benzile caracteristice PEG, la 673 cm^{-1} se înregistrează o bandă atribuită azotatului feric (Fe-O) (Ștefănescu și Ștefănescu, 2013).

În intervalul $200\text{-}300^\circ\text{C}$, are loc descompunerea PEG și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, cu pierderi de masă înregistrate pe curbele TG și efecte exoterme înregistrate pe curbele ATD. Intensitatea efectelor și temperaturile la care acestea sunt înregistrate cresc odată cu creșterea conținutului de PEG al amestecurilor. Reziduul a fost format din Fe_2O_3 în amestec cu particule fine de carbon. Mediul reducător – CO și NO_x formați prin descompunerea PEG și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – favorizează formarea și stabilizarea $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la temperaturi joase.

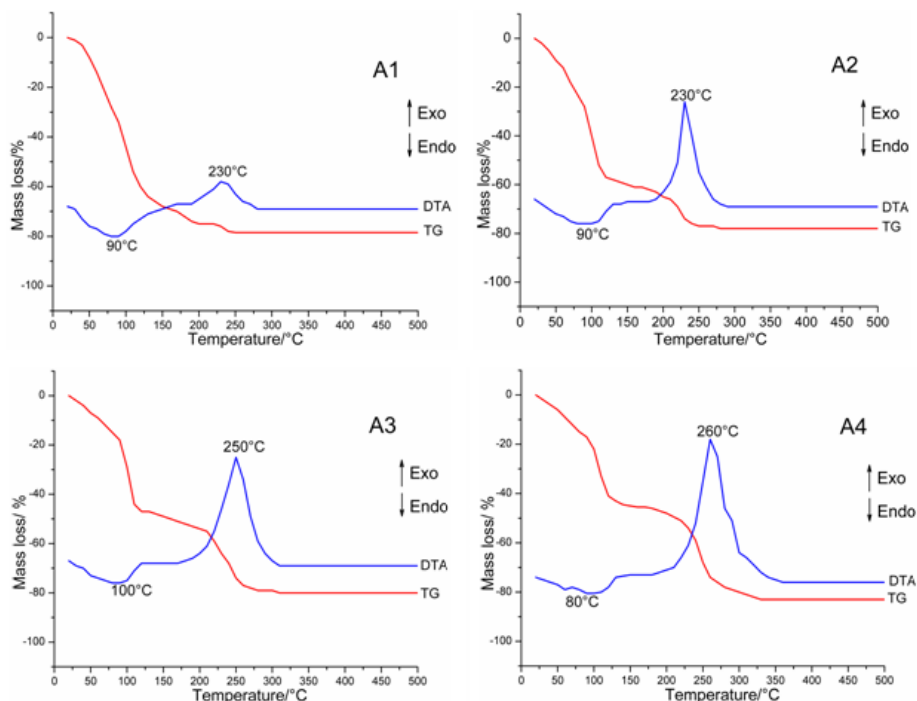


Fig. 34. Curbele termice ale amestecurilor PEG- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Grigorie et al., 2015)

Spectrul de difracție de raze X al probei A1 calcinată la 300 °C (Fig. 35) indică prezența hematitei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ în amestec cu cantități mici de maghemită $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Odată cu creșterea conținutului de PEG, spectrele probelor A2, A3 și A4 înregistrează prezența fazei unice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pentru aceste probe, dimensiunea medie a nanocristalitelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calculată cu relația lui Scherrer (2) a fost cuprinsă între de 7,5 nm și 12,0 nm (Tabelul 11).

Este cunoscut faptul că prin descompunerea termică în aer a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se obține $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Wieczorek-Ciurowa și Kozak, 1999). Studiile noastre au arătat că pentru obținerea $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ este necesar să se lucreze cu un raport molar PEG-azotat feric de minimum 0,25:100 (cazul probei A2), pentru a crea un mediu reducător adecvat în timpul descompunerii PEG. Formarea $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ca fază unică a fost pusă în evidență și prin spectroscopie FT-IR (Fig. 36). În spectrele probelor A2, A3 și A4 calcinate la 300 °C, benzile PEG nu mai sunt prezente, ceea ce demonstrează descompunerea acestuia. Benzile de la 637 și 562 cm^{-1} sunt atribuite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Ștefănescu et al., 2011). După calcinare la 500 °C s-a format $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cu benzi caracteristice la 542 și 488 cm^{-1} (Žic et al., 2011).

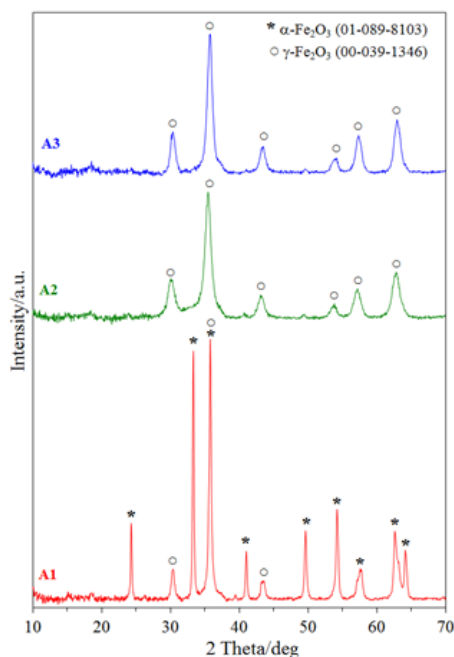


Fig. 35. Spectrele RX ale probelor A1, A2 și A3 calcinate la 300 °C (Grigorie et al., 2015)

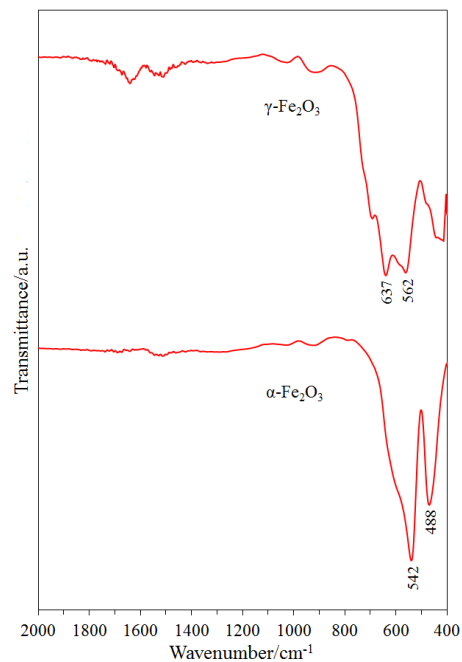


Fig. 36. Spectrul FT-IR ale probei A2 calcinată la 300 și 500 °C (Grigorie et al., 2015)

α - Fe_2O_3 are o structură romboedrică în care ionii Fe^{3+} ocupă două treimi din pozițiile octaedrice care sunt delimitate de rețeaua hexagonală aproape ideală și strâns împachetată a ionilor de oxigen (Fig. 37a). Structura γ - Fe_2O_3 este cubică; fiecare celulă elementară conține 32 ioni O^{2-} , $21\frac{1}{2}$ ioni Fe^{3+} și $2\frac{1}{2}$ goluri. Ionii de oxigen formează o matrice cubică strâns împachetată; ionii Fe^{3+} sunt distribuiți în poziții tetraedrice (8 ioni per celulă elementară) și în poziții octaedrice (restul ionilor Fe^{3+} și golurile) (Fig. 37b) (Wu et al., 2015).

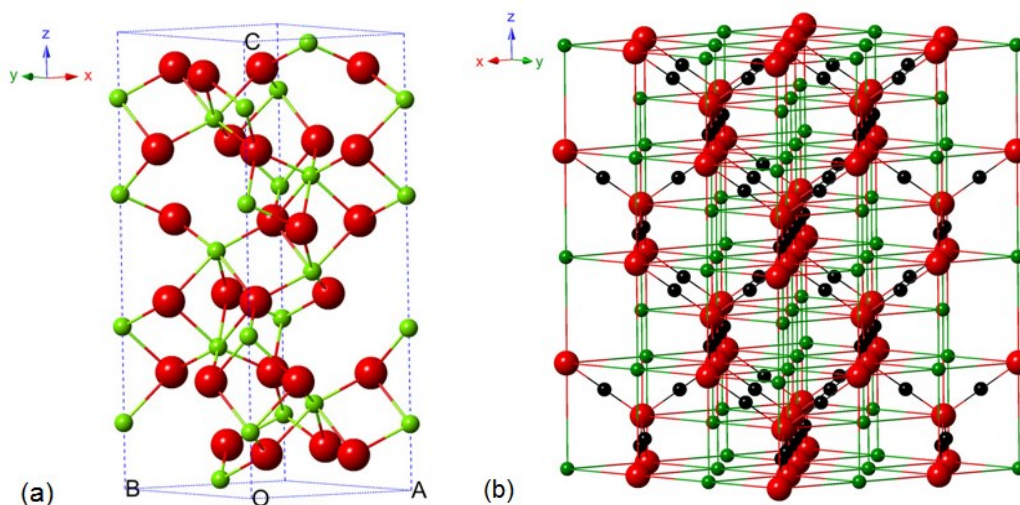


Fig. 37. Structurile oxizilor de Fe(III): (a) hematită; (b) maghemită; verde și negru – Fe^{3+} ; roșu – O^{2-} (Wu et al., 2015) (cu acceptul autorilor)

Imaginile SEM ale probei A2 calcinate la 300 °C (Fig. 38a) arată ca prin această metodă au fost obținute nanoparticule de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu formă sferică, dispersie mare și dimensiuni foarte mici (<10 nm). Pulberile obținute la 300 °C au fost magnetice și negre, ceea ce indică prezența carbonului rezidual format prin descompunerea PEG. Analiza EDX a arătat că proba A2 calcinată la 300 °C a avut un conținut de carbon de 28,6 % C (Fig. 38b), care după calcinare la 1000 °C s-a redus la 8,4 %. Carbonul este adesea utilizat ca strat de protecție. În cazul sintezelor noastre, carbonul format prin descompunerea PEG previne aglomerarea nanoparticulelor și creează un mediu reducător.

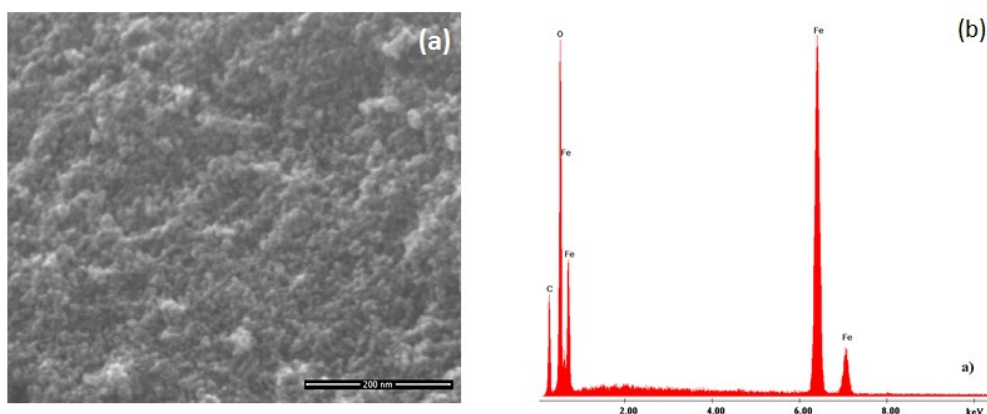


Fig. 38. Imaginea SEM (a) și spectrul EDX (b) ale probei A2 calcinată la 300 °C (Grigorie et al., 2015)

Curbele de magnetizare ale pulberilor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obținute prin calcinarea la 300 °C a amestecurilor A2, A3 și A4 sunt prezentate în Fig. 39. Magnetizarea de saturație specifică (σ_s) crește și câmpul coercitiv (H_c) scade odată cu creșterea dimensiunii medii a cristalitelor (D_{XRD}) (Tabelul 11). Magnetizarea de saturație a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizată din amestecurile PEG- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ este semnificativ mai mică decât cea a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bulk (76 emu/g), probabil datorită dimensiunilor foarte mici ale particulelor și efectelor de suprafață (Jing și Wu, 2004). Pe lângă dimensiunea medie a cristalitelor, magnetizarea este influențată și de conținutul de carbon care se află în amestec cu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Acesta acționează ca izolator și previne aglomerarea nanoparticulelor.

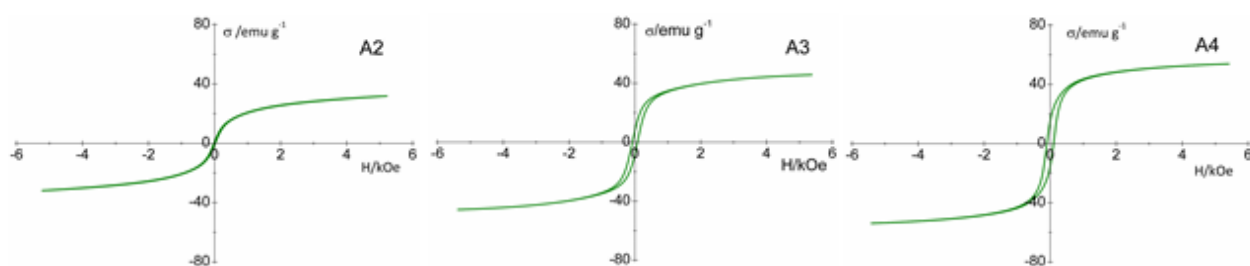


Fig. 39. Curbele de magnetizare ale nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Grigorie et al., 2015)

Tabelul 11. Proprietățile magnetice ale nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Grigorie et al., 2015)

Proba	D_{XRD} (nm)	σ_s (emu/g)	H_c (kOe)
A2	7,5	31,82	0
A3	9,4	47,37	0,08
A4	12,0	56,40	0,10

Nanoparticule de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu dimensiuni mai mici de 10 nm au fost sintetizate printr-o procedură nouă, bazată pe descompunerea termică la 300 °C a amestecurilor polietilenglicol-azotat feric. Polietilenglicolul funcționează ca agent reducător și stabilizator. Carbonul rezidual generat prin descompunerea sa acționează ca izolator și previne aglomerarea nanoparticulelor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, influențând proprietățile magnetice ale pulberii. Prin modificarea compoziției amestecului și a temperaturii tratamentului termic, pot fi modificate proprietățile magnetice, aspect foarte important pentru aplicațiile practice ale pulberilor de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

I.4.1.4. Aluminat de zinc

Aluminatul de zinc (gahnit, ZnAl_2O_4) este un oxid de tip spinel; are o serie de proprietăți (stabilitate chimică și termică mare, rezistență mecanică mare, temperatură de sinterizare joasă) care îl fac potrivit pentru o gamă largă de aplicații: materiale ceramice pentru temperaturi mari, catalizator și suport pentru catalizatori (Battiston et al., 2014; Ianoș et al., 2014b; Zawadzki, 2007). Datorită benzii interzise largi ($\sim 3,8$ eV), aluminatul de zinc este un material semiconductor potrivit pentru aplicații foto-electronice în ultraviolet (Battiston et al., 2014). Aluminatul de zinc a fost utilizat cu succes pentru degradarea fotocatalitică a unor coloranți – negru direct 38 (Battiston et al., 2014) și roșu reactiv 141 (Foletto et al., 2012). Aluminatul de zinc este de obicei preparat prin calcinarea la temperaturi ridicate a unui amestec de oxid de zinc și oxid de aluminiu. Pentru sinteza aluminatului de zinc au fost utilizate și alte metode, de exemplu: co-precipitarea (Battiston et al., 2014; Foletto et al., 2012), metoda hidrotermală (Chen et al., 2008; Foletto et al., 2012), metoda solvotermală (Zawadzki, 2007), metoda sol-gel (Mathur et al., 2001), metoda precursorului citrat (Singh et al., 2012), metoda combustiei (Ianoș et al., 2014b).

Deși oxidul de zinc și oxidul de aluminiu nu au structură spinelică, au fost incluși în acest capitol deoarece au fost obținuți prin aceeași metodă ca aluminatul de zinc, iar sinteza și caracterizarea acestora a stat la baza stabilirii mecanismului de formare a aluminatului de zinc.

Oxidul de zinc este un material multifuncțional foarte atractiv datorită proprietăților fizice și chimice pe care le posedă: stabilitate chimică, termică și mecanică, absorbția radiației electromagnetice dintr-un domeniu larg și stabilitate fotochimică. Oxidul de zinc este un semiconductor de tip n-II-IV, cu o bandă interzisă largă (~3,3 eV), energie de legătură mare și cu proprietăți piezo- și piroelectrice care-l recomandă pentru o serie de aplicații ca senzori, cataliză și fotocataliză, celule solare, dispozitive optoelectronice și magnetoelectronice (Kołodziejczak-Radzimska și Jesionowski, 2014; Parra și Haque, 2014; Tereshchenko et al., 2016; Wei et al., 2011; Yu et al., 2016). În același timp, datorită toxicității scăzute față de celulele umane și biocompatibilității, este considerat un material sigur și este utilizat ca agent antimicrobian, în industria textilă, în domeniul bio-medical, în industria aditivilor alimentari și ca material adsorbant (Hua et al., 2012; Kołodziejczak-Radzimska și Jesionowski, 2014; Kumar et al., 2017; Sirelkhatim et al., 2015; Stankic et al., 2016; Xie et al., 2011).

Oxidul de aluminiu este utilizat în proporție de 90 % pentru producerea aluminiului. Datorită proprietăților sale ca stabilitate chimică, termică, rezistență electrică și mecanică, duritate mare, este utilizat într-o gamă variată de aplicații, ca de exemplu: la obținerea sticlelor, materialelor ceramice, materialelor plastice, în produse cosmetice, catalizator și suport pentru catalizatori, material abraziv. Oxidul de aluminiu este utilizat și ca material adsorbant în special pentru specii ale arsenului (Chen et al., 2014a; Patra et al., 2012; Sarkar și Paul, 2016) și ioni ai metalelor grele (Hua et al., 2012).

Nanoparticule de aluminat de zinc au fost obținute la o temperatură relativ joasă (600 °C) printr-o metodă de sinteză originală, descompunerea termică a precursorilor de tip carboxilat. Carboxilații de Zn(II) și Al(III) au fost sintetizați prin reacția redox dintre azotat de zinc, azotat de aluminiu și 1,3-propandiol (Grigorie et al., 2017a).

Aluminatul de zinc, oxidul de zinc și oxidul de aluminiu au fost sintetizați pornind de la $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și 1,3-propandiol (1,3-PD). Procedura experimentală de sinteză a $ZnAl_2O_4$ este prezentată în Fig. 40.

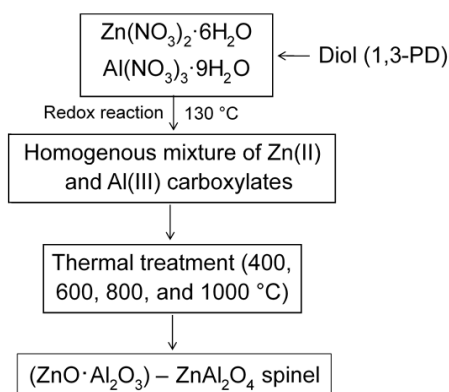
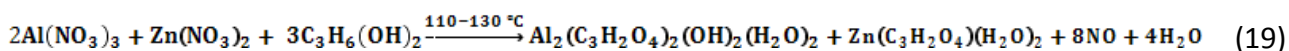


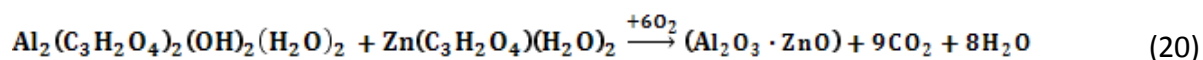
Fig. 40. Sinteza spinelului ZnAl_2O_4 (Grigorie et al., 2017a)

Soluțiile obținute prin dizolvarea azotaților metalici în 1,3-PD au fost supuse analizei termice pentru a stabili temperaturile la care au loc formarea carboxilaților și respectiv descompunerea acestora (Fig. 41). Efectele endoterme înregistrate până la 100 °C pe curbele ATD indică eliminarea apei din probă. În intervalul 100-130 °C, pe curbele TG se înregistrează pierderi de masă atribuite eliminării apei și oxizilor de azot formați în reacția redox dintre NO_3^- și diol (ec. 4). Intensitatea efectului exoterm al reacției redox și temperatura la care aceasta se finalizează depind de aciditatea acvacationului metalic. În cazul soluției de Al(III) care este mai acidă ($\text{pK}_a [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 4,85$) decât soluția de Zn(II) ($\text{pK}_a [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 9,60$) (Speight, 2005), reacția redox are loc la o temperatură mai joasă și cu efect exoterm mai slab.

Oxidarea diolilor este un proces complex care poate conduce la diferiți produși, dintre care unii pot funcționa ca liganzi pentru ionii metalici. Considerând că anionul malonat $(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)^{2-}$ este unul dintre aceștia, reacția redox între azotații de zinc și aluminiu și 1,3-PD poate fi scrisă sub forma:



În intervalul 300-400 °C, are loc descompunerea carboxilaților metalici (combustia ligandului); pe curbele ATD se înregistrează efecte exoterme slabe. În cazul probelor cu un singur ion metalic se formează oxizii corespunzători, ZnO respectiv Al_2O_3 . Prin descompunerea amestecului omogen de carboxilați (malonați) de Al(III) și Zn(II), se obține sistemul oxidic amorf $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$:



La temperaturi peste 400 °C, amestecul de oxizi amorfi conduce la formarea spinelului ZnAl_2O_4 :



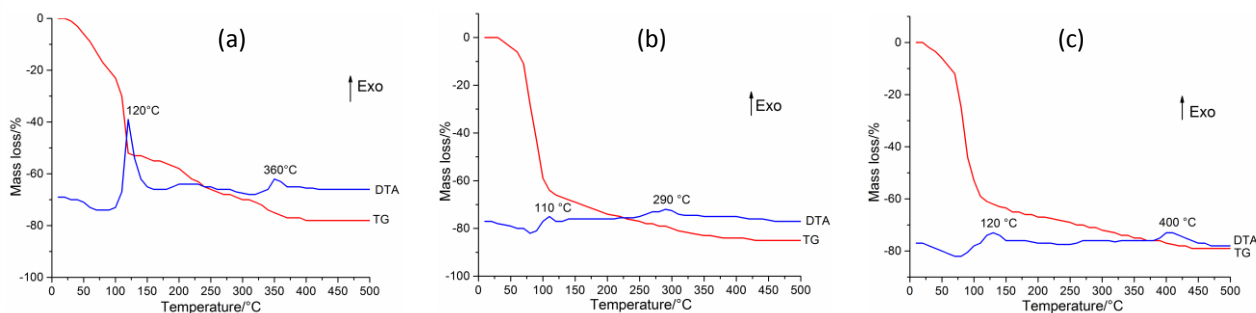


Fig. 41. Curbele termice ale soluțiilor: (a) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-1,3\text{-PD}$; (b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}-1,3\text{-PD}$;
(c) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}-1,3\text{-PD}$ (Grigorie et al., 2017a)

Spectrele FT-IR (Fig. 42) ale carboxilaților de Zn(II), de Al(III) și respectiv amestecul acestora sintetizați la temperaturile indicate de curbele termice (120, 110 și respectiv 130 °C) arată formarea carboxilaților respectivi prin prezența benzilor de la $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrației simetrice $\nu_s(\text{COO}^-)$ și de la $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrației asimetrice $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ (Ștefănescu et al., 2011). În toate spectrele se înregistrează ca umeri în domeniile $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ și $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ vibrațiile caracteristice ale legăturii C-H din grupările CH_2 (Al-Oweini et al., 2008; Dhak și Pramanik, 2006).

În spectrul carboxilatului de zinc, benzile de la 418 cm^{-1} și 530 cm^{-1} sunt atribuite legăturii Zn-O (Babu et al., 2014a; Li et al., 2009). În spectrul carboxilatului de aluminiu, banda de la 1126 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor grupărilor -OH coordonate de Al^{3+} (Dhak și Pramanik, 2006) iar banda de la 603 cm^{-1} vibrațiilor legăturii Al-O (Mathur et al., 2001). Spectrul amestecului de carboxilați de zinc și aluminiu înregistrează în domeniul $420\text{-}806\text{ cm}^{-1}$ benzi corespunzătoare vibrațiilor legăturilor M-O (Babu et al., 2014a; Dhak și Pramanik, 2006; Mathur et al., 2001). Banda de la 1105 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor grupărilor -OH coordonate de Zn^{2+} și Al^{3+} (Dhak și Pramanik, 2006).

Prin calcinarea carboxilatului de Zn(II) la 400 și 600 °C, s-a obținut ca fază unică, bine cristalizată, ZnO cu structură hexagonală de wurtzită (Fig. 43a). Dimensiunea medie a cristalitelor a crescut de la 33,8 nm (400 °C) la 41,6 nm (600 °C). Pentru comparație, prin calcinarea la 400 °C a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s-a obținut tot ZnO cu structură hexagonală de wurtzită ca fază unică, bine cristalizată, dar cu cristalite mai mari (94,8 nm) decât în cazul descompunerii carboxilatului (Grigorie et al., 2017b).

Oxidul de aluminiu obținut prin calcinarea precursorului carboxilat de Al(III) la 400 și 600 °C prezintă un spectru RX caracteristic fazelor amorfe, cristalizează slab la 800 °C și este bine cristalizat la 1000 °C (Fig. 43b). Pulberea calcinată la 1000 °C conține ca fază principală $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ și ca

fază secundară γ - Al_2O_3 . Dimensiunea medie a cristalitelor de α - Al_2O_3 obținute prin această metodă este de 46,2 nm, mai mică decât a celor obținute prin metoda precursorului citrat (72,2 nm) (Li et al., 2006).

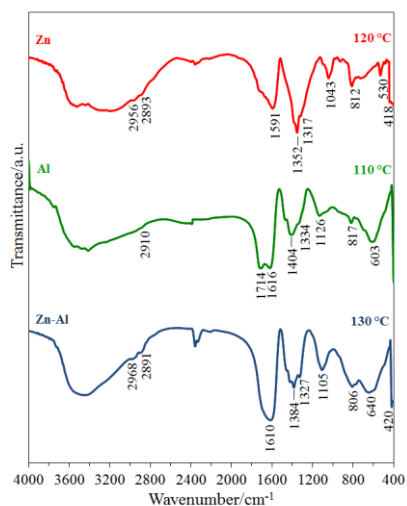


Fig. 42. Spectrele FT-IR ale carboxilaților (Grigorie et al., 2017a)

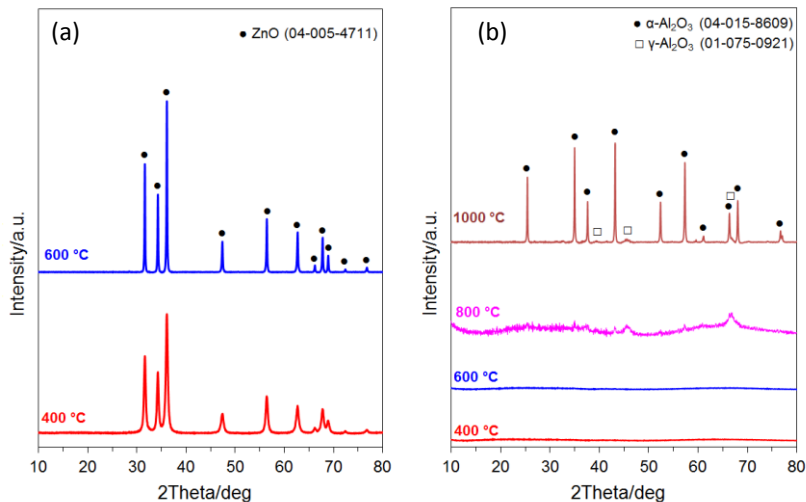


Fig. 43. Spectrele RX ale pulberilor obținute prin calcinarea carboxilaților de (a) zinc și (b) aluminiu la diferite temperaturi (Grigorie et al., 2017a)

Amestecul de oxizi (ZnO și Al_2O_3), format ca urmare a descompunerii amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) prin calcinare la 400 °C, prezintă un spectru RX caracteristic fazelor amorfe (Fig. 44a), cu tendință slabă de cristalizare în domeniul $2\theta = 25\text{-}40^\circ$. Aceasta arată că oxizii amorfi ZnO și Al_2O_3 au interacționat, inițiind formarea ZnAl_2O_4 (nucleere), în acord cu datele obținute prin spectroscopie FT-IR (Fig. 44b). Trebuie remarcat faptul că spre deosebire de ZnO obținut la 400 °C din carboxilatul de zinc, care este bine cristalizat (Fig. 43a), ZnO format la 400 °C în amestec cu Al_2O_3 este amorf (Fig. 44a). Aceasta arată că imediat după ce se formează, ZnO interacționează cu Al_2O_3 formând ZnAl_2O_4 (ec. 21). La 600 °C, în spectrul RX se înregistrează liniile caracteristice ale fazei spinelice bine cristalizată ZnAl_2O_4 , confirmată și prin analiza FT-IR (Fig. 44b). Datele cristalografice ale pulberilor obținute sunt prezentate în Tabelul 12. Se observă că dimensiunea medie a nanocristalitelor de ZnAl_2O_4 crește destul de puțin odată cu creșterea temperaturii, ajungând la ~25 nm la 1000 °C. Valorile calculate pentru constanta de rețea (a) sunt în concordanță cu datele de literatură pentru ZnAl_2O_4 cubic ($a = b = c = 8,110 \text{ \AA}$, PDF 04-014-1594).

Spectrul FT-IR al amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) calcinat la 400 °C (Fig. 44b), înregistrează în domeniul $420\text{-}810 \text{ cm}^{-1}$ benzi atribuite legăturilor Zn-O și Al-O care arată formarea nucleilor de aluminat de zinc (Dhak și Pramanik, 2006; Mathur et al., 2001). La 600 °C, benzile de la 669, 555 și 497 cm^{-1} confirmă formarea spinelului ZnAl_2O_4 (Mathur et al., 2001). La 800 °C, aceste

benzi sunt mai intense, arătând că ZnAl_2O_4 este mai bine format, în acord cu datele obținute prin analiza RX.

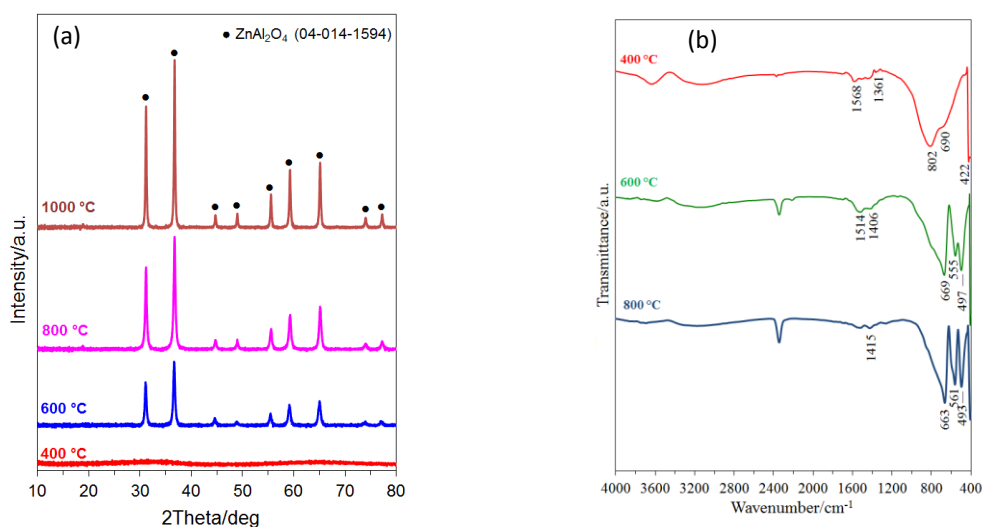


Fig. 44. Spectrele (a) RX și (b) FT-IR ale pulberilor obținute prin calcinarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) la diferite temperaturi (Grigorie et al., 2017a)

Tabelul 12. Datele cristalografice ale pulberilor obținute prin calcinarea amestecului de carboxilați de Zn(II) și Al(III) la diferite temperaturi (Grigorie et al., 2017b)

Temperatura (°C)	Faza identificată	Dimensiunea medie a cristalitelor (nm)	Constanta de rețea (Å) $a = b = c$
400	amorfă (nucleere)	-	-
600	ZnAl_2O_4	14,2	8,1189
800	ZnAl_2O_4	16,5	8,0842
1000	ZnAl_2O_4	25,1	8,0861

Datele de literatură arată că specia a cărei difuzie predomină la temperaturi mai mari de 700 °C în amestecurile $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ este ZnO (Babu et al., 2014b). Prin descompunerea termică a carboxilaților, ZnAl_2O_4 a fost obținut ca fază unică, bine cristalizată, la o temperatură mai joasă (600 °C). Procesul de difuzie s-a intensificat la creșterea temperaturii, ZnAl_2O_4 având un grad de cristalizare mai mare la 800 și 1000 °C.

Rezultatele obținute au demonstrat că metoda descompunerii termice a precursorilor de tip carboxilat este o metodă adecvată, facilă și eficientă pentru obținerea spinelului ZnAl_2O_4 , a ZnO și Al_2O_3 . Aluminatul de zinc cu nanocristalite de ~14 nm a fost obținut ca fază unică la 600 °C, iar oxidul de zinc cu nanocristalite de ~34 nm la 400 °C.

I.4.2. NANOCOMPOZITE ÎN SISTEMUL ZnO-SiO₂

Metoda de sinteză și precursorul utilizat joacă un rol foarte important în determinarea structurii și proprietăților materialului obținut. Cea mai eficientă modalitate de a soluționa problemele legate de agregarea nanoparticulelor este încapsularea acestora într-o matrice inertă din punct de vedere chimic. În acest sens, nanocompozitele pe bază de SiO₂ sunt considerate cele mai atractive pentru realizarea unui control mai bun al dimensiunilor nanoparticulelor și proprietăților acestora. Matricea de SiO₂ poate funcționa ca agent de acoperire pentru structurile semiconductoare. După ce au fost încorporate în matricea solidă de SiO₂, dimensiunile particulelor de ZnO nu se mai modifică în timpul îmbătrânirii gelului. În cazul sistemelor ZnO-SiO₂, interacțiunea între ZnO și SiO₂ poate conduce la formarea silicatlui de zinc (Zn₂SiO₄) la temperaturi mai joase decât cele la care au loc reacțiile în stare solidă convențională (Shastri et al., 2013).

Cea mai comună și stabilă fază cristalină de silicat de zinc este faza alfa (willemita). Willemita este un ortosilicat constituit din tetraedri izolați SiO₄⁴⁻ și ZnO₄⁶⁻. Prin încălzire în aer la 550 °C, hemimorfitul Zn₄(OH)₂SiO₇·H₂O se dehidratează și apoi trece în β-Zn₂SiO₄ la 725-760 °C. Faza ortorombică β-Zn₂SiO₄ se transformă în α-Zn₂SiO₄ at 960 °C (Taylor, 1962). Faza β-Zn₂SiO₄ se obține atunci când raportul molar Si/Zn este mai mare decât cel stoichiometric. Silicatul de zinc este considerat un material avansat atractiv, cu un viitor promițător în aplicații industriale. Prin doparea silicatlui de zinc cu diferiți ioni, pot fi obținute materiale luminescente cu o gamă largă de culori, utilizate de exemplu pentru panouri pentru televizoare cu plasmă (Takesue et al., 2009).

Utilizând metoda sol-gel modificată printr-o procedură originală, au fost obținute nanocompozite ZnO/SiO₂, Zn₂SiO₄/SiO₂ și ZnO/Zn₂SiO₄/SiO₂. Ca precursor pentru ZnO a fost utilizat carboxilatul de Zn(II) dispersat în porii gelului hibrid de silice, sintetizat prin reacția redox între azotat de zinc și 1,3-propandiol. Evoluția ZnO în matricea de SiO₂ a fost urmărită în funcție de temperatură pentru trei sisteme cu compoziții diferite (rapoarte molare ZnO:SiO₂ de 1:4, 1:1 și 4:1) (Grigorie et al., 2017b).

Nanocompozitele ZnO/SiO₂ au fost sintetizate pornind de la Zn(NO₃)₂·6H₂O, 1,3-propandiol (1,3-PG), tetraetil-ortosilicat (TEOS) și etanol (EtOH). Procedura experimentală de sinteză este prezentată în Fig. 45. Au fost sintetizate probe cu rapoarte molare diferite ZnO:SiO₂, de 1:4, 1:1 și 4:1, notate Z14, Z11 și respectiv Z41.

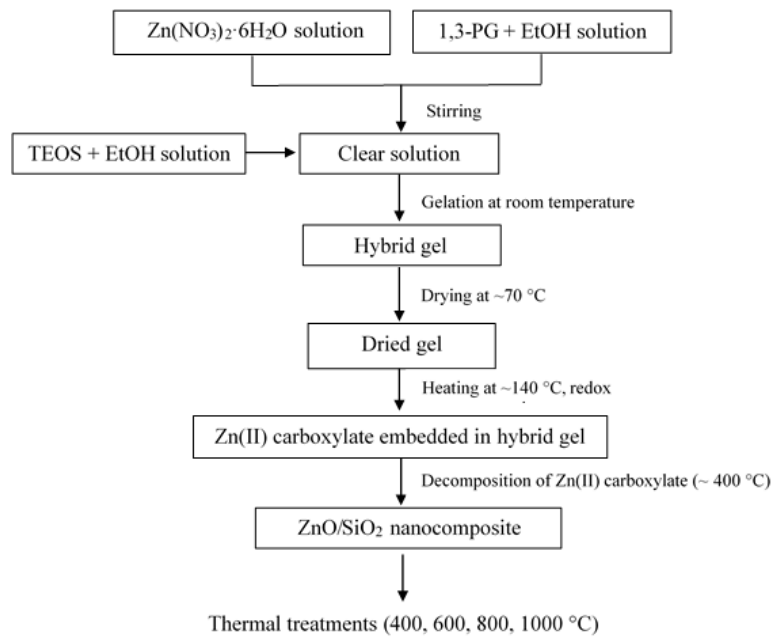


Fig. 45. Procedura experimentală pentru sinteza nanocompozitelor ZnO/SiO₂ (Grigorie et al., 2017b)

Pentru obținerea gelurilor TEOS-Zn(NO₃)₂·6H₂O-1,3-PG, azotatul de zinc a fost dizolvat în diol cu un adaus mic de apă; s-a adăugat sub agitare soluția de TEOS în etanol. Soluțiile obținute au fost lăsate câteva zile la temperatura ambiantă să gelificeze. Gelurile hibride obținute au fost uscate la 70 °C și supuse analizei termice (Fig. 46). Gelurile uscate Z14, Z11 și Z41 au avut o comportare la încălzire similară. Pe curba ATD a gelului uscat la 70°C, se înregistrează la 130 °C un efect exoterm îngust și intens, însoțit de o pierdere de masă rapidă înregistrată pe curba TG. Acestea sunt atribuit reacției redox între azotatul de zinc și 1,3-PG cu formarea carboxilatului de zinc dispersat în porii gelului. Complexul se descompune în intervalul 250-350 °C, cu pierdere de masă lentă vizibilă pe curba TG și efect exoterm slab înregistrat la 275 °C pe curba ATD. Curba ATD a gelului uscat la 70 °C și apoi încălzit la 140 °C (pentru finalizarea reacției redox) înregistrează în intervalul 50-200 °C un efect endoterm larg, atribuit eliminării apei și policondensării gelului de silice. În intervalul 250-450 °C are loc combustia ligandului organic din complexul încorporat în porii gelului de silice, cu efect exoterm larg (maxim la 368 °C) și pierdere de masă semnificativă.

Spectrele FTIR ale gelurilor uscate la 70 °C (Fig. 47a) prezintă benzi caracteristice gelului de silice: 800-930 cm⁻¹ (grupele silanol -Si-OH), 1040-1100 cm⁻¹ (Si-O-Si), 1610-1640 cm⁻¹ (H-O-H), 3200-3400 cm⁻¹ (-OH) (Li et al., 2009). În domeniile 2800-3000 cm⁻¹ și 1300-1400 cm⁻¹ se înregistrează benzi care confirmă prezența diolului în porii gelurilor, caracteristice vibrațiilor legăturii C-H în grupările CH₃ și CH₂ (Al-Oweini et al., 2008; Dhak și Pramanik, 2006; Ștefănescu et al., 2007). Benzile de la ~1320 cm⁻¹ prezintă umeri slabi care pot fi atribuiți vibrației de valență $\nu(\text{NO}_3^-)$, dovedind prezența azotatului de zinc în porii gelurilor (Ștefănescu et al., 2011).

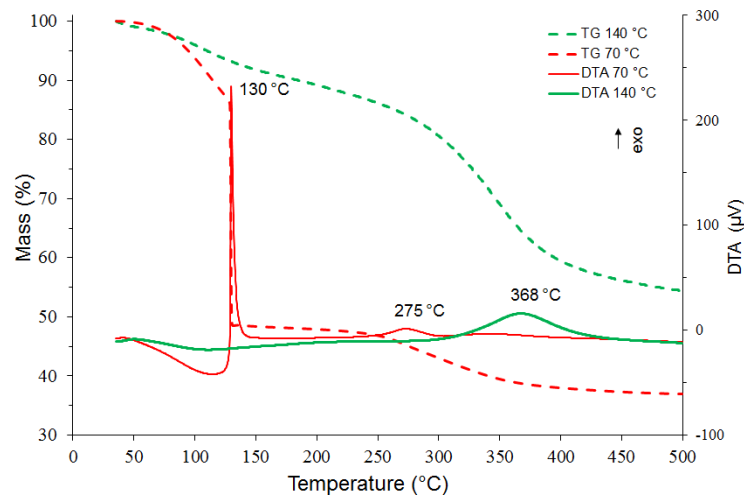


Fig. 46. Curbele termice ale gelului Z11 uscat la 70 °C, respectiv încălzit la 150 °C (Grigorie et al., 2017b)

Pe lângă benzile matricei de silice, în spectrele FTIR ale gelurilor încălzite la 140 °C (Fig. 47b), după ce reacția redox a avut loc, se înregistrează benzi caracteristice carboxilaților, care confirmă formarea carboxilatului de Zn(II) în porii gelurilor: la 1300-1400 cm^{-1} , banda corespunzătoare vibrației simetrice ν_s (COO^-) și la 1500-1600 cm^{-1} , banda corespunzătoare vibrației asimetrice ν_{as} (COO^-) (Ștefănescu et al., 2011),.

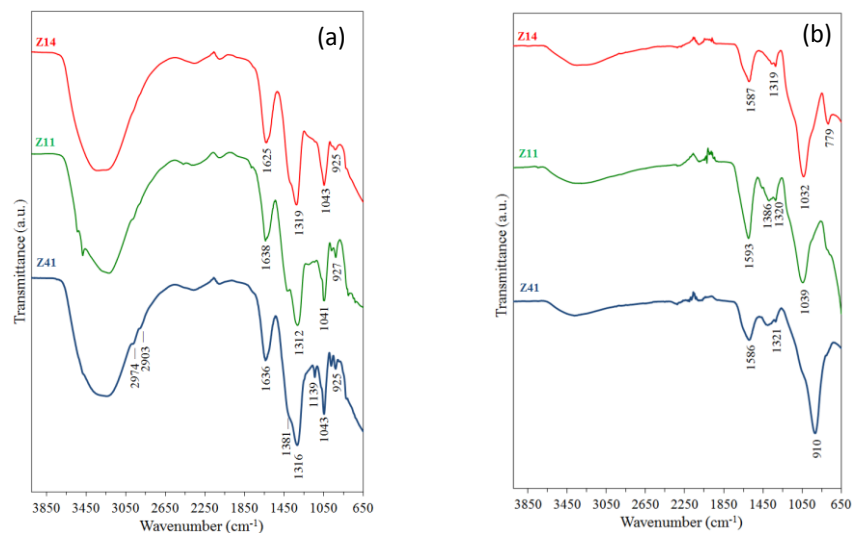


Fig. 47. Spectrele FTIR al gelurilor (a) uscate la 70 °C și (b) încălzite la 140 °C (Grigorie et al., 2017b)

Sistemul ZnO-SiO_2 Z14

Spectrul RX al gelului Z14 (raport molar $\text{ZnO:SiO}_2 = 1:4$) calcinat la 600 °C (Fig. 48a) prezintă un caracter amorf, cu tendință de cristalizare în domeniul $2\theta = 20-40^\circ$. La 800 și 1000 °C, pulberea a cristalizat slab, spectrele identificând două faze, $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ (willemită, PDF 01-079-2005) cu

structură romboedrică și β - Zn_2SiO_4 (hemimorfit încălzit, PDF 00-014-0653) cu structură ortorombică. Formarea Zn_2SiO_4 prin reacția dintre ZnO și SiO_2 începe la $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Cui et al., 2005):



Datele de literatură arată că la $960\text{ }^\circ\text{C}$ β - Zn_2SiO_4 se transformă în α - Zn_2SiO_4 (Taylor, 1962). Prezența β - Zn_2SiO_4 în proba Z14 calcinată la $1000\text{ }^\circ\text{C}$ arată că aceasta nu s-a transformat complet în faza mai stabilă α - Zn_2SiO_4 , fiind probabil stabilizată prin dispersarea și înglobarea în matricea de silice.

Spectrul FTIR al probei Z14 calcinată la $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 48b) prezintă o bandă la 452 cm^{-1} atribuită legăturii Zn-O și la 560 cm^{-1} un umăr slab atribuit legăturii M-O din Zn_2SiO_4 , care confirmă interacțiunea dintre ZnO și SiO_2 și nucleerea produsului solid (Li et al., 2009; Samsudin et al., 2015). Celelalte benzi sunt caracteristice matricei de silice: vibrația simetrică ν_s (Si-O) din $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ la 798 cm^{-1} , vibrația asimetrică ν_{as} (Si-O-Si) și vibrația de întindere $\equiv\text{Si-OH}$ din grupările silanol la 1057 cm^{-1} , vibrația de deformare H-O-H din apa adsorbită la 1693 cm^{-1} (Al-Oweini, 2008; Li et al., 2009).

Spectrele FTIR ale gelului Z14 calcinat la 800 și $1000\text{ }^\circ\text{C}$ confirmă rezultatele analizei RX. În domeniul $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ se înregistrează benzi intense atribuite formării Zn_2SiO_4 . La creșterea temperaturii, banda de la 1057 cm^{-1} s-a deplasat la 1093 cm^{-1} , sugerând că atomii de Si au fost înlocuiți de atomi de Zn, formând legături Si-O-Zn (Babu et al., 2014b). Prezența vibrațiilor de la $780\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, corespunzătoare grupărilor SiO_4 și de la $450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, corespunzătoare grupărilor ZnO_4 , sugerează de asemenea formarea fazei Zn_2SiO_4 (Babu et al., 2014b; Samsudin et al., 2015).

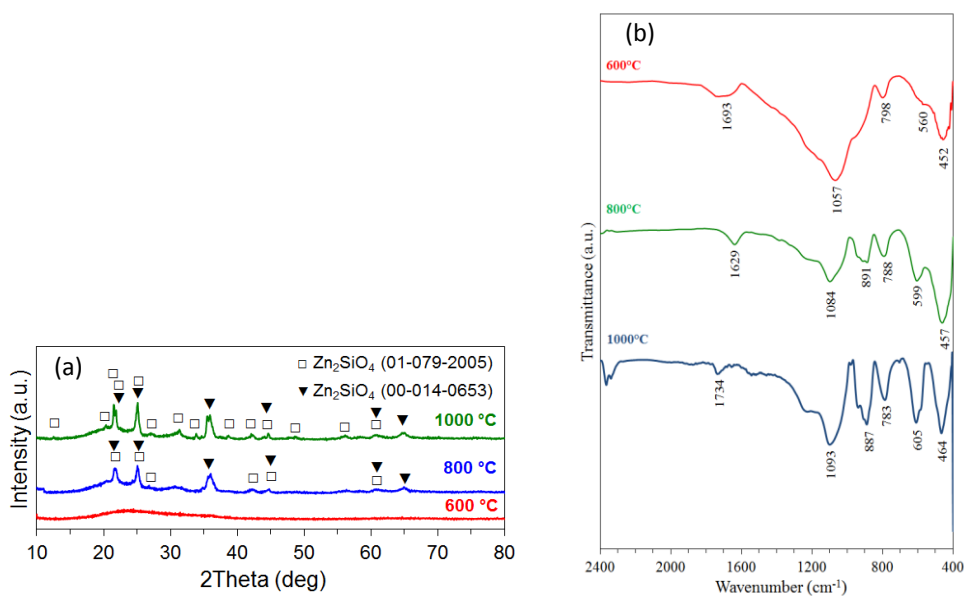


Fig. 48. Spectrele (a) RX și (b) FTIR ale probei Z14 calcinată la diferite temperaturi (Grigorie et al., 2017b)

Sistemul ZnO-SiO₂ Z11

Spectrul RX al probei Z11 (raport molar ZnO:SiO₂ = 1:1) calcinată la 600 °C (Fig. 49a) arată caracterul amorf al acesteia; în domeniul $2\theta = 20-40^\circ$, se observă tendința de cristalizare a Zn₂SiO₄, ceea ce susține etapa de nucleere a produsului solid. La 800 °C a început cristalizarea unui amestec de α -Zn₂SiO₄ și β -Zn₂SiO₄. La 1000 °C a avut loc transformarea β -Zn₂SiO₄ în α -Zn₂SiO₄ și în spectru sunt prezente picurile de difracție ale acestei fazei unice, bine cristalizată. Analiza termică a probei Z11 calcinată la 400 °C a evidențiat tranziția β -Zn₂SiO₄ în α -Zn₂SiO₄ printr-un efect exoterm înregistrat pe curba ATD în intervalul 780-820 °C. Se observă că spre deosebire de sistemul Z14, în sistemul Z11 calcinat la 1000 °C faza β -Zn₂SiO₄ nu mai este prezentă. Transformarea β -Zn₂SiO₄ în α -Zn₂SiO₄ a fost influențată de conținutul mai mic de SiO₂, care a permis o mobilitate mai mare a fazelor în porii matricei de silice.

În spectrul FTIR al gelului Z11 calcinat la 600 °C (Fig. 49b) se înregistrează vibrațiile de întindere ale legăturii Zn-O în Zn₂SiO₄ la 459 și 514 cm⁻¹ (Babu et al., 2014a; Li et al., 2009). La 800 °C, în spectru este prezentă o vibrație caracteristică legăturii Zn-O la 456 cm⁻¹ și o bandă atribuită vibrației simetrice de întindere a ZnO₄ la 576 cm⁻¹. Banda de la 897 cm⁻¹ este atribuită vibrației asimetrice de întindere a SiO₄ (Babu et al., 2014a), ceea ce confirmă prezența Zn₂SiO₄ în porii gelului de silice (Cui et al., 2005). La creșterea temperaturii de calcinare la 1000 °C, în spectru apar benzi noi la 615, 860, 910, 978 și 1230 cm⁻¹. Benzile de la 455, 570 și 615 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor de întindere a legăturii O-Si-O și vibrațiilor grupării ZnO₄. Benzile din domeniul 860-980 cm⁻¹ corespund vibrației de întindere asimetrice a SiO₄ (Babu et al., 2014b). Prezența vibrațiilor grupărilor SiO₄ și ZnO₄ confirmă formarea fazei Zn₂SiO₄.

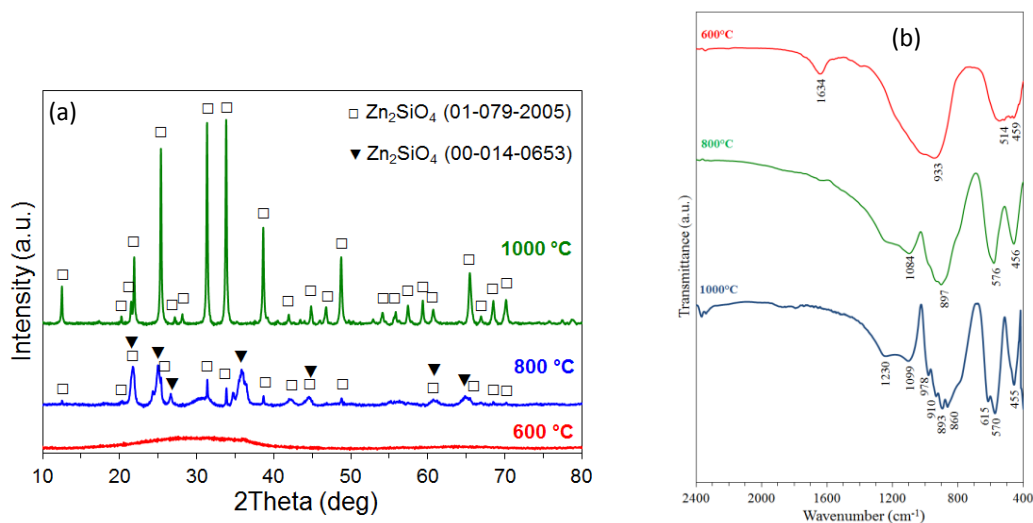


Fig. 49. Spectrele (a) RX și (b) FTIR ale probei Z11 calcinată la diferite temperaturi (Grigorie et al., 2017b)

Sistemul ZnO-SiO₂ Z41

În spectrele de difracție de raze X ale gelului Z41 (raport molar ZnO:SiO₂ = 4:1) calcinat la 400 și 600 °C (Fig. 50a) se înregistrează picurile de difracție ale fazei unice ZnO, bine cristalizată, care este în exces față de cantitatea stoichiometric necesară pentru formarea Zn₂SiO₄ conform ecuației (22). La 800 și 1000 °C, pe lângă picurile fazei ZnO, se înregistrează picurile fazei bine cristalizată α -Zn₂SiO₄.

Spectrul FTIR al gelului Z41 calcinat la 600 °C (Fig. 50b) înregistrează la 436 cm⁻¹ o bandă intensă atribuită vibrației de întindere a legăturii Zn-O (Li et al., 2009) cu un umăr slab la 506 cm⁻¹, care sugerează formarea nucleilor de Zn₂SiO₄. Banda de la 934 cm⁻¹ este atribuită grupărilor silanol, iar banda de la 1388 cm⁻¹ corespunde vibrației de întindere Si-O-Si. La 800 și 1000 °C, se înregistrează în domeniul 400-600 cm⁻¹ benzile caracteristice pentru legătura Zn-O în amestecul ZnO și Zn₂SiO₄. Benzile din domeniul 800-1000 cm⁻¹ sunt atribuite vibrației de întindere asimetrice a SiO₄ și vibrației de întindere simetrice a Zn-O-Si (Cui et al., 2005). Prezența vibrațiilor grupărilor SiO₄ și ZnO₄ arată formarea fazei α -willemită, în acord cu rezultatele analizei RX.

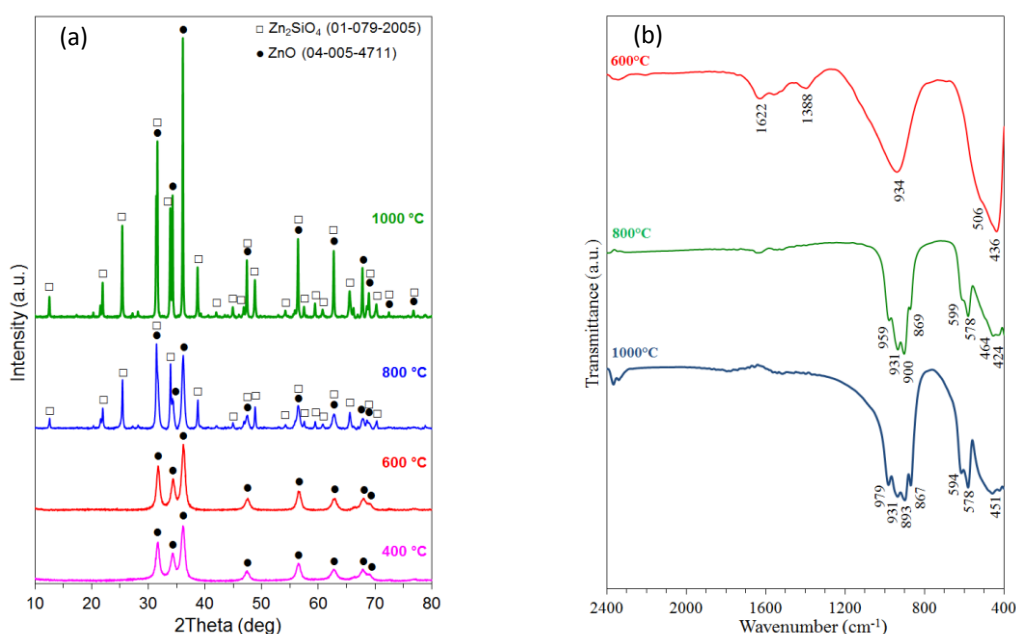


Fig. 50. Spectrele (a) RX și (b) FTIR ale probei Z41 calcinată la diferite temperaturi (Grigorie et al., 2017b)

În Tabelul 13 sunt prezentate fazele cristaline identificate în probele Z14, Z11 și Z41 calcinate la diferite temperaturi și valorile calculate pentru dimensiunea medie a cristalitelor și constantele de rețea în cazul fazelor bine cristalizate. Se observă că dimensiunea medie a cristalitelor depinde de compoziția sistemului ZnO-SiO₂ și crește odată cu creșterea temperaturii.

Willemita α -Zn₂SiO₄ a fost obținută ca fază unică în sistemul Z11 calcinat la 1000 °C. Sistemul Z41 calcinat la 800 și 1000 °C conține un amestec de α -Zn₂SiO₄ și ZnO. Valorile calculate pentru parametrii de rețea sunt în concordanță cu cele din fișele PDF: pentru ZnO ($a = b = 3,2535$ Å, $c = 5,2151$ Å, PDF 04-005-4711), pentru α -Zn₂SiO₄ ($a = b = 13,948$ Å, $c = 9,315$ Å, PDF 01-079-2005). În acord cu datele de literatură (Takesue et al., 2009), faza β -Zn₂SiO₄ a fost evidențiată doar în sistemele Z14 și Z11, în care raportul molar ZnO:SiO₂ este mai mic decât cel stoichiometric de 2:1 necesar pentru formarea Zn₂SiO₄ conform ecuației (22).

Tablelul 13. Datele cristalografice ale probelor Z14, Z11 și Z41 calcinate la diferite temperaturi (Grigorie et al., 2017b)

Proba	Temperatura (°C)	Faza identificată	Dimensiunea medie a cristalitelor (nm)	Constante de rețea (Å)
Z14	600	amorf	-	-
	800	α -Zn ₂ SiO ₄ β -Zn ₂ SiO ₄	-	-
	1000	α -Zn ₂ SiO ₄ β -Zn ₂ SiO ₄	-	-
Z11	600	amorf	-	-
	800	α -Zn ₂ SiO ₄ β -Zn ₂ SiO ₄	-	-
	1000	α -Zn ₂ SiO ₄	28,3	$a = b = 13,9668$; $c = 9,3299$
Z41	400	ZnO	9,0	$a = b = 3,2490$; $c = 5,2077$
	600	ZnO	8,3	$a = b = 3,2491$; $c = 5,2099$
	800	α -Zn ₂ SiO ₄	26,1	$a = b = 13,9367$; $c = 9,3066$
		ZnO	18,4	$a = b = 3,2517$; $c = 5,2065$
	1000	α -Zn ₂ SiO ₄	40,8	$a = b = 13,9521$; $c = 9,3178$
		ZnO	55,1	$a = b = 3,2553$; $c = 5,2110$

Pentru a determina morfologia pulberii Z41 calcinată la 600 și 800 °C și a confirma rezultatele analizelor RX și FT-IR, a fost utilizată microscopia electronică de transmisie (TEM) și difracția de electroni (SAED – Selected Area Electron Diffraction); pentru aceste analize s-a utilizat un microscop FEI TECNAI TWIN XT G2, operat la 200 kV. Figura 51a arată că la 600 °C pulberea Z41 este formată din nanoparticule de ZnO mai mici de 10 nm, bine dispersate în matricea amorfă de silice. Spectrul SAED din figura inserată prezintă inele de difracție care indică natura policristalină a probei. Figura 52a arată franje la distanțe de 0,247 nm, care corespund planului (101) al structurii hexagonale a ZnO ($d = 2,478$ Å).

Imaginea TEM a probei Z41 calcinată la 800 °C (Fig. 51b) arată nanoparticule de ZnO și Zn₂SiO₄ dispersate în matricea amorfă de silice. Figura inserată prezintă inelele de difracție ale spectrului SAED, care arată natura policristalină a probei. În Fig. 52b sunt vizibile franje la distanțe de 0,281 nm care corespund planului (100) al ZnO hexagonal și la distanțe de 0,263 nm, corespunzând planului (140) al Zn₂SiO₄ romboedric.

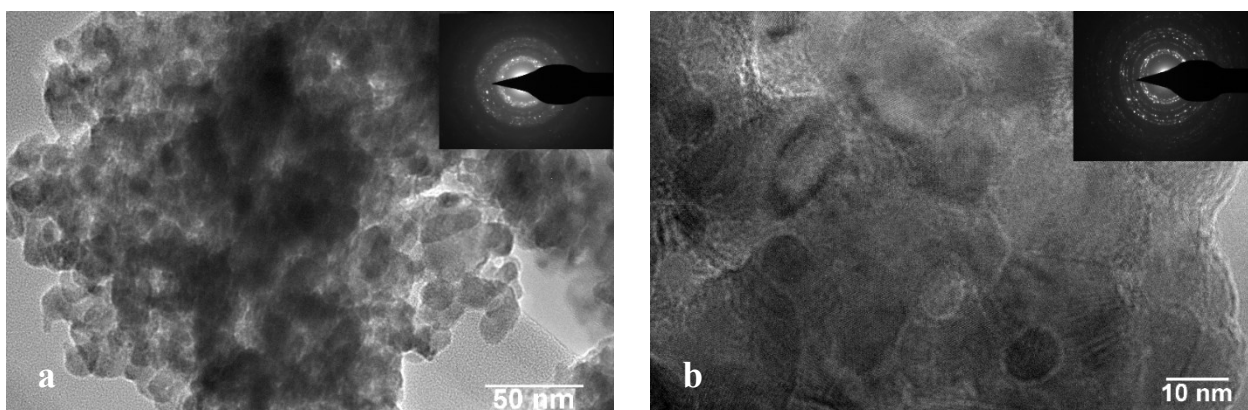


Fig. 51. Imaginile TEM ale probei Z41 calcinată la (a) 600 °C și (b) 800 °C; figurile inserate reprezintă spectrele SAED (Grigorie et al., 2017b)

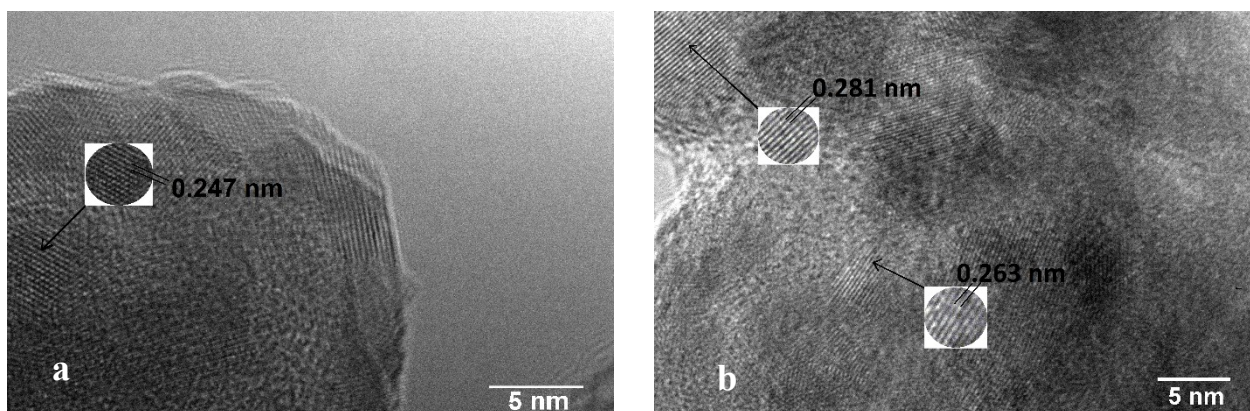


Fig. 52. Imaginile TEM de rezoluție înaltă ale probei Z41 calcinată la (a) 600 °C cu franje ale ZnO și (b) 800 °C cu franje ale ZnO și Zn₂SiO₄ (Grigorie et al., 2017b)

Rezultatele obținute arată că prin metoda sol-gel modificată printr-o procedură originală, care implică descompunerea termică a carboxilaților de Zn(II) dispersați în porii gelului de silice, pot fi preparate nanocompozite ZnO-Zn₂SiO₄-SiO₂ cu compoziții diferite. Acestea prezintă proprietăți diferite care pot fi controlate prin procedura de obținere și pot fi utilizate în diverse domenii.

I.5. MATERIALE FUNCȚIONALIZATE - SINTEZĂ, CARACTERIZARE ȘI APLICAȚII ÎN PROCESE DE ADSORBȚIE A IONILOR METALELOR RARE

Este cunoscut faptul că silicatul de magneziu este un material rezistent și stabil termic și care posedă proprietăți adsorbante. Acesta a fost utilizat pentru adsorbția din soluții apoase a diferite specii, ca de exemplu coloranți, fenoli și ioni metalici. Pentru recuperarea ionilor metalici din soluții apoase sunt utilizate cu succes rășinile din clasa Amberlite. În vederea îmbunătățirii proprietăților adsorbante ale acestor materiale, se practică modificarea suprafeței acestora prin funcționalizare cu diferiți agenți de chelare care conțin grupe funcționale cu azot, fosfor și sulf.

În literatura de specialitate sunt descrise o serie de metode de impregnare, cea mai utilizată fiind metoda uscată (Cortina și Warshawsky, 1997), utilizată mai ales pentru obținerea "rășinilor impregnate în solvenți" (SIRs), materiale eficiente pentru recuperarea ionilor metalici din soluții apoase. Pentru impregnarea silicatului de magneziu și a rășinii Amberlite XAD7, au fost utilizați extractanți considerați "verzi", fiind prietenoși cu mediul (Yoganand și Umapathy, 2017): dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu (Gabor et al., 2016a) și bromură de tetraetilamoniu (Gabor et al., 2017) cu grupe funcționale cu azot (Gabor et al., 2017), β -glicerofosfat de sodiu cu grupe funcționale cu fosfor (Gabor et al., 2016b; Gabor et al., 2017), tiouree cu grupe funcționale cu azot și sulf (Gabor et al., 2017). Sărurile de amoniu sunt utilizate pentru extracția metalelor în sisteme bi-fazice (Akama et al., 2000; Yoganand și Umapathy, 2017), β -glicerofosfatul de sodiu are aplicații în special în domeniul medical (Lisková et al., 2015; Niranjana et al., 2013; Zhou et al., 2015) iar tioureea și derivații acesteia sunt utilizați mai ales pentru extracția unor metale ca aurul, cuprul și rodiul (Facon et al., 2007; Luckay et al., 2010; Shelar et al., 2015).

Materialele funcționalizate prin impregnare au fost utilizate pentru reținerea unor metale rare din soluții apoase: Eu(III), La(III) și Nd(III). Elementele denumite metale sau pământuri rare (lantanidele, la care se adaugă scandiul și yttriumul) se găsesc în scoarța terestră. Deși rezerve mari sunt localizate în 34 de țări, minereurile de metale rare sunt în principal extrase, concentrate și separate în China. Aceste metale sunt utilizate în special în aplicații de înaltă tehnologie: catalizatori, aliaje pentru baterii, în componente pentru telefoane mobile, turbine eoliene, calculatoare, la fabricarea sticlei și a materialelor ceramice, a becurilor economice, a magneților permanenți etc. Aceste elemente au fost aplicate ca îngrășăminte pentru perioade lungi de timp, ca atare sau introduse în îngrășăminte cu fosfor, ceea ce a condus la bio-acumularea lor în mediu (Goonan, 2011; Jiang et al., 2012; Yesiller et al., 2013).

I.5.1. SILICAT DE MAGNEZIU FUNCȚIONALIZAT

✚ Silicatul de magneziu a fost funcționalizat prin impregnare cu dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu în vederea obținerii unui nou material adsorbant, cu proprietăți îmbunătățite, pentru reținerea La(III) din soluții apoase (Gabor et al., 2016a). Noutatea studiului a constat în utilizarea ca extractant pentru funcționalizarea suportului solid a acestei sări cuaternare de amoniu. Silicatul de magneziu a fost puțin utilizat ca suport anorganic pentru funcționalizare cu săruri cuaternare de amoniu, cele mai multe studii orientându-se spre funcționalizarea silicei cu acest tip de extractanți.

Funcționalizarea silicaturii de magneziu a fost realizată prin metoda uscată, conform procedurii prezentată în Fig. 53. Suportul solid (5 g silicat de magneziu comercial, Florisil) a fost amestecat cu o soluție etanolică de dihidrogenfosfat de tetrabutilamoniu (0,1 g TBAH2P în 25 mL alcool etilic). După 24 h, materialul solid a fost filtrat, spălat cu apă și uscat la 50 °C timp de 24 h.

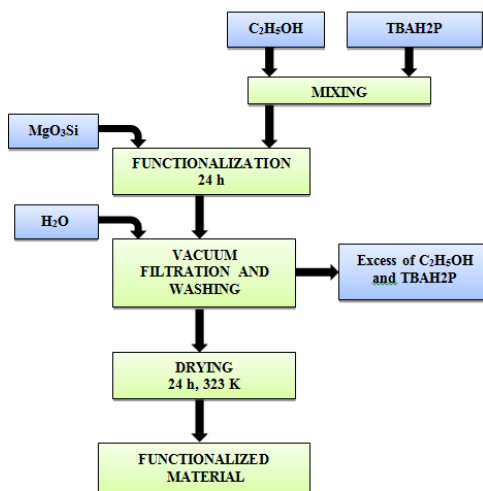


Fig. 53. Funcționalizarea silicaturii de magneziu cu TBAH2P (Gabor et al., 2016a)

Materialul funcționalizat obținut a fost caracterizat prin mai multe tehnici, urmărindu-se evidențierea prezenței grupărilor funcționale ale extractantului pe suport și a modificărilor suferite de acesta ca urmare a funcționalizării.

În Fig. 54 este prezentată morfologia suprafeței silicaturii de magneziu înainte și după funcționalizare. În imaginea SEM preluată după funcționalizare se observă pete albe care pot fi atribuite aglomerărilor formate de extractantul TBAH2P utilizat pentru impregnare. Spectrul EDX

(Fig. 54c) confirmă funcționalizarea suportului solid prin prezența picurilor caracteristice atomilor de C, P și N din extractant.

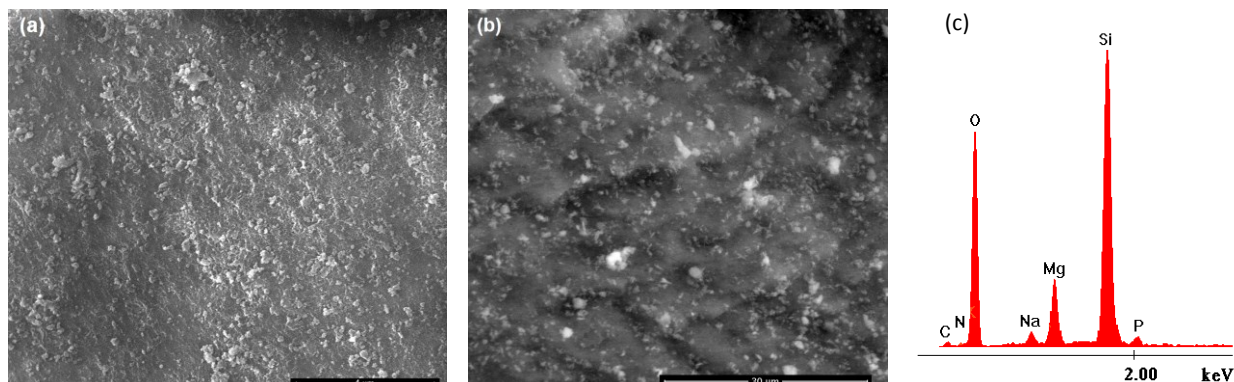


Fig. 54. Imaginile SEM ale silicatului de magneziu (a) inițial și (b) după funcționalizare;
(c) spectrul EDX al materialului funcționalizat (Gabor et al., 2016a)

Caracteristicile texturale ale materialelor au fost determinate cu un instrument Quantachrome NOVA 1200e. Probele au fost degazate în vacuum la temperatura camerei timp de 5 h și analizate la 77,35 K utilizând N_2 . Izotermele de adsorbție - desorbție obținute prin analiza datelor sunt prezentate în Fig. 55. Figura inserată reprezintă distribuția mărimii porilor calculată cu metoda BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Suprafața specifică a fost determinată cu metoda BET (Brunauer–Emmett–Teller).

Conform clasificării IUPAC, forma izotermelor este de tip IV. Existența histerezei arată că materialele sunt mezoporoase. Ambele materiale prezintă bucle de histereză H3, care apar de obicei la materiale care nu prezintă adsorbție limită. Forma izotermei și distribuția mărimii porilor nu s-au modificat după impregnare, ceea ce arată că structura suportului a fost menținută.

Suprafața specifică și volumul total al porilor au scăzut după funcționalizare (Tabelul 14), sugerând că extractantul TBAH2P s-a fixat pe suprafață, dar a intrat și în porii suportului solid, fiind atașat la suprafața acestora și blocându-i parțial.

Tabelul 14. Caracteristicile texturale ale materialelor (Gabor et al., 2016a)

Material	Diametrul mediu al porilor (nm)	Volumul porilor (cm^3/g)	Suprafața specifică (m^2/g)
Silicat de magneziu (MgO_3Si)	3,441	0,413	230,1
Silicat de magneziu + TBAH2P	3,436	0,369	193,7

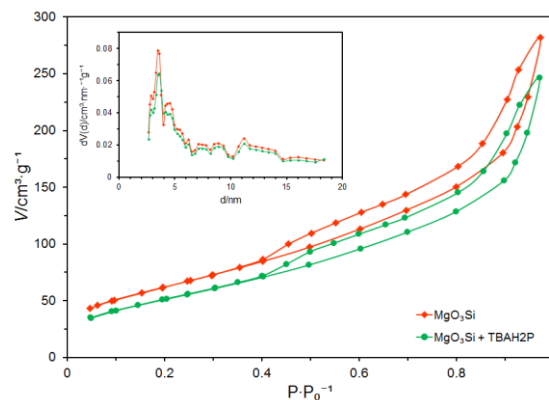


Fig. 55. Izotermele de adsorbție - desorbție și distribuția mărimii porilor (Gabor et al., 2016a)

Materialul funcționalizat a fost utilizat pentru adsorbția La(III) din soluții apoase sintetice; ca sursă de lantan a fost utilizat $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Suspensiile au fost agitate cu 200 rot/min într-un shaker mecanic Julabo SW23, la 25 °C, 35 și 45 °C. La finalul procesului de adsorbție, materialul solid a fost îndepărtat prin filtrare; concentrația reziduală a La(III) în filtrat a fost determinată prin ICP-MS cu un aparat Bruker aurora M90.

În vederea determinării **dozei optime de adsorbant**, suspensiile conținând mase diferite de material solid (între 0,1 și 0,5 g), amestecate cu 25 mL soluție de La(III) de concentrație 10 mg/L, au fost agitate la 25 °C timp de 2 h. La creșterea dozei de adsorbant de la 2 la 4 g/L, eficiența adsorbției La(III) crește brusc, atingând ~99 % (Fig. 56a). Pentru celelalte experimente de adsorbție, a fost utilizată doza de adsorbant de 4 g/L, considerată optimă.

Studiile cinetice au arătat că procesul de adsorbție a fost foarte rapid în primele 15 min, eficiența acestuia atingând ~95 % la 25 °C (Fig. 56b). După acest moment, eficiența nu a mai crescut semnificativ până la timpul de contact de 2 h. Capacitatea de adsorbție a materialului funcționalizat a crescut la creșterea temperaturii, ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție este endoterm.

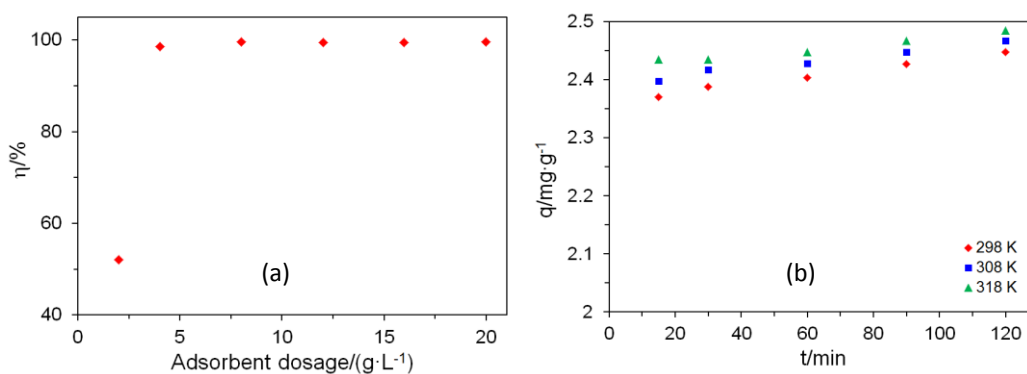


Fig. 56. Influența dozei de adsorbant (a) și a timpului de contact (b) asupra eficienței procesului de adsorbție (Gabor et al., 2016a)

Datele experimentale privind **influența timpului de contact** asupra eficienței adsorbției La(III) pe materialul impregnat au fost prelucrate utilizând formele liniarizate ale modelelor cinetice de pseudo-ordin unu (ec. 8) și de pseudo-ordin doi (ec. 9). Au fost calculate și erorile χ^2 (ec. 18), pentru a estima măsura în care ecuațiile modelelor descriu datele experimentale. În Tabelul 15 sunt sistematizate valorile calculate ale parametrilor cinetici, coeficienților de corelare și erorilor. Rezultatele obținute arată că cinetica procesului de adsorbție a La(III) pe silicatul de magneziu impregnat cu TBAH2P este descrisă de modelul de pseudo-ordin doi, la toate cele trei temperaturi de lucru. Această concluzie este sugerată de faptul că acest model are coeficienți de corelare mai mari ($R^2 > 0,999$), valori ale erorii χ^2 mai mici și o diferență mai mică între capacitățile de adsorbție la echilibru determinate experimental ($q_{e,exp}$) și cele calculate ($q_{e,calc}$). Adsorbția foarte rapidă a La(III) și aproximarea mai bună a datelor experimentale de către modelul cinetic de pseudo-ordin doi sugerează adsorbție chimică (Negrea et al., 2013a; Rooygar et al., 2014). Creșterea constantei de viteză k_2 la creșterea temperaturii arată natura endotermă a adsorbției.

Tabelul 15. Parametrii cinetici pentru adsorbția La(III) pe materialul funcționalizat (Gabor et al., 2016a)

Model pseudo-ordin unu					
T (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2	χ^2
298,15	2,45	$3,12 \cdot 10^{-2}$	0,183	0,8361	10,7
308,15	2,47	$2,92 \cdot 10^{-2}$	0,152	0,8270	11,1
318,15	2,49	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,105	0,8467	11,6
Model pseudo-ordin doi					
T (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2	χ^2
298,15	2,45	0,457	2,46	0,9999	0,0012
308,15	2,47	0,528	2,48	0,9999	0,0009
318,15	2,49	0,599	2,49	0,9999	0,0012

Pentru a determina natura chimică sau fizică a adsorbției, a fost calculată energia de activare a procesului cu ecuația Arrhenius:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (23)$$

în care k_2 este constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin doi ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$), A este constanta Arrhenius ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$), E este energia de activare ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R constanta gazului ideal ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) și T este temperatura absolută (K).

Valoarea pozitivă a energiei de activare ($10,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculată din panta reprezentării grafice liniare ($R^2 = 0,9997$) a $\ln k_2$ în funcție de $1/T$ (Fig. 57a), arată natura endotermă a procesului de adsorbție; valoarea mai mare de $8,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sugerează că mecanismul implicat în adsorbția La(III) pe materialul funcționalizat este chemosorbția (Saha și Chowdhury, 2011).

Pentru a determina dacă procesul de adsorbție este spontan, a fost calculată entalpia liberă standard cu ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (24)$$

în care ΔS° este variația entropiei standard și ΔH° este variația entalpiei standard.

În ecuația van't Hoff:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (25)$$

și expresia constantei de echilibru K_d :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (26)$$

parametrii T (K), R ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) și C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) au semnificațiile precizate anterior.

Valorile ΔS° și ΔH° (Tabelul 16) au fost calculate din ordonata la origine și respectiv panta reprezentării grafice liniare a $\ln K_d$ în funcție de $1/T$ (Fig. 57b).

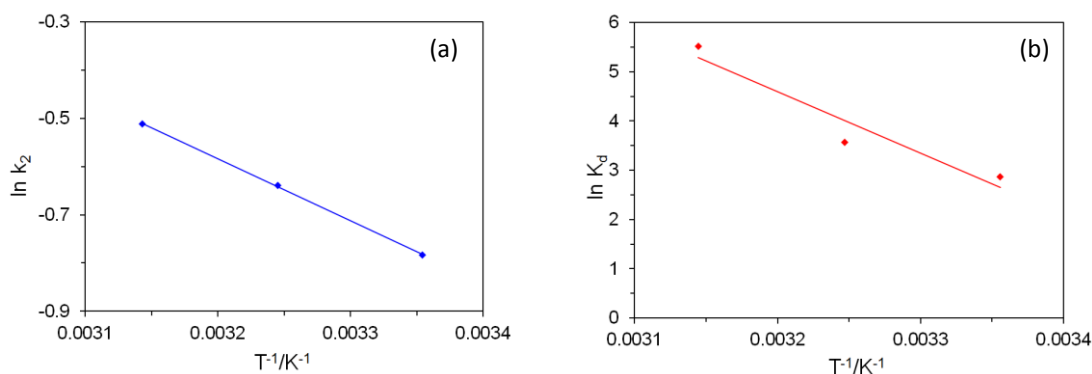


Fig. 57. (a) Reprezentare grafică Arrhenius; (b) $\ln K_d$ vs. $(1/T)$ (Gabor et al., 2016a)

Tabelul 16. Parametrii termodinamici pentru adsorbția La(III) pe materialul funcționalizat (Gabor et al., 2016a)

ΔH° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)			R^2
		298,15 K	308,15 K	318,15 K	
104,1	371,1	-6,56	-10,27	-13,98	0,9212

Valorile negative calculate pentru entalpia liberă arată că procesul de adsorbție este spontan. La creșterea temperaturii de lucru, valorile ΔG° devin mai negative, sugerând că procesul

de adsorbție se intensifică la temperaturi mai mari. Acest lucru este confirmat de valoarea pozitivă a ΔH° , care arată că procesul este endoterm. Valoarea ΔH° cuprinsă în intervalul 80-200 kJ·mol⁻¹ sugerează chemosorbție, iar valoarea pozitivă a ΔS° indică o dezordine crescută la interfața solid / soluție în timpul procesului de adsorbție (Negrea et al., 2013a; Saha și Chowdhury, 2011).

Pentru izoterma de adsorbție a La(III) pe materialul funcționalizat (Fig. 58), au fost utilizate valori ale capacității de adsorbție (q) calculate ca medii a trei seturi de date obținute în condiții identice. Capacitatea de adsorbție a crescut odată cu creșterea concentrației de echilibru (C_e), până când aceasta a atins o valoare de ~60 mg/L. La concentrații de echilibru mai mari, capacitatea de adsorbție a crescut lent, tinzând spre valoarea maximă $q_{m,exp} = 9,06$ mg/g ($n = 3$ valori; incertitudine extinsă combinată $U(q_{m,exp}) = 0,12$ mg/g); probabilitate $P = 95$ %).

Experimentele preliminare au arătat că mărirea cantității de extractant utilizată pentru funcționalizarea suportului solid nu are o influență semnificativă asupra capacității de adsorbție. Atunci când pentru impregnare s-au utilizat soluții preparate cu 0,05 și 0,2 g TBAH2P dizolvat în 25 mL alcool etilic, capacitățile de adsorbție maxime atinse au fost de 9,03 și respectiv 9,12 mg/g. Aceste valori nu diferă semnificativ de valoarea 9,06 mg/g obținută pentru raportul 0,1 g extractant/ 25 mL alcool etilic, cu care s-a obținut materialul utilizat pentru toate experimentele.

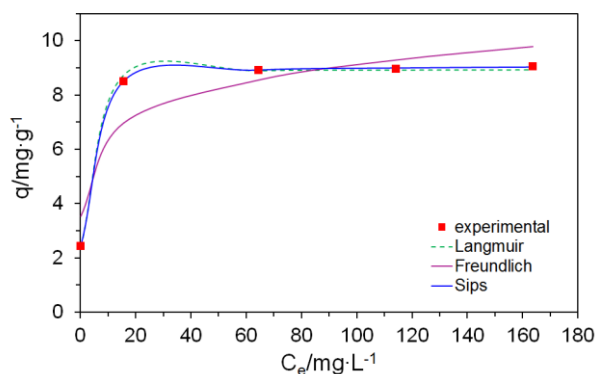


Fig. 58. Izoterma de adsorbție (Gabor et al., 2016a)

Datele de echilibru au fost analizate utilizând formele neliniarizate ale modelelor de izoterme Freundlich (ec. 15), Langmuir (ec. 16) și Sips (ec. 17). Prin analiză de regresie neliniară au fost calculați parametri izotermelor și abaterile standard ale acestora, prezentați în Tabelul 17 împreună cu valorile coeficienților de corelare și ale erorilor χ^2 . Izotermele calculate cu acești parametri sunt reprezentate în Fig. 58.

Date obținute arată că izoterma Freundlich are cel mai mic coeficient de corelare R^2 și cea mai mare valoare pentru χ^2 , ceea ce sugerează că acest model descrie cel mai puțin datele

experimentale. Valoarea subunitară a parametrului $1/n_F < 1$ indică o formă convexă a izotermei și adsorbție favorabilă, mai întâi fiind ocupați centrii de adsorbție cu energie mai mare și apoi cei cu energie mai mică. Pe de altă parte, izoterma Sips are un coeficient de corelare puțin mai mare decât izoterma Langmuir și o valoare mai mică pentru χ^2 , ceea ce sugerează că modelul Sips aproximează mai bine datele experimentale. În plus, valoarea capacității maxime de adsorbție calculată cu modelul Sips este mai apropiată de valoarea experimentală decât cea calculată cu modelul Langmuir. Totuși, valoarea factorului de eterogenitate $1/n_s$ apropiată de 0,8 indică o eterogenitate scăzută a suprafeței materialului, sugerând că mecanismul de adsorbție a La(III) pe silicatul de magneziu funcționalizat cu TBAH2P tinde spre adsorbție monostrat.

Tabelul 17. Parametrii izotermelor Freundlich, Langmuir și Sips (Gabor et al., 2016a)

Izoterma Freundlich				
K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$1/n_F$	R^2	χ^2	
4,68 ± 0,96	0,145 ± 0,046	0,8240	0,86	
Izoterma Langmuir				
$q_{m,\text{exp}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	q_L ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	χ^2
9,06	2,58 ± 0,22	8,95 ± 0,08	0,9974	0,0078
Izoterma Sips				
K_s	q_s ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$1/n_s$	R^2	χ^2
1,64 ± 0,07	9,13 ± 0,03	0,774 ± 0,020	0,9999	0,00025

Utilizând parametrii izotermei Sips, a fost calculat factorul de separare (Anirudhan et al., 2011; Negrea et al., 2013a; Stoia și Muntean, 2015):

$$R_s = \frac{1}{1 + K_s C_0^{1/n_s}} \quad (27)$$

Valoarea R_s arată caracteristicile izotermei: dacă $R_s > 1$, izoterma este concavă și adsorbția nefavorabilă; dacă $R_s = 1$, izoterma este liniară; dacă $0 < R_s < 1$, izoterma este convexă și adsorbția este favorabilă; dacă $R_s = 0$, adsorbția este ireversibilă. În cazul studiat, valorile R_s calculate pentru întreg domeniul de concentrații inițiale cu care s-a lucrat ($C_0 = 10 - 200 \text{ mg/L}$) au fost cuprinse între 0,093 și 0,010, confirmând că procesul de adsorbție a fost favorabil. Valorile R_s au scăzut la creșterea concentrației inițiale a La(III), arătând că adsorbția a fost mai favorabilă la concentrații inițiale ale solutului mai mari.

Silicatul de magneziu funcționalizat prin impregnare cu trei extractanți a fost utilizat pentru adsorbția Eu(III), La(III) și Nd(III) din soluții apoase. A fost studiată influența asupra eficienței procesului de adsorbție a următorilor parametri: natura extractantului (bromură de tetraetilamoniu, TEABr, β -glicerofosfat de sodiu, Na- β -Gly-P și tiouree, Thi), natura solventului utilizat pentru dizolvarea extractantului (alcool etilic, acetonă, toluen, *n*-hexan) și metoda de funcționalizare (metoda uscată, o metodă neconvențională cu ultrasunare și o metodă nouă, evaporarea peliculară a solventului în vacuum) (Gabor et al., 2017).

Pentru impregnare, suportul anorganic solid (5 g silicat de magneziu, Florisil) a fost amestecat cu soluția de extractant (0,05-0,2 g extractant în 25 mL solvent). Funcționalizarea prin metoda uscată a fost realizată conform procedurii prezentată în Fig. 53. În metoda cu ultrasunete, suportul a fost ținut în contact cu soluția extractantului timp de 10 minute la 25 °C și frecvența de 35 Hz, într-o baie de ultrasunare SONOREX SUPER 10 P Bandelin, după care a fost separat și uscat. În metoda prin evaporarea peliculară a solventului în vacuum s-a procedat astfel: suportul solid și soluția de extractant au fost amestecate timp de 10 min la 50 °C și presiune atmosferică într-un evaporator rotativ Heidolph, după care solventul a fost evaporat la 50 °C și presiune de 2 Pa.

Spectrele EDX ale materialelor funcționalizate evidențiază prezența extractanților pe suprafața acestora prin înregistrarea picurilor specifice (Fig. 59). Pe lângă picurile silicelui de magneziu (O, Mg, Si), sunt prezente picurile N și Br caracteristice pentru TEABr, picurile Na și P caracteristice pentru Na- β -Gly-P și respectiv picurile N și S caracteristice pentru Thi.

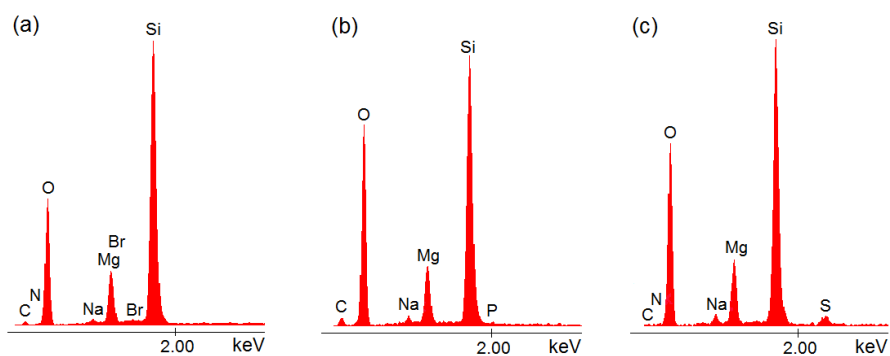


Fig. 59. Spectrele EDX ale materialelor funcționalizate cu (a) TEABr; (b) Na- β -Gly-P; (c) Thi (Gabor et al., 2017)

Comparativ cu imaginea suportului nefuncționalizat (Fig. 54a), imaginile materialelor funcționalizate (Fig. 60) prezintă pete albe care pot fi atribuite aglomerărilor de extractant formate pe suprafața suportului; extractantul Thi pare a fi mai bine dispersat pe suprafața suportului.

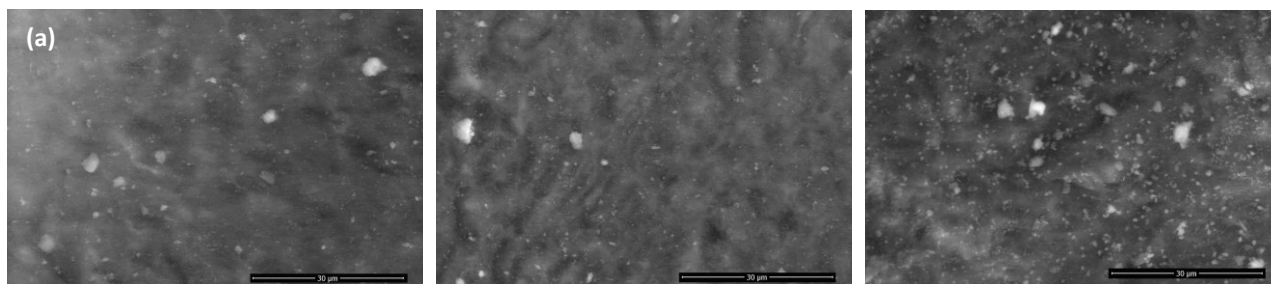


Fig. 60. Imaginile SEM ale materialelor funcționalizate (a) TEABr; (b) Na-β-Gly-P; (c) Thi (Gabor et al., 2017)

În spectrul FTIR al silicatului de magneziu comercial (Fig. 61a), se evidențiază banda intensă de la 1070 cm^{-1} cu un umăr slab la $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$, atribuite vibrațiilor de întindere asimetrică ale Si-O-Si. La 800 cm^{-1} se înregistrează o bandă atribuită vibrației de întindere simetrică Si-O-Si iar la 467 cm^{-1} vibrația de deformare a acesteia. În spectru se mai înregistrează o bandă largă la $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturii O-H și la 1640 cm^{-1} o bandă atribuită vibrației de deformare $\delta(\text{O-H})$ din apa adsorbită (Al-Oweini et al., 2008; Li et al., 2009; Terzioglu și Yucel, 2012).

Spectrul FTIR al TEABr (Fig. 61Ab) înregistrează la 3420 și 1634 cm^{-1} două benzi slabe atribuite vibrațiilor de întindere și respectiv de deformare a legăturii O-H în H_2O adsorbită; benzile din domeniul $2870\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere simetrică și asimetrică ale legăturii C-H în grupările CH_2 și CH_3 . Benzile de la 1490 , 1443 , 1404 , 1373 (umăr), 1336 (umăr), 899 și 793 cm^{-1} sunt caracteristice pentru vibrațiile de deformare a legăturii C-H în grupările CH_2 și CH_3 alifatică. Benzile de la 1176 , 1055 și 1005 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de întindere a legăturii C-N în amine (Al-Oweini et al., 2008).

Spectrul FTIR al materialului funcționalizat arată că benzile suportului și extractantului se suprapun (Fig. 61Ac). Unele dintre benzile caracteristice mai intense ale TEABr sunt încă vizibile ca benzi slabe la 2997 și 1487 cm^{-1} .

Spectrul extractantului Thi (figura 61Bb) prezintă benzi datorate legăturilor C=S și C-N și grupărilor NH_2 . Benzile din domeniul $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ corespund vibrațiilor simetrică și asimetrică de întindere a legăturii N-H. Banda de la 1616 cm^{-1} este atribuită vibrației $\delta(\text{NH}_2)$, iar banda de la 1471 cm^{-1} vibrației de întindere asimetrică a legăturii C-N. Benzile de la 1412 cm^{-1} și 731 cm^{-1} corespund vibrațiilor de întindere asimetrică și simetrică ale legăturii C-S. Banda de la 1082 cm^{-1} este atribuită vibrației $\nu_s(\text{C-N})$. Celelalte benzi pot fi atribuite astfel: 630 cm^{-1} $t(\text{NH}_2)$, 496 cm^{-1} $\delta_s(\text{S-C-N})$ și 453 cm^{-1} $\delta_s(\text{N-C-N})$ (Vassileva și Petrova, 2005).

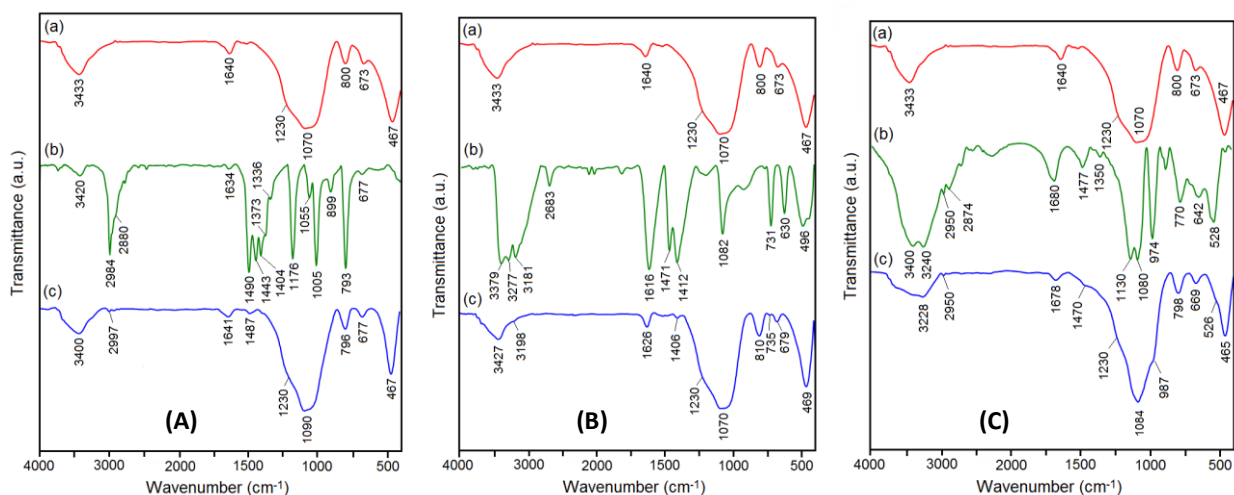


Fig. 61. Spectre FTIR: (a) silicat de magneziu; (b) extractanți (A-TEABr, B-Thi, C-Na-β-Gly-P);
(c) materiale funcționalizate (Gabor et al., 2017)

Spectrul silicaturii de magneziu funcționalizat cu tiouree (Fig. 61Bc) arată benzile caracteristice ale suportului care se suprapun în general peste cele ale extractantului. Câteva dintre benzile cele mai intense ale tioureei sunt încă vizibile, dar sunt foarte slabe: la 3198, 1626, 1406 și 735 cm^{-1} .

În spectrul al β-glicerofosfatului de sodiu (Fig. 61Cb) apar vibrațiile caracteristice ale glicerinei: la 3200-3400 cm^{-1} întinderea legăturii O-H, la 2950 și 2874 cm^{-1} întinderea legăturii C-H, la 1130 cm^{-1} întinderea legăturii C-O, deformarea CH_2 la 1477 cm^{-1} , deformarea în plan a legăturii O-H la 1350 cm^{-1} , și în afara planului la 770 cm^{-1} . Celelalte benzi pot fi atribuite astfel: 1680 cm^{-1} deformarea (O-H) în H_2O , la 1080 cm^{-1} legătura P=O, la 974 cm^{-1} gruparea P-O-R (Kubicki et al., 2012; Nor Hidawati și Mimi Sakinah, 2011). Banda de la 528 cm^{-1} și cele din domeniul 1200-800 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor caracteristice de întindere ν^4 și respectiv ν^3 ale fosfatului (Lisková et al., 2015).

Spectrul silicaturii de magneziu funcționalizat cu Na-β-Gly-P (Fig. 61Cc) arată o suprapunere vizibilă a benzilor celor doi componenți. Banda largă de la ~3300 cm^{-1} corespunzând întinderii legăturii O-H este prezentă și în spectrele componenților puri. În domeniul 1550-400 cm^{-1} benzile acestora se suprapun. Unele dintre benzile Na-β-Gly-P sunt încă vizibile, dar sunt foarte slabe sau apar ca umeri ai benzilor mai intense ale suportului: la 2950, 1678, 1470, 987 și 526 cm^{-1} .

Prin măsurători BET au fost obținute pentru suport și materialele funcționalizate izoterme de tipul IV cu bucle de histerază H3 (Fig. 62).

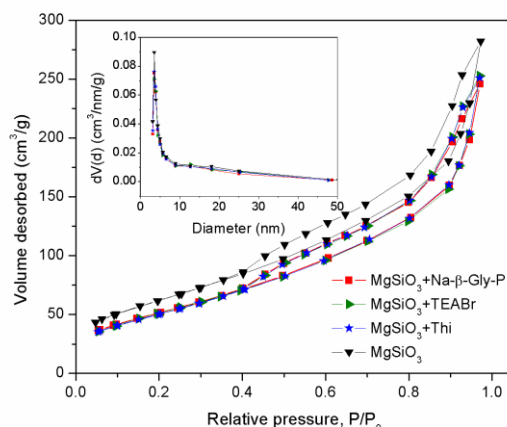


Fig. 62. Izotermele de adsorbție - desorbție și distribuția mărimii porilor (Gabor et al., 2017)

Rezultatele obținute pentru materialele funcționalizate sunt apropiate (Tabelul 18), valorile tuturor parametrilor fiind mai mici decât în cazul suportului (Tabelul 14). Cea mai mică suprafață specifică a fost calculată pentru materialul funcționalizat cu Thi, care în imaginea SEM (Fig. 60c) pare a fi mai bine dispersată pe suprafața suportului. Forma izotermei și distribuția mărimii porilor nu s-au modificat după funcționalizare, ceea ce sugerează că structura a fost menținută.

Scăderea suprafeței specifice și a volumului total al porilor, cu menținerea structurii și a distribuției mărimii porilor, conduc la concluzia că extractanții s-au atașat de suprafața suportului și au intrat în porii mai mari, porii mai mici fiind blocați doar parțial.

Tabelul 18. Caracteristicile texturale ale materialelor funcționalizate (Gabor et al., 2017)

Materialul funcționalizat	Suprafața specifică (m^2/g)	Diametrul mediu al porilor (nm)	Volumul total al porilor (cm^3/g)
MgSiO ₃ +Na-β-Gly-P	193,52	3,439	0,3813
MgSiO ₃ +TEABr	193,72	3,436	0,3921
MgSiO ₃ +Thi	190,03	3,425	0,3891

Studiile privind *influența naturii solventului* asupra eficienței adsorbției Eu(III), La(III) și Nd(III) au arătat că indiferent de natura extractantului și de metoda de impregnare, cea mai mare capacitate de adsorbție a fost atinsă atunci când alcoolul etilic a fost utilizat ca solvent pentru extractant. În ceea ce privește *influența raportului extractant: suport*, în majoritatea cazurilor creșterea acestuia de la 0,05:5 la 0,2:5 a condus la o creștere nesemnificativă a capacității de adsorbție.

Influența metodei de funcționalizare s-a manifestat astfel: cea mai eficientă metodă fost **evaporarea peliculară a solventului în vacuum**, care a condus la capacități de adsorbție de 11-16 mg/g, pentru metoda uscată capacitățile de adsorbție au fost de 10-12 mg/g, iar utilizarea ultrasunetelor a condus la capacități de adsorbție mai mici, de 2-7 mg/g.

S-a constatat totuși că în cazul lantanului cele mai bune rezultate au fost obținute cu materialul funcționalizat cu TEABr prin metoda uscată (12,5 mg/g). Capacitățile de adsorbție obținute pentru La(III), cu materiale funcționalizate prin metoda uscată și evaporarea peliculară a solventului în vacuum, pentru toți extractanții dizolvați în alcool etilic, au fost mai mari decât cele obținute utilizând ca extractant dihidrogenfosfatul de tetrabutilamoniu (TBAH2P) dizolvat în alcool etilic și metoda uscată (9,13 mg/g) (Gabor et al., 2016a).

Izotermele pentru adsorbția Eu(III), La(III) și Nd(III) pe materialele impregnate prin evaporarea peliculară a solventului în vacuum și extractanții dizolvați în alcool etilic (raport extractant suport 0,1 g: 5 g), prezentate în Fig. 63, arată atingerea capacității maxime de adsorbție la valori ale concentrației de echilibru mai mari de 60 mg/L. Dintre metalele studiate, Eu(III) s-a reținut cel mai bine pe materialele funcționalizate, capacitățile de adsorbție fiind de 13,56 mg/g pentru silicatul de magneziu impregnat cu Na-β-Gly-P, 15,60 mg/g în cazul TEABr și 16,16 mg/g în cazul Thi. Cele mai mici valori au fost obținute pentru La(III) (10,68 mg/g) când s-au utilizat Na-β-Gly-P și TEABr, o valoare mai mare fiind obținută pentru extractantul Thi (11,51 mg/g). **Cele mai mari capacități de adsorbție pentru toate metalele studiate s-au obținut atunci când silicatul de magneziu a fost funcționalizat cu tiouree.**

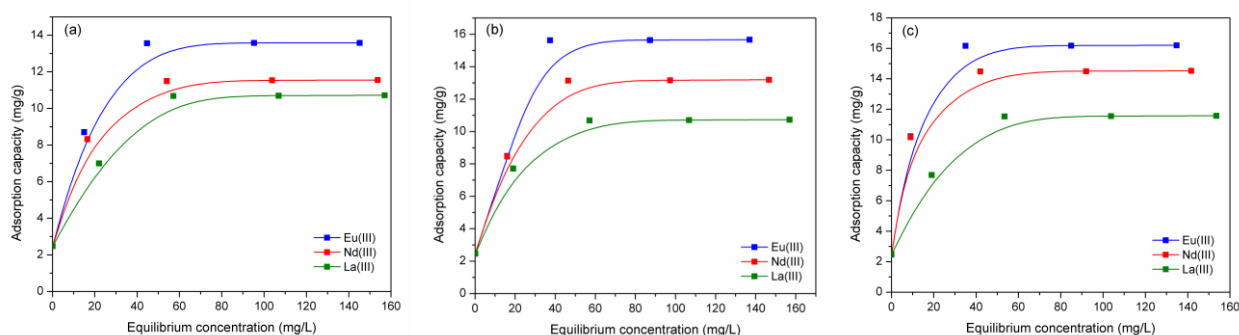


Fig. 63. Izotermele de adsorbție a Eu(III), La(III) și Nd(III) pe materialele funcționalizate cu (a) Na-β-Gly-P; (b) TEABr; (c) Thi, prin evaporarea peliculară a solventului în vacuum (Gabor et al., 2017)

Date experimentale privind echilibrul au fost modelate, utilizând izotermele Langmuir, Freundlich și Sips. Parametrii izotermelor au fost calculați prin analiză de regresie neliniară și au fost utilizați pentru reprezentările grafice ale modelelor (Fig. 64, exemplificare pentru silicatul de magneziu impregnat cu tiouree).

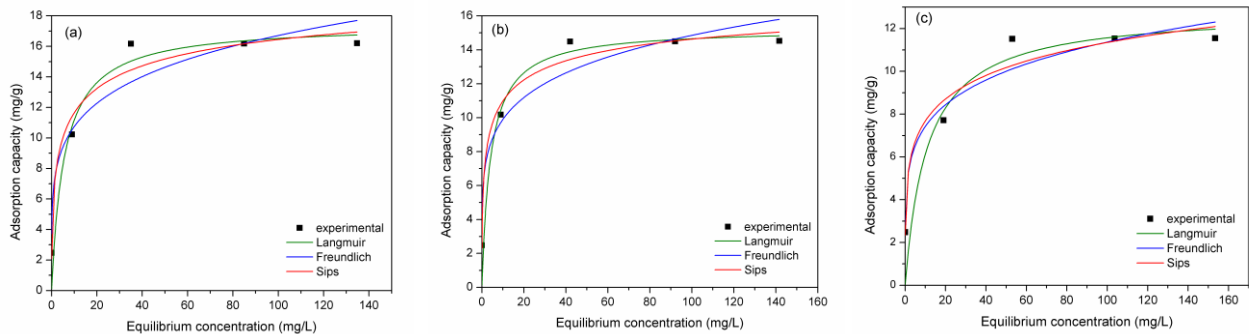


Fig. 64. Modelarea izotermelor pentru adsorbția pe silicatul de magneziu funcționalizat cu Thi:

(a) Eu(III), (b) Nd(III), (c) La(III) (Gabor et al., 2017)

Pentru factorii de eterogenitate $1/n_F$ și $1/n_S$ au fost obținute în toate cazurile valori subunitare (între 0,17 și 0,43), care indică o afinitate mare a materialelor funcționalizate pentru metalele studiate, adsorbție favorabilă și izoterme convexe. Valorile mult depărtate de 1 arată că suprafața materialelor este foarte eterogenă, după cum se observă și din imaginile SEM (Fig. 60).

Datele obținute au arătat că pentru adsorbția Nd(III) și La(III), indiferent de extractantul utilizat, și pentru adsorbția Eu(III) pe materialul funcționalizat cu Na- β -Gly-P, izoterma Langmuir a avut cel mai mic coeficient de corelare R^2 , ceea ce sugerează că acest model oferă cea mai slabă aproximare a datelor experimentale. Modelele Freundlich și Sips descriu mai bine datele experimentale, având coeficienți de corelare mai mari și cu valori apropiate (0,95-0,96). În majoritatea cazurilor, atunci când valoarea parametrului $1/n_S$ este mai mare, modelul Sips se potrivește mai bine decât modelul Freundlich. În cazul adsorbției Eu(III) pe silicatul de magneziu impregnat cu TEABr și Thi, modelul Langmuir oferă o modelare mai bună a datelor experimentale. Pentru adsorbția Eu(III) pe materialul impregnat cu Thi, modelul Sips are o valoare R^2 apropiată de cea a modelului Langmuir, și cea mai mare valoare pentru parametrul $1/n_S$ (0,434), ceea ce sugerează că în acest caz mecanismul de adsorbție se apropie cel mai mult de adsorbția monostrat.

I.5.2. RĂȘINI DE TIP AMBERLITE FUNCȚIONALIZATE

Prin funcționalizarea polimerului Amberlite XAD7 cu β -glicerofosfat de sodiu (Na- β -Gly-P) a fost obținut un material adsorbant nou, care a fost utilizat pentru reținerea ionilor La(III) din soluții apoase (Gabor et al., 2016b).

Pentru impregnare a fost utilizată metoda evaporării peliculare a solventului în vacuum. Rășina Amberlite XAD7 (5 g) a fost tratată cu o soluție conținând 0,5 g extractant dizolvat în 25 mL alcool etilic absolut; acestea au fost amestecate într-un evaporator rotativ timp de 10 min la 50 °C; solventul a fost apoi evaporat la 50 °C și presiune de 2 Pa.

Spectrul EDX al rășinii funcționalizate **evidențiază prezența extractantului pe suport**, prin picurile Na și P caracteristice acestuia (Fig. 65a).

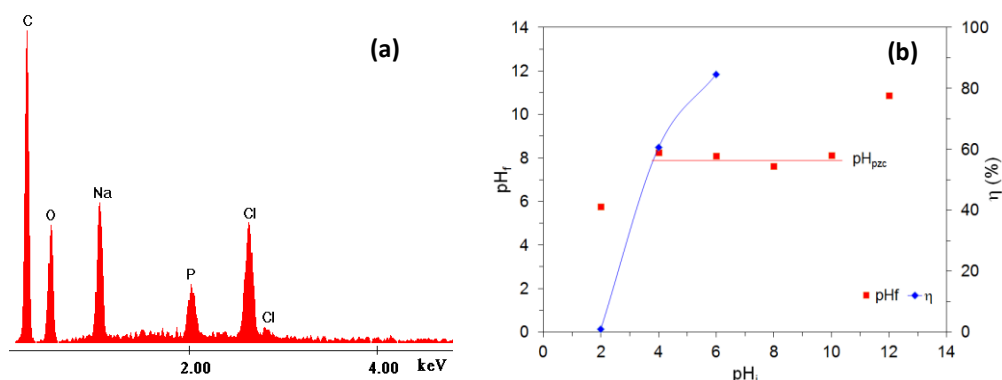


Fig. 65. (a) Spectrul EDX al materialului funcționalizat; (b) determinarea pH_{pzc} și influența pH-ului asupra eficienței adsorbției La(III) (Gabor et al., 2016b)

Valoarea pH-ului corespunzător punctului de sarcină electrică nulă (pH_{pzc}) a fost determinată prin metoda echilibrării în soluție de NaCl (Negrea et al., 2010a; Negrea et al., 2013a; Stoia și Muntean, 2015). Probe a câte 0,1 g material au fost tratate cu câte 25 mL soluție de NaCl 0,01 M, având pH-ul (pH_i) reglat în domeniul 2-12. Suspensiile au fost agitate timp de 1 h la 25 °C cu 200 rot/min, după care materialul solid a fost separat prin filtrare și s-a determinat pH-ul final al soluțiilor (pH_f). Valoarea $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 8$ este cea a ordonatei platoului din reprezentarea grafică a pH_f în funcție de pH_i (Fig. 65b). Pentru toate valorile pH_i din intervalul 4-10, materialul se comportă ca un tampon acido-bazic, valoarea pH_f fiind aceeași și anume pH_{pzc} . Valoarea obținută pentru pH_{pzc} sugerează că pe materialul funcționalizat se pot reține atât specii cationice, cât și anionice.

Studiile privind **influența pH-ului** asupra procesului de adsorbție au fost realizate la 25 °C, cu probe a câte 0,1 g material, agitate timp de 1 h cu câte 25 mL soluție de La(III) de concentrație 50 mg/L. Concentrația reziduală a La(III) a fost determinată prin ICP-MS. Rezultatele arată că valoarea pH-ului soluției are un efect pronunțat asupra eficienței adsorbției La(III) (Fig. 65b). Eficiența a fost maximă (~85 %) la $pH_i = 6$. La valori mai mici, încărcarea pozitivă a suprafeței adsorbantului a crescut, și eficiența a scăzut abrupt datorită respingerilor electrostatice dintre aceasta și ionii pozitivi La(III). Deși este de așteptat ca eficiența să crească la valori ale pH-ului mai mari decât pH_{pzc} datorită încărcării negative a suprafeței materialului, în acest studiu nu am depășit valoarea 6 pentru a evita precipitarea $La(OH)_3$. Experimentele ulterioare au fost efectuate cu soluții de La(III) având pH 5-6.

Pentru a determina **influența timpului de contact și a temperaturii** asupra adsorbției La(III) pe XAD7-Na- β -Gly-P, probe a câte 0,1 g material funcționalizat au fost amestecate cu câte 25 mL soluție de La(III) de concentrație 50 mg/L; experimentele au fost efectuate la 25, 35 și 45 °C. Studiile cinetice au evidențiat creșterea rapidă a capacității de adsorbție în primele 30 min, după care creșterea a fost nesemnificativă (Fig. 66a). Creșterea ușoară a capacității de adsorbție odată cu creșterea temperaturii indică natura endotermă a procesului.

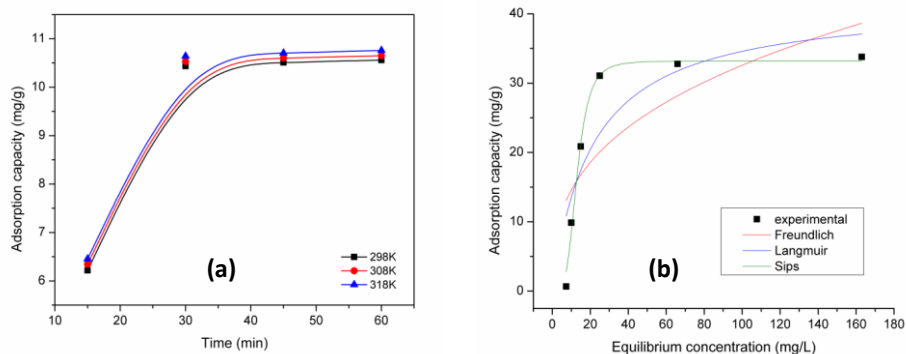


Fig. 66. Adsorbția La(III) pe XAD7-Na- β -Gly-P: (a) influența timpului de contact; (b) izoterma de adsorbție (Gabor et al., 2016b)

Datele experimentale privind influența timpului de contact asupra eficienței adsorbției au fost analizate cu modelele cinetice de pseudo-ordin unu și pseudo-ordin doi. Parametrii cinetici calculați și coeficienții de corelare corespunzători sunt sistematizați în Tabelul 19. Analiza datelor obținute a condus la concluzia că modelul cinetic de pseudo-ordin doi oferă o descriere mai bună a datelor experimentale, deoarece are coeficienți de corelare R^2 mai mari și diferențe mai mici între valorile capacităților de adsorbție la echilibru experimentale ($q_{e,exp}$) și cele calculate ($q_{e,calc}$).

Tabelul 19. Parametrii cinetici pentru adsorbția La(III) pe XAD7-Na-β-Gly-P (Gabor et al., 2016b)

Pseudo-ordin unu				
Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
298	10,56	0,130	19,68	0,8634
308	10,65	0,127	18,77	0,8589
318	10,76	0,128	18,65	0,8502
Pseudo-ordin doi				
Temperatura (K)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
298	10,56	$5,54 \cdot 10^{-3}$	13,38	0,9596
308	10,65	$5,74 \cdot 10^{-3}$	13,39	0,9621
318	10,76	$5,84 \cdot 10^{-3}$	13,46	0,9638

Pentru adsorbția La(III) pe XAD7-Na-β-Gly-P, a fost calculată utilizând ecuația Arrhenius (23) și valorile constantei de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin doi (k_2), o valoare a **energiei de activare** (E_a) de 2,08 kJ/mol, care arată că adsorbția este de natură fizică (Saha și Chowdhury, 2011).

Au fost efectuate și **studii termodinamice**, pentru a stabili dacă adsorbția La(III) pe materialul funcționalizat este un proces spontan; în acest scop a fost calculată valoarea entalpiei libere cu ecuația Gibbs-Helmholtz (24).

Tabelul 20. Parametrii termodinamici pentru adsorbția La(III) pe XAD7-Na-β-Gly-P (Gabor et al., 2016b)

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)	ΔG° (kJ/mol)			R^2
		298 K	308 K	318 K	
4,27	17,3	-0,89	-1,06	-1,24	0,9727

Valorile negative obținute pentru entalpia liberă ΔG° la cele trei temperaturi de lucru sugerează că adsorbția La(III) pe XAD7-Na-β-Gly-P este un proces spontan. La creșterea temperaturii valorile ΔG° devin mai negative, sugerând că temperaturile mai mari favorizează procesul. Valoarea ΔH° cuprinsă în intervalul 2,1–20,9 kJ/mol arată natura fizică a adsorbției; valoarea pozitivă confirmă natura endotermă a acesteia, sugerată de creșterea valorilor capacității de adsorbție la echilibru (q_e) și constantei de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin doi (k_2) la creșterea temperaturii. Valoarea pozitivă a ΔS° arată o dezordine crescută la interfața solid / soluție în timpul procesului de adsorbție; totuși ΔS° are o valoare mică, ceea ce arată că schimbările nu sunt mari (Negrea et al., 2013a; Saha și Chowdhury, 2011).

Studiile de echilibru privind **influența concentrației inițiale** asupra adsorbției La(III) pe XAD7-Na-β-Gly-P au fost efectuate cu probe de material a câte 0,1 g, agitate timp de 40 min la 25 °C, cu câte 25 mL soluție La(III) având concentrații cuprinse între 10 și 300 mg/L. Izoterma de adsorbție (Fig. 66b) evidențiază faptul că la concentrații de echilibru mai mari de 20 mg/L (corespunzătoare unor concentrații inițiale mai mari de 150 mg/L), capacitatea de adsorbție tinde spre valoarea maximă de ~34 mg/g ($q_{m,exp}$). Aceasta este mai mare decât alte valori raportate pentru adsorbția La(III): ~9 mg/g pe silicat de magneziu funcționalizat cu dihidrogenfosfat de tetrabutil amoniu (Gabor et al., 2016a), ~11,5 mg/g pe silicat de magneziu funcționalizat cu tiouree (Gabor et al., 2017), ~4,7 mg/g pe Amberlite XAD-4 impregnat cu Aliquat-336 (El-Sofany, 2008). Rezultatele obținute prin analiza de regresie neliniară a datelor experimentale de echilibru utilizând izotermele Langmuir, Freundlich și Sips sunt sistematizate în Tabelul 21. Izotermele calculate cu parametri determinați astfel au fost reprezentate în Fig. 66b.

Tabelul 21. Parametrii modelelor de izoterme pentru adsorbția La(III) pe XAD7-Na-β-Gly-P (Gabor et al., 2016b)

Izoterma Langmuir			
$q_{m,exp}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	q_L (mg/g)	R^2
33,8	0,0477	41,8	0,7216
Izoterma Freundlich			
K_F (mg/g)	$1/n_F$	R^2	
6,52	0,349	0,5231	
Izoterma Sips			
K_S	q_s (mg/g)	$1/n_s$	R^2
$2,38 \cdot 10^{-5}$	33,2	0,241	0,9866

Conform rezultatelor obținute, izoterma Sips oferă cea mai bună descriere a datelor experimentale, având cea mai mare valoare a coeficientului de corelare R^2 și o valoare pentru capacitatea maximă de adsorbție calculată (q_s) mai apropiată de cea determinată experimental ($q_{m,exp}$). Valorile subunitare ale factorilor de eterogenitate $1/n_F$ și $1/n_s$ indică adsorbție favorabilă și o izotermă convexă. Devierea mare a acestor parametri de la valoarea 1 arată o eterogenitate mare a suprafeței materialului adsorbant.

Rezultatele obținute prin studiile privind reținerea metalelor rare pe materiale obținute prin funcționalizarea silicatului de magneziu și rășinii Amberlit XAD7 cu cei patru extractanți au demonstrat că acestea sunt materiale adsorbante eficiente. În plus, aceste materiale prezintă avantajul că sunt “prietenoase cu mediul” și au fost obținute utilizând rapoarte extractant: suport foarte foarte mici, prin metode facile și nepoluante.

PARTEA A II-A. PLANUL DE EVOLUȚIE ȘI DEZVOLTARE A PROPRIEI CARIERE PROFESIONALE, ȘTIINȚIFICE ȘI ACADEMICE

Dezvoltarea carierei profesionale va fi bazată, ca și activitatea de până acum, pe îmbinarea celor două aspecte esențiale în mediul universitar, activitatea didactică și cercetarea științifică.

Din punct de vedere didactic îmi propun următoarele obiective:

- Îmbunătățirea și actualizarea permanentă a conținutului materialor didactice, implementarea tendințelor existente la nivel național și internațional și în acord cu cerințele actuale de pe piața muncii.
- Elaborarea de materiale care vor fi publicate în edituri recunoscute de către Consiliul Național al Cercetării Științifice în Învățământul Superior – CNCSIS;
- Postarea notelor de curs și a referatelor pentru lucrările practice pe site-ul facultății; în acestea vor fi integrate rezultate ale cercetării științifice adecvate pentru disciplinele predate;
- Utilizarea mijloacelor moderne de predare; în prezentarea interactivă a cursurilor vor fi incluse imagini și scheme adecvate și sugestive;
- Organizarea unor cercuri științifice pentru inițierea, atragerea și implicarea studenților în activitatea de cercetare; consider că astfel vor beneficia de experiența acumulată de membrii colectivului de cercetare din care fac parte, ceea ce va contribui la dezvoltarea viitoarei cariere profesionale și la integrarea pe piața forței de muncă;
- Coordonarea proiectelor de diplomă ale studenților din anii terminali ai ciclului de licență și a disertațiilor celor din ciclul master. Aceștia vor fi încurajați să se integreze în echipa de cercetare din care fac parte, cu perspectiva elaborării tezei de doctorat sub îndrumarea mea, după ce voi dobândi calitatea de conducător de doctorat;
- Organizarea împreună cu colegii din departament a unor cursuri postuniversitare destinate specialiștilor din domeniul protecției mediului; mă voi ocupa în special de aspectele legate de analizele chimice și fizico-chimice;
- Dezvoltarea și dotarea laboratoarelor prin atragerea de fonduri publice și private;
- Mă voi implica activ în continuare în acțiunile desfășurate pentru promovarea facultății, în atragerea de viitori studenți și masteranzi.

De asemenea, voi continua bunele relații de colaborare cu membrii colectivului Catedrei de Chimie Anorganică și Analitică de la Universitatea din Szeged, cu care am realizat un proiect HURO și cu membrii colectivului laboratorului de Știința Materialelor de la Universitatea de Științe

Aplicate Gelsenkirchen, cu care Universitatea Politehnica Timișoara are un acord ERASMUS. În cadrul acestor colaborări, vor avea loc schimburi de experiență și se va încerca depunerea unor proiecte de cercetare comune, iar studenții vor avea posibilitatea de a efectua stagii de practică și stagii pentru elaborarea proiectelor de diplomă și a disertațiilor.

În *activitatea de cercetare științifică* voi continua direcțiile de cercetare în care sunt implicată la ora actuală, în special în cadrul proiectului PN-II-RU-TE-2014-4-0514, „Development of nanostructured magnetic composites used as nano-adsorbents and nano-catalysts with high performance in environmental applications”, care este în derulare.

O direcție de cercetare pe care doresc să o continui și să o dezvolt este cea dedicată materialelor cu proprietăți adsorbante de tipul oxizilor magnetici, care prezintă avantajul că pot fi recuperați ușor din soluțiile tratate, cu ajutorul unui câmp magnetic. Un aspect important care trebuie luat în considerare este stabilitatea acestor materiale, care în timpul funcționării ca adsorbanti pot elimina în soluțiile tratate ioni metalici cu potențial poluant. Una dintre modalitățile de a reduce eliminarea ionilor metalici din materialul adsorbant este modificarea suprafeței acestora, în special cu surfactanți sau cu materiale bicompatibile și biodegradabile, pe care o voi aborda în viitor. Un alt aspect pe care îl voi lua în considerare este sinteza acestor materiale prin valorificarea unor deșeuri rezultate din diferite tehnologii.

O altă direcție de cercetare în care am efectuat până în prezent o serie de studii și pe care intenționez să o dezvolt în viitor este aceea a materialelor adsorbante de tip nanocompozite oxid magnetic/carbon și oxid magnetic/polimer, cu proprietăți adsorbante îmbunătățite. Primele rezultate obținute, referitoare la sinteza și caracterizarea unor nanocompozite (MFe_2O_4 /carbon), vor fi prezentate la Conferința JTACC-V4, 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference, care va avea loc în 6-9 iunie 2017 la Budapesta (Ungaria).

În procesele de tratare a apei prin adsorbție este importantă atât reținerea poluanților, cât și recuperarea și regenerarea materialului adsorbant și managementul poluanților reținuți de acesta. Acest aspect trebuie avut în vedere, în caz contrar depozitarea materialului încărcat cu poluanți generează probleme de poluare secundară și crește costul total al procesului. În acest sens, pe lângă studiile dedicate dezvoltării unor materiale noi, cu proprietăți adsorbante îmbunătățite, caracterizării acestora și evaluării potențialului aplicativ, vor fi efectuate studii legate de recuperarea și regenerarea acestora.

În cazul ionilor metalici, mai ales al celor valoroși, procesele de adsorbție pot constitui o modalitate de recuperare în vederea valorificării. În schimb, în cazul speciilor arsenului și al

poluanților organici, managementul efluenților este o problemă dificilă; de obicei se recurge la degradarea poluantului prin tehnici distructive (incinerare) sau depozitarea după tratament prin procese de solidificare/stabilizare. O alternativă este degradarea acestor poluanți prin procese de oxidare avansată sau fotocatalitice. În această direcție, doresc să continui cercetările pentru dezvoltarea unor materiale cu proprietăți catalitice cât mai bune, care să conducă la degradarea cât mai avansată a acestor poluanți sau chiar la mineralizarea completă la dioxid de carbon și apă.

Rezultatele obținute în activitatea de cercetare științifică vor fi valorificate prin publicare în reviste de specialitate și participări la conferințe de prestigiu din domeniu, ceea ce va conduce la creșterea vizibilității facultății și a universității. De asemenea, intenționez să depun cereri de brevet și cereri de finanțare în competițiile de proiecte naționale și internaționale care vor urma. Aceste obiective sunt realizabile având în vedere baza materială a Universității Politehnica Timișoara, și în special aparatura modernă și adecvată pentru domeniul abordat existentă la Institutul de Cercetări pentru Energii Regenerabile (<http://erris.gov.ro/ICER-Research-Institute>), pe care o utilizez în activitatea de cercetare: Rigaku Ultima IV (difracție de raze X), FEI Quanta FEG 250, FEI Quanta 3D 200i (microscopie electronică de baleiaj), FEI TECNAI TWIN XT G2 (microscopie electronică de transmisie), Netzsch STA 449F1 Jupiter (analiză termică). Investigațiile care nu pot fi realizate în universitatea noastră vor fi efectuate pe baza relațiilor de colaborare care există deja, sau care vor fi stabilite cu colegi de la alte universități sau institute de cercetare.

În calitate de viitor coordonator al unor teze de doctorat, voi implica doctoranzii în activitățile de cercetare ale colectivului din care fac parte și voi încerca să-i integrez în acesta. Le voi oferi îndrumare pe baza experienței pe care o am ca cercetător experimentat, atât pentru a-și putea realiza planurile de cercetare și finaliza tezele de doctorat, cât și în aspectele referitoare la etica în cercetarea științifică.

Pe plan academic, doresc să mă remarc prin afilierea la organizații academice naționale și internaționale de prestigiu.

Pentru realizarea obiectivelor propuse, mă voi preocupa permanent de perfecționarea competențelor deja dobândite precum și de dobândirea unor competențe noi, printr-o instruire continuă și susținută.

În final, dar nu în ultimul rând, unul dintre obiectivele importante pe care le am în vedere este promovarea pe poziția didactică de Conferențiar universitar, iar apoi pe cea de Profesor universitar, în cadrul Departamentului Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului.

BIBLIOGRAFIE

- Abdullah MA, Chiang L, Nadeem M, Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents, *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 370-376.
- Adegoke HI, Adekola FA, Fatoki OS, Ximba BJ, Sorptive Interaction of Oxyanions with Iron Oxides: A Review, *Polish Journal of Environmental Studies* 22(1) (2013) 7-24.
- Afkhami A, Moosavi R, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 98-403.
- Ahmad A, Siddique JA, Laskar MA, Kumar R, Mohd-Setapar SH, Khatoon A, Shiekh RA, New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions: A review, *Journal of Environmental Sciences* 31 (2015) 104-123.
- Ai L, Huang H, Chen Z, Wei X, Jiang J, Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 243-249.
- Akama Y, Ito M, Tanaka S, Selective separation of cadmium from cobalt, copper, iron(III) and zinc by water-based two-phase system of tetrabutylammonium bromide, *Talanta* 53(3) (2000) 645-650.
- Al-Oweini R, El-Rassy H, Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors, *Journal of Molecular Structure* 919(1-3) (2009) 140-145.
- Ambashta RD, Sillanpää M, Water purification using magnetic assistance: A review, *Journal of Hazardous Materials* 180 (2010) 38-49.
- Anirudhan TS, Senan P, Suchithra PS, Evaluation of iron(iii)-coordinated amino-functionalized poly(glycidyl methacrylate)-grafted cellulose for arsenic (v) adsorption from aqueous solutions, *Water, Air & Soil Pollution*, 220 (2011) 101-116.
- Aredes S, Klein B, Pawlik M, The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, *Journal of Cleaner Production* 29-30 (2012) 208-213.
- Arulmurugan R, Jeyadevan B, Vaidyanathan G, Sendhilnathan S, Effect of zinc substitution on Co-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 288 (2005) 470-477.

- Azam A, Ahmed AS, Oves M, Khan MS, Memic A, Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and –negative bacterial strains, *International Journal of Nanomedicine* 7 (2012a) 3527-3535.
- Azam A, Ahmed AS, Oves M, Khan MS, Habib SS, Memic A, Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study, *International Journal of Nanomedicine* 7 (2012b) 6003-6009.
- Babu KS, Reddy AR, Reddy KV, Controlling the size and optical properties of ZnO nanoparticles by capping with SiO₂, *Materials Research Bulletin* 49 (2014a) 537-543.
- Babu KS, Reddy AR, Reddy KV, Mallika AN, High thermal annealing effect on structural and optical properties of ZnO-SiO₂ nanocomposite, *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 (2014b) 643-648.
- Bahgat M, Farghali A, El Rouby W, Khedr M, Mohassab-Ahmed M, Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni nanoferrite, *Applied Nanoscience* 3 (2013) 251-261.
- Banerjee K, Amy GL, Prevost M, Nour S, Jekel M, Gallagher PM, Blumenschein CD Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH), *Water Research* 42 (2008) 3371-3378.
- Bao X, Qiang Z, Ling W, Chang J, Sono-hydrothermal synthesis of MFe₂O₄ magnetic nanoparticles for adsorptive removal of tetracyclines from water, *Separation and Purification Technology* 117 (2013) 104-110.
- Barakat MA, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry* 4 (2011) 361–377.
- Basu T, Nandi D, Sen P, Ghosh UC, Equilibrium modeling of As(III,V) sorption in the absence/presence of some groundwater occurring ions by iron(III)-cerium(IV) oxide nanoparticle agglomerates: a mechanistic approach of surface interaction, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 665-678.
- Battiston S, Rigo C, da Cruz Severo E, Mazutti MA, Kuhn RC, Gündel A, Foletto EL, Synthesis of Zinc Aluminate (ZnAl₂O₄) Spinel and Its Application as Photocatalyst, *Materials Research* 17(3) (2014) 734-738.
- Ben Ali M, El Maalam K, El Moussaoui H, Mounkachi O, Hamedoun M, Masrour R, Hlil EK, Benyoussef A, Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co–Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 398 (2016) 20-25.

- Berei E, **Muntean C**, Ștefănescu O, Niculescu M, Ștefănescu M, Preparation of CuCr_2O_4 nanopowders using two different chromium sources, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2017), DOI: 10.1007/s10973-017-6328-y, in press.
- Berry CC, Progress in functionalization of magnetic nanoferrites for applications in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 224003.
- Borah D, Satokawa S, Kato S, Kojima T, Surface-modified carbon black for As(V) removal, *Journal of Colloid and Interface Science* 319 (2008) 53-62.
- Brillas E, Martinez-Huitle CA, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental* 166-167 (2015) 603-643.
- Bulut E, Ozacar M, Ayhan Sengil I, Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 613-622.
- Caizer C, Hrianca I, Ștefănescu M, **Muntean C**, Obtaining of Nanoparticles of Mixed Ni-Zn Ferrite from Complex Combinations, *Proceedings of the IVth International Symposium "Regional Multidisciplinary Research"*, 16-18 nov. 2000, Timișoara, p. 1219, CD-ROM.
- Caizer C, Ștefănescu M, **Muntean C**, Hrianca I, Studies and magnetic properties of Ni-Zn ferrite obtained from the glyoxylates complex combination, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 3(4) (2001) 919-924.
- Caizer C, Ștefănescu M, Nanocrystallite size effect on σ_s and H_c in nanoparticle assemblies, *Physica B: Condensed Matter* 327 (2003) 129-134.
- Cao SW, Zhua YJ, Cheng GF, Huang YH, ZnFe_2O_4 nanoparticles: microwave-hydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 431-435.
- Casbeer E, Sharma VK, Li X-Z, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, *Separation and Purification Technology* 87 (2012) 1-14.
- Chang Y-N, Zhang M, Xia L, Zhang J, Xing G, The toxic effects and mechanisms of CuO and ZnO nanoparticles, *Materials (Basel)* 5 (2012) 2850-2871.
- Chávez-Guajardo AE, Medina-Llamas JC, Maqueira L, Andrade CAS, Alves KGB, Celso de Melo P, Efficient removal of Cr (VI) and Cu (II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite magnetic nanocomposites, *Chemical Engineering Journal* 281 (2015) 826-836.

- Chen XY, Ma C, Zhang ZJ, Wang BN, Ultrafine gahnite (ZnAl_2O_4) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties, *Materials Science and Engineering B* 151 (2008) 224-230.
- Chen B, Zhu ZL, Guo YW, Qiu YL, Zhao JF, Facile synthesis of mesoporous Ce-Fe bimetal oxide and its enhanced adsorption of arsenate from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 398 (2013) 142-151.
- Chen L, Xin H, Fang Y, Zhang C, Zhang F, Cao X, Zhang C, Li X, Application of Metal Oxide Heterostructures in Arsenic Removal from Contaminated Water, *Journal of Nanomaterials* (2014a) Article ID 793610, 10 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/793610>.
- Chen R, Wang W, Zhao X, Zhang Y, Wu S, Li F, Rapid hydrothermal synthesis of magnetic $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles and their application on removal of Congo red, *Chemical Engineering Journal* 242 (2014b) 226-233.
- Ciesielczyk F, Krysztafkiewicz A, Jesionowski T, Magnesium silicates – adsorbents of organic compounds, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8435-8442.
- Ciopec M, Davidescu CM, Negrea A, Lupa L, Negrea P, Popa A, **Muntean C**, Use of D2EHPA-impregnated XAD7 resin for the removal of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solution, *Environmental Engineering and Management Journal* 10(10) (2011a) 1597-1608.
- Ciopec M, Davidescu CM, Negrea A, **Muntean C** (✉), Popa A, Negrea P, Lupa L, Equilibrium and Kinetic Studies of the Adsorption of Cr(III) ions onto Amberlite XAD8 impregnated with Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA), *Adsorption Science and Technology* 29(10) (2011b) 989-1005.
- Ciopec M, Davidescu CM, Negrea A, Grozav I, Lupa L, **Muntean C**, Negrea P, Popa A, Statistical optimization of chromium ions adsorption on DEHPA-impregnated Amberlite XAD7, *Environmental Engineering & Management Journal* 11(3) (2012) 525-531.
- Ciopec M, Davidescu CM, Negrea A, Lupa L, Popa A, **Muntean C**, Ardelean R, Ilia G, Synthesis, characterization and adsorption behavior of aminophosphonic grafted on poly(styrene-co-divinylbenzene) for divalent metal ions in aqueous solutions, *Polymer Engineering & Science* 53(5) (2013) 1118-1124.
- Cortina JL, Warshawsky A, *Developments in Solid-Liquid Extraction by Solvent-Impregnated Resins*, În: Marinsky JA, Marcus Y, *Ion exchange and solvent extraction*, Marcel Dekker Publications, New York (1997) pp. 195-293.

- Cui H, Zayat M, Levy D, Nanoparticle synthesis of willemite doped with cobalt ions ($\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$) by an epoxide-assisted sol-gel method, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5562-5566.
- Davidescu CM, Ciopec M, Negrea A, Popa A, Lupa L, Negrea P, **Muntean C**, Motoc M, Use of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) impregnated XAD7 copolymer resin for the removal of chromium (III) from water, *Revista de Chimie (București)* 62(7) (2011) 712-717.
- Deng J, Feng SF, Ma X, Tan C, Wang H, Zhou S, Zhang T, Li J, Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe_2O_4 , *Separation and Purification Technology* 167 (2016) 181–189.
- Dey S, Ghose J, Synthesis, characterisation and magnetic studies on nanocrystalline $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 1653-1660.
- Dhak D, Pramanik P, Particle Size Comparison of Soft-Chemically Prepared Transition Metal (Co, Ni, Cu, Zn) Aluminate Spinel, *Journal of the American Ceramic Society* 89(3) (2006) 1014-1021.
- Duong GV, Hanh N, Linh DV, Groessinger R, Weinberger P, Schafler E, Zehetbauer M, Monodispersed nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ particles by forced hydrolysis: Synthesis and characterization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 311 (2007) 46-50.
- Dutz S, Clement JH, Eberbeck D, Gelbrich T, Hergt R, Müller R, Wotschadlo J, Zeisberger M, Ferrofluids of magnetic multicore nanoparticles for biomedical applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 1501-1504.
- Elçi L, Soylak M, Uzun A, Büyükpatır E, Doğan M, Determination of trace impurities in some nickel compounds by flame atomic absorption spectrometry after solid phase, extraction using Amberlite XAD-16 resin, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368(4) (2000) 358-361.
- Elci L, Kartal AA, Solyak M, Solid phase extraction method for the determination of iron, lead and chromium by atomic absorption spectrometry using Amberlite XAD-2000 column in various water samples, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 454-461.
- El-Sofany EA, Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 948-954.
- Facon S, Adekola F, Cote G, Stripping of copper from CYANEX[®] 301 extract with thiourea-hydrazine-sodium hydroxide solution, *Hydrometallurgy* 89 (2007) 297-304.
- Farghali AA, Bahgat M, El Roubay WMA, Khedr MH, Decoration of MWCNTs with CoFe_2O_4 Nanoparticles for Methylene Blue Dye Adsorption, *Journal of Solution Chemistry* 41 (2012) 2209-2225.

- Faulconer EK, Hoogesteijn von Reitzenstein NV, Mazyck DW, Optimization of magnetic powdered activated carbon for aqueous Hg(II) removal and magnetic recovery, *Journal of Hazardous Materials* 199-200 (2012) 9-14.
- Ferrero F, Adsorption of Methylene Blue on magnesium silicate: Kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents, *Journal of Environmental Sciences* 22(3) (2010) 467-473.
- Foletto EL, Battiston S, Simões JM, Bassaco MM, Pereira LSF, Marlon de Moraes Flores E, Müller EI, Synthesis of ZnAl₂O₄ nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process, *Microporous and Mesopor Mat.* 163 (2012) 29-33.
- Freundlich HMF, Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry* 57 (1906) 385-470.
- Fu F, Wang Q, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 93 (2011) 407-418.
- Gabor A, Davidescu CM, Negrea A, Ciopec M, Butnariu M, Ianăși C, **Muntean C** (✉), Negrea P, Lanthanum separation from aqueous solutions using magnesium silicate functionalized with tetrabutylammonium dihydrogen phosphate, *Journal of Chemical Engineering and Data* 61 (2016a) 535-542.
- Gabor A, Davidescu CM, Negrea A, Ciopec M, **Muntean C**, Duțeanu N, Sorption properties of Amberlite XAD7 functionalized with sodium β-glycerophosphate, *Pure and Applied Chemistry* 88(12) (2016b) 1143-1154.
- Gabor A, Davidescu CM, Negrea A, Ciopec M, **Muntean C** (✉), Negrea P, Ianăși C, Butnariu M, Magnesium silicate doped with environmentally friendly extractants used for rare earth elements adsorption, *Desalination and Water Treatment* 63 (2017) 124-134.
- Gómez-Pastora J, Bringas E, Ortiz I, Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications, *Chemical Engineering Journal* 256 (2014) 187-204.
- Gómez-Pastora J, Dominguez S, Bringas E, Rivero MJ, Dionysiou DD, Review and perspectives on the use of magnetic nanophotocatalysts (MNPCs) in water treatment, *Chemical Engineering Journal* 310 (2017) 407-427.
- Goonan TG, Rare earth elements - End use and recyclability: U.S. Geological Survey Scientific Investigations, (2011), Report 2011-5094, 15 p., <http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5094/> accesat 26 aprilie 2017.
- Gore SK, Mane RS, Naushad M, Jadhav SS, Zate MK, Alothman ZA, Hui BKN, Influence of Bi³⁺-doping on the magnetic and Mössbauer properties of spinel cobalt ferrite, *Dalton Transactions* 44 (2015) 6384-6390.

- Govindan K, Raja M, Michael N, James EJ, Degradation of pentachlorophenol by hydroxyl radicals and sulfate radicals using electrochemical activation of peroxomonosulfate, peroxodisulfate and hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials* 272 (2014) 42–51.
- Grigorie AC, **Muntean C** (✉), Ștefănescu M, Effect of Polyethylene Glycol on the Magnetic Properties of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles Synthesized from Fe(III) Carboxylate-Polyethylene Glycol Mixture, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara)*, 59(73), nr. 2, (2014) 9-14.
- A.C. Grigorie, **C. Muntean** (✉), M. Ștefănescu, Obtaining of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by thermal decomposition of polyethyleneglycol-iron nitrate mixtures, *Thermochimica Acta* 621 (2015) 61-67.
- Grigorie AC, **Muntean C** (✉), Vlase G, Ștefănescu M, Synthesis and characterization of ZnAl₂O₄ spinel from Zn(II) and Al(III) carboxylates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2017a), DOI: 10.1007/s10973-017-6268-6, in press.
- Grigorie AC, **Muntean C** (✉), Vlase T, Locovei C, Ștefănescu M, ZnO-SiO₂ based nanocomposites prepared by a modified sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics*, 186 (2017b) 399-406.
- Gupta K, Ghosh UC, Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)–titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 884-892.
- Gupta K, Singh RP, Pandey A, Pandey A, Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against *S. Aureus*, *P. Aeruginosa* and *E. Coli*, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 4 (2013) 345-351.
- Hashim MA, Mukhopadhyay S, Sahu JN, Sengupta B, Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2355-2388.
- Ho Y-S, McKay G, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- Hoque MI, Chowdhury DA, Holze R, Chowdhury A-N, Azam MS, Modification of Amberlite XAD-4 resin with 1,8-diaminonaphthalene for solid phase extraction of copper, cadmium and lead, and its application to determination of these metals in dairy cow's milk, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 831–842.
- Hosseini-Bandegharai A, Hosseini MS, Sarw-Ghadi M, Zowghi S, Hosseini E, Hosseini-Bandegharai H, Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI), *Chemical Engineering Journal* 160(1) (2010) 190-198.

- Hou YH, Zhao YJ, Liu ZW, Yu HY, Zhong XC, Qiu WQ, Zeng DC, Wen LS, Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe_2O_4 : a first-principles study, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 445003.
- Houshiar M, Zebhi F, Razi ZJ, Alidoust A, Askari Z, Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 371 (2014) 43-48.
- Hu J, Chen GH, Lo IMC, Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Research* 39 (2005) 4528-4536.
- Hu J, Lo IMC, Chen G, Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal, *Separation and Purification Technology* 56 (2007) 249-256.
- Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q, Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (2012) 317-331.
- Huang SH, Chen DH, Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 174-179.
- Ianoș R, Tăculescu (Moacă) EA, Păcurariu C, Niznansky D, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles prepared by combustion synthesis, followed by chemical oxidation of residual carbon with H_2O_2 , *Materials Chemistry and Physics* 148 (2014a) 705-711.
- Ianoș R, Borcănescu S, Lazău R, Large surface area ZnAl_2O_4 powders prepared by a modified combustion technique, *Chemical Engineering Journal* 240 (2014b) 260-263.
- Istratie R, Stoia M, Pacurariu C, Locovei C, Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites, *Arabian Journal of Chemistry* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.012>, in press.
- Jadhav SD, Hankare PP, Patil RP, Sasikala R, Effect of sintering on photocatalytic degradation of methyl orange using zinc ferrite, *Materials Letters* 65 (2011) 371-373.
- Jiang DG, Yang J, Zhang S, Yang DJ, A survey of 16 rare earth elements in the major foods in China, *Biomedical and Environmental Sciences* 25 (2012) 267-271.
- Jiang T, Liang Y-d, He Y-j, Wang Q, Activated carbon/ NiFe_2O_4 magnetic composite: A magnetic adsorbent for the adsorption of methyl orange, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 1740-1751.
- Jin T, He Y, Antibacterial activities of magnesium oxide (MgO) nanoparticles against foodborne pathogens, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 6877-6885.

- Jing Z, Wu S, Synthesis, characterization and magnetic properties of γ - Fe_2O_3 nanoparticles via a non-aqueous medium, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1213-1218.
- Junejo Y, Baykal A, Sözeri H, Simple hydrothermal synthesis of Fe_3O_4 -PEG nanocomposite, *Central European Journal of Chemistry* 11(9) (2013) 1527-1532.
- Karve M, Rajgor RV, Amberlite XAD-2 impregnated organophosphinic acid extractant for separation of Uranium(VI) from rare earth elements, *Desalination* 232(1-3) (2008) 191-197.
- Karve M, Pandey K, Sorption studies of U(VI) on Amberlite XAD-2 resin impregnated with Cyanex272, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 293(3) (2012) 783-787.
- Kim DH, Lee SH, Kim KN, Kim KM, Shim IB, Lee YK, Temperature change of various ferrite particles with alternating magnetic field for hyperthermic application, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293(1) (2005) 320-327.
- Kołodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T, Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review, *Materials* 7 (2014) 2833-2881.
- Konicki W, Sibera D, Mijowska E, Lendzion-Bielun Z, Narkiewicz U, Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 398 (2013) 152-160.
- Kubicki JD, Paul KW, Kabalan L, Zhu Q, Mrozik MK, Aryanpour M, Pierre-Louis AM, Strongin DR, ATR-FTIR and density functional theory study of the structures, energetics, and vibrational spectra of phosphate adsorbed onto goethite, *Langmuir* 28(41) (2012) 14573-14587.
- Kumar CSSR, Mohammad F, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews* 63 (2011) 789-808.
- Kumar GR, Kumar KV, Venudhar YC, Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Copper Substituted Nickel Ferrites by Sol-Gel Method, *Materials Sciences and Applications* 3 (2012) 87-91.
- Kumar R, Umar A, Kumar G, Nalwa HS, Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review, *Ceramics International* 43 (2017) 3940-3961.
- Kurniawan TA, Chan GYS, Lo W-H, Babel S, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 83-98.
- Lagergren S, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska vetenskapsakademiens handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- Langmuir I, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of American Chemical Society* 40 (1918) 1361-1403.

- Lata S, Samadder SR, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, *Journal of Environmental Management* 166 (2016) 387-406.
- Laurent S, Dutz S, Häfeli UO, Mahmoudi M, Magnetic fluid hyperthermia: focus on super paramagnetic iron oxide nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) 8-23.
- Li J, Pan Y, Xiang C, Ge Q, Guo J, Low temperature synthesis of ultrafine α - Al_2O_3 powder by a simple aqueous sol-gel process, *Ceramics International* 32 (2006) 587-591.
- Li F, Huang X, Jiang Y, Liu L, Li Z, Synthesis and characterization of ZnO/SiO_2 core/shell nanocomposites and hollow SiO_2 nanostructures, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 437-441.
- Li N, Zheng M, Chang X, Ji G, Lu H, Xue L, Pan L, Cao J, Preparation of magnetic CoFe_2O_4 -functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011a) 953-958.
- Li X, Hou Y, Zhao Q, Wang L, A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation, *Journal of Colloid and Interface Science* 358 (2011b) 102-108.
- Lisková J, Bačaková L, Skwarczyńska AL, Musiał O, Bliznuk V, De Schampheleere K, Modrzejewska Z, Douglas TEL, Development of Thermosensitive Hydrogels of Chitosan, Sodium and Magnesium Glycerophosphate for Bone Regeneration Applications, *Journal of Functional Biomaterials* 6 (2015) 192-203.
- Litter MI, Quici N, Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *Recent Patents on Engineering* 4 (2010) 217-241.
- Liu Y, Zhu X, Zhang L, Min F, Zhang M, Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 4174-4180.
- Liu R, Shen X, Yang X, Wang Q, Yang F, Adsorption characteristics of methyl blue onto magnetic $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by the rapid combustion process, *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1679.
- Liu R, Fu H, Yin H, Wang P, Lu L, Tao Y, A facile sol combustion and calcination process for the preparation of magnetic $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowders and their adsorption behaviors of Congo red, *Powder Technology* 274 (2015) 418-425.
- Lofrano G, Carotenuto M, Libralato G, Domingos RF, Markus A, Dini L, Gautam RK, Baldantoni D, Rossi M, Sharma SK, Chattopadhyaya MC, Giugni M, Meric S, Polymer functionalized

- nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview, *Water Research* 92 (2016) 22-37.
- Luckay RC, Mebrahtu F, Esterhuysen C, Koch KR, Extraction and transport of gold(III) using some acyl(aryl)thiourea ligands and a crystal structure of one of the complexes, *Inorganic Chemistry Communications* 13 (2010) 468-470.
- Lupa L, Negrea A, Ciopec M, Negrea P, Cs⁺ removal from aqueous solutions through adsorption onto florisol impregnated with trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride, *Molecules* 18 (2013) 12845-12856.
- Makovec D, Kodre A, Aron I, Drofenik M, Structure of manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed microemulsions, *Journal of Nanoparticle Research* 11 (2009) 1145-1158.
- Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, Romeo M, Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility, *Desalination* 281(1) (2011) 93-99.
- Manikandan A, Kennedy LJ, Bououdina M, Vijaya JJ, Synthesis, optical and magnetic properties of pure and Co-doped ZnFe₂O₄ nanoparticles by microwave combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 349 (2014) 249-258.
- Martinez-Huitle CA, Brillas E, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 105-145.
- Martucci A, Buso D, Guglielmi M, Zbroniec L, Koshizaki N, Post M, Optical gas sensing properties of silica film doped with cobalt oxide nanocrystals, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 32 (2004) 243-246.
- Mathew DS, Juang R-S, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal* 129 (2007) 51-65.
- Mathur S, Veith M, Haas M, Shen H, Lecerf N, Huch V, Hübner S, Haberkorn R, Beck HP, Jilavi M, Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline ZnAl₂O₄: Structural and Optical Properties, *Journal of the American Ceramic Society* 84(9) (2001) 1921-1928.
- Meng Y, Chen D, Sun Y, Jiao D, Zeng D, Liu Z, Adsorption of Cu²⁺ ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method, *Applied Surface Science* 324 (2015) 745-750.
- Mohammad M, Sen TK, Maitra S, Dutta BK, Removal of Zn²⁺ from Aqueous Solution using Castor Seed Hull, *Water, Air & Soil Pollution*, 215 (2011) 609-620.

- Mohan D, Pittman Jr CU, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 1-53.
- Mohapatra M, Anand S, Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review, *International Journal of Engineering, Science and Technology* 2(8) (2010) 127-146.
- Muhammad S, Shukla PR, Tadó MO, Wang S, Heterogeneous activation of peroxymonosulphate by supported ruthenium catalysts for phenol degradation in water, *Journal of Hazardous Materials* 215-216 (2012) 183-190.
- Muntean C**, Stoia M, Barvinschi P, Synthesis of nanocrystalline $ZnFe_2O_4$ and its use for the removal of Congo Red from aqueous solutions, *Environmental Engineering and Management Journal* 12(5) (2013) 959-967.
- Muntean C**, Bozdog M, Duma S, Ștefănescu M, Study on the formation of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ system using two low temperature synthesis methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 122 (2016) 117-126.
- Naseri MG, Saion EB, Hashim M, Shaari AH, Ahangar HA, Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method, *Solid State Communications* 151 (2011) 1031-1035.
- Negrea A, Lupa L, Ciopec M, Lazău R, **Muntean C**, Negrea P, Adsorption of As(III) ions onto iron-containing waste sludge, *Adsorption Science & Technology* 28(6) (2010a) 467-480.
- Negrea A, Lupa L, Ciopec M, **Muntean C**, Lazău R, Motoc M, Arsenic removal from Aqueous solutions using a binary mixed oxide, *Revista de Chimie (București)* 61(7) (2010b) 691-695.
- Negrea A, Ciopec M, Lupa L, **Muntean C**, Lazău R, Negrea P, Kinetic and thermodynamic aspects of arsenic (III) adsorption onto iron oxide obtained from iron oxalate, *Water pollution X, WIT Transaction on Ecology and Environment*, vol. 135 (2010c) 117-129, ISBN: 978-1-84564-448-2, ISSN: 1743-3541.
- Negrea A, Lupa L, **Muntean C**, Ciopec M, Negrea P, Istratie R, Studies on adsorption in column of As(III) from water on iron containing materials, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ., Timișoara* 55(69), Nr. 2 (2010d) 123-126.
- Negrea A, **Muntean C**, Lupa L, Lazău R, Ciopec M, Negrea P, Arsenite adsorption on some materials containing iron. Effect of anionic species, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ., Timișoara* 55(69), Nr. 1 (2010e) 46-49.
- Negrea A, **Muntean C** (✉), Botnarescu I, Ciopec M, Motoc M, Effect of matrix solution on As(V) adsorption onto iron-containing materials. pH and kinetic studies, *Revista de Chimie (București)* 64 (2013a) 397-406.

- Negrea A, Ciopec M, Davidescu CM, **Muntean C** (✉), Negrea P, Lupa L, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of cesium removal from aqueous solution using Amberjet UP1400 and Amberlite IR 120 resins, *Environmental Engineering & Management Journal* 12(5) (2013b) 991-998.
- Nezhati MN, Panahi HA, Moniri E, Kelahrodi SR, Assadian F, Karimi M, Synthesis, characterization and application of allyl phenolmodified Amberlite XAD-4 resin for preconcentration and determination of copper in water samples, *Korean Journal of Chemical Engineering* 27(4) (2010) 1269-1274.
- Niculescu M, Vaszilcsin N, **Muntean C**, Davidescu CM, Bîrzescu M, Oxidation Reaction of Some Diols with $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (M: Ni(II), Co(II)). Thermal Behaviour of the Obtained Complex Intermediates (I), *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)* 43(57), Nr. 2 (1998) 259-274.
- Niranjan R, Koushik C, Saravanan S, Moorthi A, Vairamani M, Selvamurugan N, A novel injectable temperature-sensitive zinc doped chitosan/ β -glycerophosphate hydrogel for bone tissue engineering, *International Journal of Biological Macromolecules*, 54 (2013) 24-29.
- Nor Hidawati E, Mimi Sakinah AM, Treatment of Glycerin Pitch from Biodiesel Production, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering* 2(5) (2011) 309-313.
- Ohe K, Tagai Y, Nakamura S, Oshima T, Baba Y, Adsorption behavior of arsenic(III) and arsenic(V) using magnetite, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 38 (2005) 671-676.
- Panahi HA, Mottaghinejad E, Badr AR, Moniri E, Synthesis, Characterization, and Application of Amberlite XAD-2- Salicylic Acid- Iminodiacetic Acid for Lead Removal from Human Plasma and Environmental Samples, *Journal of Applied Polymer Science* 121 (2011) 1127-1136.
- Pankhurst QA, Thanh NKT, Jones SK, Dobson J, Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 224001.
- Parra MR, Haque FZ, Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Research and Technology* 3(4) (2014) 363-369.
- Patra AK, Dutta A, Bhaumik A, Self-assembled mesoporous γ - Al_2O_3 spherical nanoparticles and their efficiency for the removal of arsenic from water, *Journal of Hazardous Materials* 201 (2012) 170-177.
- Prasad R, Sulaxna, Kumar A, Kinetics of thermal decomposition of iron(III) dicarboxylate complex, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 81 (2005) 441-450.

- Puntus L, Zolin V, Kudryashova V, Analysis of carboxylate coordination function of the isomeric lanthanide pyridinedicarboxylates by means of vibration spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds* 374 (2004) 330-334.
- Quist-Jensen CA, Macedonio F, Drioli E, Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse, *Desalination* 364 (2015) 17-32.
- Rahimi R, Kerdari H, Rabbani M, Shafiee M, Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe₂O₄ nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution, *Desalination* 280 (2011) 412-418.
- Rahimi M, Kameli P, Ranjbar M, Hajhashemi H, Salamati H, The effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄, *Journal of Materials Science* 48 (2013) 2969-2976.
- Raul PK, Devi RR, Umlong IM, Thakur AJ, Banerjee S, Veer V, Iron oxide hydroxide nanoflower assisted removal of arsenic from water, *Materials Research Bulletin* 49 (2014) 360-368.
- Reddy DHK, Yun Y-S, Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?, *Coordination Chemistry Reviews* 315 (2016) 90-111.
- Rooygar AA, Mallah MH, Abolghasemi H, Safdari J, New "Magmolecular" Process for the Separation of Antimony(III) from Aqueous Solution, *Journal of Chemical Engineering and Data* 59 (2014) 3545-3554.
- Saha P, Chowdhury S, Chapter 16. Insight into adsorption thermodynamics, in *Thermodynamics*, Mizutani T. (Ed.), InTech, 2011, ISBN: 978-953-307-544-0, DOI: 10.5772/13474, <http://www.intechopen.com/books/thermodynamics/insight-into-adsorption-thermodynamics>, accesat 26 aprilie 2017.
- Samsudin NF, Matori KA, Liew JYC, Fen YW, Zaid MHM, Alassan ZN, Investigation on structural and optical properties of willemite doped Mn²⁺ based glass-ceramics prepared by conventional solid-state method, *Journal of Spectroscopy* 2015 (2015) 1-7.
- Saputra E, Muhammad S, Sun H, Ang H-M, Tadé MO, Wang S, Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143 (2013a) 729-735.
- Saputra E, Muhammad S, Sun H, Ang H-M, Tadé MO, Wang S, A comparative study of spinel structured Mn₃O₄, Co₃O₄ and Fe₃O₄ nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 407 (2013b) 467-473.

- Sarkar A, Paul B, The global menace of arsenic and its conventional remediation – A critical review, *Chemosphere* 158 (2016) 37-49.
- Seko A, Yuge K, Oba F, Kuwabara A, Tanaka I, First-principles study of cation disordering in MgAl_2O_4 spinel with cluster expansion and Monte Carlo simulation, *Physical Review B* 73 (2006) 094116.
- Shao L, Ren Z, Zhang G, Chen L, Facile synthesis, characterization of a MnFe_2O_4 /activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal, *Materials Chemistry and Physics*, 135 (2012) 16-24.
- Sharifi I, Shokrollahi H, Amiri S, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 903-915.
- Shastri L, Qureshi MS, Malik MM, Photoluminescence study of ZnO-SiO_2 nanostructures grown in silica matrix obtained via sol-gel method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 595-598.
- Shelar YS, Kuchekar SR, Han SH, Extraction spectrophotometric determination of rhodium(III) with o-methylphenyl thiourea, *Journal of Saudi Chemical Society* 19(6) (2015) 616-627.
- Shen XQ, Xiang J, Song FZ, Liu MQ, Characterization and magnetic properties of electrospun $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 99 (2010) 189-195.
- Singh RK, Yadav A, Narayan A, Chandra M, Verma RK. Thermal, XRD, and magnetization studies on ZnAl_2O_4 and NiAl_2O_4 spinels, synthesized by citrate precursor method and annealed at 450 and 650 °C, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 107 (2012) 205-210.
- Singhal S, Namgyal T, Bansal S, Chandra K, Effect of Zn substitution on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles prepared via sol-gel route, *Journal of Electromagnetic Analysis & Applications* 2 (2010) 376-381.
- Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, Kaus NHM, Ann LC, Bakhori SKM, Hasan H, Mohamad D, Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism, *Nano-Micro Letters* 7(3) (2015) 219-242.
- Smedley PL, Kinniburgh DG, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry* 17(5) (2002) 517-568.
- Speight JG (Editor), *Lange's Handbook of Chemistry* (2005), Ediția a 16-a, McGraw-Hill, New York.
- Stankic S, Suman S, Haque F, Vidic J, Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties, *Journal of Nanobiotechnology* (2016) 14:73.

- Stoia M, Barvinschi P, Barbu Tudoran L, Barbu M, Ștefănescu M, Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite by thermal decomposition of organic precursors, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 108 (2012) 1033-1039.
- Stoia M, Barbu Tudoran L, Barvinschi P, Nanosized zinc and magnesium ferrites obtained from PVA–metal nitrates' solutions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113 (2013) 11-19.
- Stoia M, **Muntean C** (✉), Preparation, characterization and adsorption properties of MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Cu) nanopowders, *Environmental Engineering and Management Journal* (2015) 14(6) 1247-1260.
- Stoia M, **Muntean C**, Militaru B, Fine $MnFe_2O_4$ nanoparticles for potential environmental applications, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 121 (2015a) 1003-1010.
- Stoia M, Pacurariu C, Istrate R, Niznansky D, Solvothermal synthesis of magnetic Fe_xO_y/C nanocomposites used as adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 121 (2015b) 989-1001.
- Stoia M, **Muntean C** (✉), Militaru B, $MnFe_2O_4$ nanoparticles as new catalyst for oxidative degradation of phenol by peroxydisulfate, *Journal of Environmental Sciences* 53 (2017) 269-277.
- Subramani A, Jacangelo JG, Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review, *Water Research* 75 (2015) 164-187.
- Subramanyam B, Das A, Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil, *International Journal of Environmental Science and Technology* 6 (2009) 633-640.
- Ștefănescu M, Caizer C, **Muntean C**, Hrianca I, Studiul prin analiză termică diferențială și difractometrie X al feritei de Ni-Zn obținută din complecși de tip glioxilat, *Analele Universității din Oradea, Ser. Fiz. B, Tom X* (2000a) 73-80.
- Ștefănescu M, Caizer C, **Muntean C**, Stoia M, Bîrzescu M, Studies on the Formation of the Spinel Phase $Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$ and its Magnetic Properties, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)* 45(59), Nr. 1 (2000b) 30-36.
- Ștefănescu M, Stoia M, Ștefănescu O, Popa A, Simon M, Ionescu C, The interaction between TEOS and some polyols-Thermal analysis and FTIR, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88(1) (2007) 19-26.

- Ștefănescu M, Stoia M, Dippong T, Ștefănescu O, Barvinschi P, Preparation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ oxydic system starting from metal nitrates and propanediol, *Acta Chimica Slovenica* 56 (2009) 379-385.
- Ștefănescu M, Stoia M, Ștefănescu O, Barvinschi P, Obtaining of $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles at low temperature starting from metallic nitrates and polyols, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99 (2010) 459-464.
- Ștefănescu O, Vlase T, Vlase G, Doca N, Ștefănescu M, Synthesis and characterization of new hydroxycarboxylate compounds obtained in the redox reaction between $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and diol, *Thermochimica Acta* 519 (2011) 22-27.
- Ștefănescu O, Ștefănescu M, New Fe(III) malonate type complex combination for development of magnetic nanosized $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Journal of Organometallic Chemistry* 740 (2013) 50-55.
- Ștefănescu M, Bozdog M, **Muntean C** (✉), Ștefănescu O, Vlase T, Synthesis and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\div 1$) nano-powders by thermal decomposition of Co(II), Zn(II) and Fe(III) carboxylates, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393 (2015a) 92-98.
- Ștefănescu O, Davidescu CM, **Muntean C**, Preparation and characterization of cobalt oxides nanoparticles starting from Co(II) carboxylate precursors, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 17(7-8) (2015b) 991-996.
- Ștefănescu O, Davidescu CM, **Muntean C**, A comparative study on the obtaining of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by two different synthesis methods, *New Frontiers in Chemistry (Former: Ann. West Univ. Timisoara – Series Chem.* 24(1) (2015c) 69-79.
- Takesue M, Hayashi H, Smith Jr RL, Thermal and chemical methods for producing zinc silicate (willemite): A review, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 55 (2009) 98-124.
- Talebian N, Amininezhad SM, Doudi M, Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 120 (2013) 66-73.
- Taylor HFW, The dehydration of hemimorphite, *The American Mineralogist* 47 (1962) 932-945.
- Tereshchenko A, Bechelany M, Viter R, Khranovskyy V, Smyntyna V, Starodub N, Rositza Yakimova R, Optical biosensors based on ZnO nanostructures: advantages and perspectives. A review, *Sensors and Actuators B* 229 (2016) 664-677.
- Terzioglu P, Yucel S, Synthesis of magnesium silicate from wheat husk ash: effects of parameters on structural and surface properties, *BioResources* 7 (2012) 5435-5447.

- Tian Y, Wu D, Jia X, Yu B, Zhan S, Core-Shell nanostructure of α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$: synthesis and photocatalysis for methyl orange, *Journal of Nanomaterials* Volume 2011 (2011) Article ID 837123, 5 pages.
- Tiwari S, Ruhil Y, Saxena R, Solid Phase Extraction Method for Determination of Cadmium in Industrial Water Samples using Flame Atomic Absorption Spectrometry, *International Journal of Engineering Technology Science and Research* 3(2) (2016) 64-70.
- Topkaya R, Kurtan U, Baykal A, Sözeri H, Toprak MS, Polymer assisted co-precipitation synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG)/ CoFe_2O_4 nanocomposite, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 23(3) (2013) 592-598.
- Topuz B, Macit M, Solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiff base. *Environmental Monitoring and Assessment* 173(1-4) (2011) 709-722.
- Trujillo-Reyes J, Peralta-Videa JR, Gardea-Torresdey JL, Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution?, *Journal of Hazardous Materials* 280 (2014) 487-503.
- Tu Y-J, You C-F, Chang C-K, Wang S-L, Chan T-S, Arsenate adsorption from water using a novel fabricated copper ferrite, *Chemical Engineering Journal* 198-199 (2012) 440-448.
- Ungureanu G, Santos S, Boaventura R, Botelho C, Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *Journal of Environmental Management* 151 (2015) 326-342.
- Vaidyanathan G, Sendhilnathan S, Characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Physica B: Condensed Matter* 403 (2008) 2157-2167.
- Valenzuela R, Novel Applications of Ferrites, *Physics Research International*, Volume 2012, Article ID 591839, 9 pages, doi:10.1155/2012/591839.
- Vassileva VZ, Petrova PP, Formation and Characterization of Bisthiourea Zinc Formate, *Croatica Chemica Acta* 78(2) (2005) 295-299.
- Viltužnik B, Košak A, Zub Y, Lobnik A, Removal of Pb(II) ions from aqueous systems using thiol-functionalized cobalt-ferrite magnetic nanoparticles, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 68 (2013) 365-373.
- Viltužnik B, Lobnik A, Košak A, The removal of Hg(II) ions from aqueous solutions by using thiol-functionalized cobalt ferrite magnetic nanoparticles, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 74 (2015) 199-207.

- Vinardell MP, Mitjans M, Antitumor Activities of Metal Oxide Nanoparticles, *Nanomaterials* 5 (2015) 1004-1021.
- Wang L, Li J, Wang Y, Zhao L, Preparation of nanocrystalline $\text{Fe}_{3-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ferrite and their adsorption capability for Congo red, *Journal of Hazardous Materials* 196 (2011) 342-349.
- Wang L, Li J, Wang Y, Zhao L, Jiang Q, Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites, *Chemical Engineering Journal*, 181-182 (2012) 72-79.
- Wang W, Ding Z, Cai M, Jian H, Zeng Z, Li F, Ping Liu J, Synthesis and high-efficiency methylene blue adsorption of magnetic PAA/ MnFe_2O_4 nanocomposites, *Applied Surface Science*, 346 (2015a) 348-353.
- Wang Y, Indrawirawan S, Duan X, Sun H, Ang HM, Tadé MO, Wang S, New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional $\alpha\text{-MnO}_2$ nanostructures, *Chemical Engineering Journal* 266 (2015b) 12-20.
- Wei A, Pan L, Huang W, Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors, *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1409-1421.
- Wieczorek-Ciurowa K, Kozak AJ, The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 58 (1999) 647-651.
- Wu W, Wu Z, Yu T, Jiang C, Kim W-S, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Science and Technology of Advanced Materials* 16 (2015) 023501, doi:10.1088/1468-6996/16/2/023501.
- Xia J, Wang A, Liu X, Su Z, Preparation and characterization of bifunctional, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites and their use as photocatalysts, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9724-9732.
- Xiao Y, Liang H, Wang Z, MnFe_2O_4 /chitosan nanocomposites as a recyclable adsorbent for the removal of hexavalent chromium, *Materials Research Bulletin* 48 (2013a) 3910-3915.
- Xiao Y, Liang H, Chen W, Wang Z, Synthesis and adsorption behavior of chitosan-coated MnFe_2O_4 nanoparticles for trace heavy metal ions removal, *Applied Surface Science* 285P (2013) 498-504.
- Xie Y, He Y, Irwin PL, Jin T, Shi X, Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against *Campylobacter jejuni*, *Applied and Environmental Microbiology* 77 (2011) 2325-2331.

- Yadav RS, Havlica J, Masilko J, Kalina L, Wasserbauer J, Hajdúchová M, Enev V, Kuřitka I, Kožáková Z, Impact of Nd^{3+} in CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles on cation distribution, structural and magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 399 (2016) 109-117.
- Yamamoto O, Komatsu M, Sawai J, Nakagawa ZE, Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics, *Journal of Materials Science* 15 (2004) 847-851.
- Yang L-X, Wang F, Meng Y-F, Tang Q-H, Liu Z-Q, Fabrication and Characterization of Manganese Ferrite Nanospheres as a Magnetic Adsorbent of Chromium, *Journal of Nanomaterials*, volume 2013, (2013) Article ID 293464, 5 pages.
- Yang L, Zhang Y, Liu X, Jiang X, Zhang Z, Zhang T, Zhang L, The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue on magnetic MnFe_2O_4 , *Chemical Engineering Journal* 246 (2014) 88-96.
- Yao Y, Cai Y, Lu F, Wei F, Wang X, Wang S, Magnetic recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials* 270 (2014a) 61-70.
- Yao YR, Huang WZ, Zhou H, Zheng YF, Song XC, Self-assembly of dandelion-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{BiOCl}$ magnetic nanocomposites with excellent solar-driven photocatalytic properties, *Journal of Nanoparticle Research* 16 (2014b) 2451.
- Yesiller SU, Eroğlu AE, Shahwan T, Removal of aqueous rare earth elements (REEs) using nano-iron based materials, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 898-907.
- Yin J, Deng B, Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment, *Journal of Membrane Science* 479 (2015) 256-275.
- Yoganand KS, Umapathy MJ, Green methodology for the recovery of Cr (IV) from tannery effluent using newly synthesized quaternary ammonium salt, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S1227-S1234.
- Yu X, Marks TJ, Facchetti A, Metal oxides for optoelectronic applications, *Nature Materials*, 15 (2016) 383-396.
- Zach-Maor A, Semiat R, Shemer S, Fixed bed phosphate adsorption by immobilized nano-magnetite matrix: experimental and a new modeling approach, *Adsorption* 17 (2011) 929-936.
- Zawadzki M, Pd and ZnAl_2O_4 nanoparticles prepared by microwave-solvothermal method as catalyst precursors, *Journal of Alloys and Compounds* 439 (2007) 312-320.

- Zhang G, Qu J, Liu H, Cooper AT, Wu R, CuFe_2O_4 /activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration, *Chemosphere* 68 (2007a) 1058-1066.
- Zhang L, Jiang Y, Ding Y, Povey M, York D, Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids), *Journal of Nanoparticle Research* 9 (2007b) 479-489.
- Zhang CF, Zhong XC, Yu HY, Liu ZW, Zeng DC, Effects of cobalt doping on the microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites prepared by the co-precipitation method, *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009) 2327-2331.
- Zhang Q, Cheng X, Zheng C, Feng X, Qiu G, Tan W, Liu F, Roles of manganese oxides in degradation of phenol under UV-Vis irradiation: Adsorption, oxidation, and photocatalysis, *Journal of Environmental Sciences* 23(11) (2011) 1904-1910.
- Zhang GS, Ren ZM, Zhang XW, Chen J, Nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxide: a novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions, *Water Research* 47(12) (2013) 4022-4031.
- Zhang L, Qin X, Tang J, Liu W, Yang H, Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China, *Applied Geochemistry* 77 (2017) 80-88.
- Zhang SX, Niu HY, Cai YQ, Zhao XL, Shi YL, Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 , *Chemical Engineering Journal* 158(3) (2010) 599-607.
- Zhao X, Wang W, Zhang Y, Wu S, Li F, Ping Liu J, Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red, *Chemical Engineering Journal* 250 (2014a) 164-174.
- Zhao F, Tang WZ, Zhao D, Meng Y, Yin D, Sillanpää M, Adsorption kinetics, isotherms and mechanisms of Cd(II), Pb(II), Co(II) and Ni(II) by a modified magnetic polyacrylamide microcomposite adsorbent, *Journal of Water Process Engineering* 4 (2014b) 47-57.
- Zhou HY, Jiang LJ, Cao PP, Li JB, Chen XG, Glycerophosphate-based chitosan thermosensitive hydrogels and their biomedical applications, *Carbohydrate Polymers* 117 (2015) 524-536.
- Žic M, Ristić M, Musić S, Monitoring the hydrothermal precipitation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ from concentrated $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solutions partially neutralized with NaOH, *Journal of Molecular Structure* 993 (2011) 115-119.