REZUMAT

Deşeurile solide şi lichide cu conţinut de metale grele evacuate direct sau indirect în mediu, determină efecte negative asupra organismelor şi mediului. Gradul de periculozitate al acestora este determinat de faptul că metalele grele nu sunt biodegradabile, iar prin intermediul lanţului trofic se pot acumula în organisme. Principalele metale grele care se găsesc în apele reziduale sunt cadmiul, cromul, plumbul, nichelul, zincul, cuprul, mercurul, manganul, fierul şi arsenul.

În teza de abilitare cu titlul "**Depoluarea apelor reziduale cu un conţinut ridicat de metale grele**" sunt prezentate cele mai importante rezultate ştiinţifice obţinute în activitatea de cercetare desfăşurată după susţinerea tezei de doctorat (2010). Lucrarea conţine rezultatele obţinute în domeniul sintezei, caracterizării şi aplicaţiilor diferitelor materiale adsorbante şi de schimb ionic, concretizate în 27 lucrări ştiinţifice cotate ISI (publicate după susţinerea tezei de doctorat), dintre care la 18 sunt autor principal. Domeniul de bază în care s-a desfăşurat activitatea mea de cercetare este cel al depoluării apelor cu un conținut ridicat de metale grele prin procedee de schimb ionic, extracție lichid-lichid şi adsorbție pe materiale inovative low-cost (nanomateriale) sau deşeuri din industria alimentară. Aceste materiale au fost caracterizate prin metode specifice acestor tipuri de nanomateriale (spectroscopie FT-IR, microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie EDX, *difracție cu raze X, suprafețe BET, porozitatea porilor,* ***porozimetrie cu mercur***). Prin modificările pe care le-am aplicat unor metode de sinteză consacrate (metoda coprecipitării, metoda descompunerii termice a precursorilor, metoda solvotermală) pentru materialele adsorbante am deschis noi perspective în sinteza nanopulberilor oxidice, în particular a feritelor spinelice (Fe_3O_4) şi a materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari (LDHs). Deasemenea în studiile mele de cercetare am folosit schimbători de ioni de tipul MN 200, MN 400, MN 500, C 100H, MNPC 150, etc. Activităţile de cercetare s-au concentrat şi asupra posibilităţii utilizării acestor materiale în aplicaţii de mediu, cum ar fi îndepărtarea metalelor grele din ape prin adsorbţie sau schimb ionic. Fezabilitatea şi originalitatea soluţiilor propuse au fost validate de comunitatea ştiinţifică internaţională, prin acceptarea publicării rezultatelor obţinute în reviste cotate ISI din acest domeniu.

Teza este structurată în trei părţi: partea I în care sunt prezentate principalele realizări profesionale, ştiinţifice şi academice obţinute după acordarea titlului de doctor cu detalierea rezultatelor ştiinţifice reprezentative, partea a II-a care prezintă planul de evoluţie şi dezvoltare a carierei profesionale, ştiinţifice şi academice, obiectivele propuse şi direcţiile de cercetare viitoare, iar partea a III-a cuprinde referinţele bibliografice.

În prima parte a tezei de abilitare sunt prezentate principalele realizări profesionale, ştiinţifice şi academice obţinute după acordarea titlului de doctor, precum şi o selecţie a rezultatelor ştiinţifice reprezentative pentru activitatea mea în domeniul dezvoltării de noi schimbători de ioni, extractanți şi adsorbanți care să ducă la eficiențe ridicate de epurare a apelor poluate cu metale grele.

Toţi schimbătorii de ioni au fost testaţi în procesul de reţinere a Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} din ape sintetice, stabilindu-se influenţa unor parametrii (concentraţia ionului de Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} în soluţia iniţială, timpul de contact dintre schimbătorii de ioni şi apele poluate cu metale grele, pH-ul mediului) asupra procesului de adsorbţie respectiv schimb ionic.

Extracţia cu solvenţi este o metodă foarte eficientă folosită pentru recuperarea ionilor metalici din soluţii apoase. Această tehnică este în mare măsură utilizată pentru extracția metalelor grele din apele acide. Principiul extracţiei cu solvent este următorul: când apa poluată și extractantul organic sunt contactate și amestecate, ionii metalici sunt distribuiţi între cele două

faze. După separarea fazelor, metalul este reextras din faza organică într-o fază apoasă cu o concentrație mai mare. Avantajul acestei metode este eficiența de îndepărtare ridicată de ioni metalici, atingerea unui randament de îndepărtare de mai mult de 99%. Echilibrul este stabilit într-un timp foarte scurt.

Extracția de metale grele (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}) din soluții apoase a fost realizată cu ajutorul unor solvenți corespunzători din punct de vedere al eficienţei și viabili din punct de vedere economic. După studii preliminare și indicațiile din literatură, au fost aleşi următorii extractanți pentru realizarea experimentelor: di (2-etilhexil) acid fosforic (DEHPA) cu tri-n-octylphosphine oxide (TOPO), di (2,4,4 trimetylpentyl) fosfinic (Cyanex 272) şi TBP (tributylphasphate).

Nanomaterialele, ramură a nanotehnologiei, reprezintă un domeniu prioritar în ultimii ani datorită potențialului larg de aplicații ale acestora de la electronică la agricultură, construcții, medicină, farmacie și nu în ultimul rând protecția mediului. Odată cu dezvoltarea tuturor domeniilor de activitate socială, știința nanomaterialelor a devenit din ce în ce mai studiată de către cercetători. Este binecunoscut faptul că reducerea dimensiunii particulelor de materiale adsorbante la scară nanometrică imprimă acestor materiale proprietăţi speciale, diferite de cele ale materialului de dimensiuni micrometrice sau milimetrice. De asemenea s-a demonstrat că proprietăţile chimice ale nanoparticulelor în general sunt puternic influenţate de compoziţia, structura şi morfologia particulelor, care sunt, la rândul lor, dependente de metodologia de obţinere.

Nanoparticulele magnetice (NP) au reprezentat obiectul a numeroase studii, atât fundamentale, cât și tehnologice. Printre multele materiale promițătoare, feritele spinelice nanostructurate ocupă un loc important. Aceste materiale pe bază de oxid de fier sunt ușor de sintetizat, relativ ieftine şi sunt stabile într-o gamă largă de condiții. O parte din aceşti compuşi prezintă toxicitate redusă pentru organismele vii. Datorită reactivității ridicate față de metalele grele, suprafața nanoparticulelor de ferită oferă o mare versatilitate pentru funcționalizare, care în multe cazuri definește aplicația finală. Una dintre proprietățile nanoparticulelor de ferite spinelice este superparamagnetismul.

Nanoparticulele de oxizi metalici extrem de dispersate pe o matrice activă mezoporoasă de tip semiconductor (LDHs) ar putea combina funcționalitățile fotocatalitice ale acestora, iar ansamblele nanoarhitecturale eterogene hibride astfel formate, cu activități catalitice deosebite, ar putea rezolva aceste situații. Rezultatele analizelor proprietăților fizico-chimice au demonstrat obținerea cu succes a materialelor nanostructurate, subliniind principalele caracteristici ale LDHs, care fac ca aplicarea acestor materiale în fotocataliză să se realizeze cu rezultate foarte bune.

Deşeurile rezultate din diferite industrii pot fi folosite cu succes pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate. În studiile mele am folosit o serie de deşeuri ce prezintă capacitate mare de îndepărtare a metalelor grele (deşeurile de soia, coceni, rumeguş, etc).

Datele cinetice ale proceselor de sorbţie realizate au fost analizate utilizând ecuaţiile modelului cinetic de pseudo-ordinul I, de pseudo-ordinul II şi difuzia intraparticulă. Au fost calculaţi şi discutaţi parametrii cinetici, cum ar fi constanta de viteză, capacitatea de adsorbţie la echilibru şi coeficienţii de corelare pentru modelele termodinamice Langmuir şi Freundlich.

În partea a II-a se prezintă planul de evoluţie şi dezvoltare a carierei profesionale, ştiinţifice şi academice, obiectivele propuse şi direcţiile de cercetare viitoare.

Teza de abilitare se încheie cu capitolul de bibliografie care conţine 233 referinţe bibliografice.

ABSTRACT

Solid and liquid wastes containing heavy metals discharged directly or indirectly into the environment cause negative effects on organisms and the environment. Their degree of danger is determined by the fact that heavy metals are not biodegradable, and through the food chain can accumulate in organisms. The main heavy metals found in wastewater are cadmium, chromium, lead, nickel, zinc, copper, mercury, manganese, iron and arsen.

In the habilitation thesis entitled "Wastewater depollution with a high content of heavy metals" are presented the most important scientific results obtained in the research activity carried out after the pleading of the doctoral thesis (2010). The paper contains the results obtained in the field of synthesis, characterization and applications of various adsorbent and ion exchange materials, materialized in 27 scientific papers listed ISI (published after pleading the doctoral thesis), in 18 of them being lead author. The basic field in which my research activity took place is that of water depollution with a high content of heavy metals through ion exchange processes, liquid-liquid extraction and adsorption on innovative low-cost materials (nanomaterial) or waste from the food industry. These materials were characterized by methods specific to these types of nanomaterial (FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), EDX spectroscopy, X-ray diffraction, BET surfaces, pore porosity, mercury porosimetry). Through the modifications we applied to well-known synthesis methods (co-precipitation method, precursor thermal decomposition method, solvothermal method) for adsorbent materials, we opened new perspectives in the synthesis of oxide Nano powders, in particular spinel ferrites (Fe_3O_4) and double lamellar hydroxides (LDHs). Also in my research studies I used ion exchangers such as MN 200, MN 400, MN 500, C 100H, MNPC 150, etc. Research activities have also focused on the possibility of using these materials in environmental applications, such as the removal of heavy metals from water by adsorption or ion exchange. The feasibility and originality of the proposed solutions were validated by the international scientific community, by accepting the publication of the results obtained in ISI listed journals in this field.

The thesis is structured in three parts: part I which presents the main professional, scientific and academic achievements obtained after awarding the doctorate detailing the representative scientific results, part II which presents the plan for the evolution and development of professional, scientific and academic objectives, proposed objectives and future research directions, and Part III contains bibliographic references.

The first part of the habilitation thesis presents the main professional, scientific and academic achievements obtained after the award of the doctorate, as well as a selection of scientific results representative of my work in the field of developing new ion exchangers, extractors and adsorbents leading to high efficiencies for the treatment of water polluted with heavy metals.

All ion exchangers were tested in the process of retaining Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} from synthetic waters, establishing the influence of some parameters (ion concentration of Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} in the initial solution, contact time between ion exchangers and polluted waters with heavy metals, the pH of the medium) on the adsorption process and ion exchange.

Solvent extraction is a very efficient method used to recover metal ions from aqueous solutions. This technique is widely used for the extraction of heavy metals from acid waters. The principle of solvent extraction is as follows: when the polluted water and the organic extractant are contacted and mixed, the metal ions are distributed between the two phases. After phase separation, the metal is re-extracted from the organic phase into an aqueous phase with a higher concentration.

The advantage of this method is the high removal efficiency of metal ions, achieving a removal efficiency of more than 99%. The balance is established in a very short time.

There are a number of solvents used to remove heavy metals from wastewater (alcohols, glycols, polyphenols, hydroxamic acids, phosphoric acid esters, etc.). The experiments performed in this paper showed that the extraction is inexpensive if the wastewater has low pH values and if the extractants are re-circulated in the process.

The aim of this paper is to study the extraction of heavy metal ions (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}) from aqueous acid solutions using TBP (tributylphasphate) in kerosene, TOPO (tri-n-octylphosphine oxide) in heptane, CYANEX 272 (di 2, 4,4 trimethylpentyl phosphinic acid), DEHPA (di 2 ethylhexyl phosphoric acid).

Nanomaterial, a branch of nanotechnology, is a priority in recent years due to the wide potential of their applications from electronics to agriculture, construction, medicine, pharmacy and last but not least environmental protection. With the development of all fields of social activity, the science of nanomaterial has become increasingly studied by researchers. It is well known that the particle size reduction of Nano scale adsorbent materials imparts to these materials special properties, different from those of the material of micrometric or millimetre dimensions. It has also been shown that the chemical properties of nanoparticles in general are strongly influenced by the composition, structure and morphology of the particles, which are in turn dependent on the method of production.

Magnetic nanoparticles (NPs) have been the subject of numerous studies, both fundamental and technological. Among the many promising materials, nanostructured spinel ferrites occupy an important place. These iron oxide-based materials are easy to synthesize, relatively inexpensive, and are stable in a wide range of conditions. Some of these compounds have low toxicity to living organisms. Due to the high reactivity to heavy metals, the surface of ferrite nanoparticles offers great versatility for functionalization, which in many cases defines the final application. One of the properties of spinel ferrite nanoparticles is super-paramagnetism.

Waste from various industries can be used successfully to remove heavy metals from wastewater. In my studies I used a series of wastes that have a high capacity for removing heavy metals (soybean waste, cob, sawdust, etc.).

The kinetic data of the sorption processes performed were analysed using the equations of the pseudo-order I, pseudo-order II kinetic model and inter-particle diffusion. Kinetic parameters such as velocity constant, adsorption capacity at equilibrium and correlation coefficients for the Langmuir and Freundlich thermodynamic models were calculated and discussed.

Part II presents the plan for the evolution and development of the professional, scientific and academic career, the proposed objectives and the directions of future research.

The habilitation thesis ends with the bibliography chapter which contains 233 references.