



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ A FACULTĂȚII DE CHIMIE APLICATĂ ȘI
ȘTIINȚA MATERIALELOR



REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

Materiale adsorbante pe bază de chitosan pentru eliminarea ionilor
metalelor grele din apele uzate

Chitosan-based adsorbent materials for heavy metals removal from
wastewater

Autor: Ing. Busuioc Teodor Laurențiu

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr. Ing. Danut-Ionel VAIREANU	de la	Universitatea Politehnica din București
Coordonator științific	Prof. Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent științific	Prof. Dr. Rodica Mariana ION	de la	Universitatea Valahia din Targoviste
Referent științific	Prof. Dr. Ing. Ioan MAMALIGA	de la	Universitatea Gheorghe Asachi din Iasi
Referent științific	Prof. Dr. Claudia Maria SIMONESCU	de la	Universitatea Politehnica din București

București 2020

CUPRINS

CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ

INTRODUCERE	7
Obiectivele principale ale lucrării.....	10
Originalitatea și contribuția inovativă a tezei	12
Estimarea îmbunătățirii calității vieții, raportată la performanța actuală a produselor, tehnologiilor și/sau serviciilor.....	14
Capitolul 1. POLUAREA APELOR CU IONI AI METALELOR GRELE	17
1.1. Introducere	17
1.2. Surse de ioni ai metalelor grele.....	18
1.3. Efecte ale ionilor metalelor grele asupra mediului.....	19
Capitolul 2 METODE DE ELIMINARE A IONILOR METALELOR GRELE DIN APELE UZATE	21
2.1. Metode tradiționale.....	23
2.2. Metode neconvenționale.....	24
Biosorbția.....	25
Capitolul 3. ELIMINAREA IONILOR METALELOR GRELE FOLOSIND MATERIALE PE BAZĂ DE CHITOSAN	29
3.1. Chitosanul.....	29
3.1.1. Gradul de acetilare al chitosanului.....	32
3.1.2. Modificările chitosanului.....	36
3.1.3. Studii de caz privind eliminarea ionilor metalelor grele din apele uzate folosind materiale pe bază de chitosan.....	39
Concluzii	43

PARTEA EXPERIMENTALĂ

INTRODUCERE	46
Capitolul 4. MODIFICAREA FIZICĂ ȘI CHIMICĂ A CHITOSANULUI	48
4.1. Modificarea fizică a chitosanului.....	48
4.1.1. Aparatura folosită și modul de lucru.....	49
4.1.2. Caracterizarea particulelor de chitosan preparate	52
Concluzii.....	54
4.2. Modificarea chimică a chitosanului.....	55
4.2.1. Modul de lucru.....	56

4.2.2. Caracterizarea copolimerilor chitosan-glutaraldehydă (GLA).....	58
Concluzii.....	70
4.3. Composite ale chitosanului cu hidroxiapatită	70
4.3.1. Caracterizarea compozitelor chitosanului cu hidroxiapatita (CHIT-HAP).....	72
Concluzii.....	76
CAPITOLUL 5. PROCESE DE REȚINERE A IONILOR METALICI DIN SOLUȚII SINTETICE FOLOSIND CHITOSANUL ȘI DERIVAȚII AI ACESTUIA	78
Izoterme de adsorbție.....	79
Studii cinetice.....	80
5.1. Eliminarea ionilor metalelor grele folosind particule de chitosan.....	81
Concluzii.....	89
5.2. Eliminarea ionilor metalelor grele folosind particule de chitosan-GLA.....	90
5.2.1. Eliminarea ionilor de Cu(II) prin reținere pe chitosan-GLA.....	90
Concluzii.....	106
5.2.2. Eliminarea ionilor de Zn(II) prin reținere pe chitosan-GLA	90
Concluzii.....	106
5.2.3. Eliminarea ionilor de Pb(II), Ni(II), Zn(II) și Cu(II) din soluții cuaternare prin reținere pe chitosan-GLA.....	106
Concluzii.....	119
5.3. Eliminarea ionilor metalelor grele prin reținere pe composite ale chitosanului cu hidroxiapatita de sinteză.....	120
5.3.1. Reținerea ionilor de Pb(II) pe composite ale chitosanului cu hidroxiapatita de sinteză	120
Concluzii.....	129
5.3.2. Reținerea ionilor de Pb(II), Ni(II), Zn(II) și Cu(II) din soluții cuaternare pe composite ale chitosanului cu hidroxiapatita de sinteză.....	130
Concluzii.....	144
5.3.3. Studii comparative privind eliminarea ionilor metalici prin adsorbție pe hidroxiapatita de sinteză utilizată la prepararea compozitelor CHIT-HAP.....	145
5.3.4. Eliminarea ionilor metalelor grele din ape uzate reale prin adsorbție pe composite ale chitosanului cu hidroxiapatita de sinteză.....	148
CONCLUZII.....	153
BIBLIOGRAFIE	158
LISTĂ DE LUCRĂRI	169

CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ

Chitosanul este un polimer cationic pseudonatural cu numeroase aplicații determinate de proprietățile sale care depind de valoarea medie a gradului de acetilare (GA), de distribuția grupărilor acetil de-a lungul lanțului polimeric, dar și de masa moleculară.

Capacitatea mare de complexare a chitosanului este determinată de prezența grupărilor amino $-NH_2$ care pot interacționa cu ionii metalici. Aceasta capacitate de complexare a chitosanului poate fi exploatată în procesele de îndepărtare și recuperare a ionilor metalici din apele uzate și alte medii contaminate. Chelarea depinde de starea fizică în care se găsește chitosanul (sub formă de pulbere, gel, fulgi, fibre, filme). O capacitate mare de chelare a ionilor metalici s-a obținut pentru un grad mare de dezacetilare al chitinei. Ca urmare chelarea este legată de conținutul de grupări amino de pe lanțul polimeric, dar și de gradul de polimerizare al oligo-chitosanului.

În procesele de îndepărtare a poluanților din mediile contaminate este importantă atât îndepărtarea eficientă a acestora, dar și recuperarea ușoară a adsorbantului din mediul epurat. Deoarece chitosanul se dizolvă în medii acide (medii caracteristice apelor uzate industriale) este necesară modificarea acestuia. Modificarea chitosanului poate fi atât fizică, cât și chimică.

Modificarea fizică a chitosanului presupune transformarea fulgilor de chitosan în particule sferice. Aceasta este esențială pentru îmbunătățirea capacității de adsorbție a acestora. Există studii numeroase cu privire la prepararea gelurilor de chitosan. Fabricarea gelurilor de chitosan permite extinderea rețelei polimerice îmbunătățind accesul la centrul de sorbție interni și îmbunătățind mecanismul de difuzie (Miretzky și Cirelli, 2009).

Cu toate că microparticulele de chitosan au performanță mărită, există numeroase dificultăți în transferul proceselor în care acestea sunt implicate la nivel industrial datorită, probabil, faptului că acestea sunt fragile din punct de vedere mecanic și au o stabilitate redusă în medii acide (Miretzky și Cirelli, 2009).

Modificarea chimică a chitosanului este de interes deoarece are ca scop obținerea de materiale cu proprietăți noi sau cu proprietăți mult îmbunătățite față de cele ale chitosanului din care au provenit (Miretzky și Cirelli, 2009) cu aplicații și utilizări specifice în diverse domenii cum ar fi de exemplu în industria medicamentelor, medicină și domenii biotehnologice.

Pentru creșterea capacității de adsorbție a chitosanului s-au obținut numeroși derivați ai chitosanului prin grefarea de noi grupări funcționale pe scheletul chitosanului. Noi grupări funcționale sunt încorporate pentru a crește densitatea de centrul de sorbție, pentru a modifica domeniul de pH în care poate avea loc sorbția ionilor metalici din mediile contaminate și pentru a modifica centrul de sorbție în scopul creșterii capacității și selectivității de sorbție a metalelor dorite a fi eliminate (Miretzky și Cirelli, 2009).

Modificarea chimică a chitosanului conduce la obținerea de derivați cu capacități de sorbție, de cele mai multe ori mai reduse față de cele ale chitosanului, dar cu rezistență mult mai mare la medii acide și rezistență mecanică mult îmbunătățită.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Partea de cercetare a tezei de doctorat urmărește dezvoltarea unor materiale (la scară nano- și macro) cu selectivitate mare pentru depoluarea/reținerea ionilor metalelor grele din efluenți industriali, prin reacții de sinteză în fază solidă și precipitarea din soluții apoase. Producții vor fi atât sub formă de pulbere, granule/microsfere (chitosan), cât și compuși cu structură complexă, compozite ale chitosanului, chitosan reticulat cu glutaraldehidă. Se va urmări creșterea selectivității, capacității de sorbție, durabilității și stabilității în medii acide – caracteristice apelor uzate.

Materialele obținute au fost cercetate în procesul de depoluare/reținere a ionilor metalelor grele (Pb(II), Cu(II), Ni(II) și Zn(II)) din soluții sintetice și efluenți industriali în scopul identificării materialului cu selectivitate și capacitate de sorbție mare.

Au fost realizate teste în regim static stabilindu-se influența unor factori (timp de contact, pH-ul, dimensiunea particulelor materialului adsorbant, concentrația ionului metalic în soluția/apa reziduală inițială, prezența unor ioni metalici competitori) asupra procesului de adsorbție. S-au realizat studii cinetice pentru stabilirea mecanismelor implicate în procesul de sorbție pentru elaborarea unei tehnologii cu aplicabilitate industrială.

Sursele de ioni ai metalelor grele din natură sunt numeroase, cele mai importante provin din activitățile industriale și cele menajere. Cu toate că cele mai numeroase deșeuri evacuate în natură sunt în stare solidă, sub influența agenților atmosferici și a microorganismelor, ionii metalelor grele ajung în apele de suprafață. Efluenții industriali și deșeurile menajere conțin un număr mare de ioni ai metalelor grele.

Cercetările constau în obținerea unor particule de chitosan și derivați ai acestuia cu selectivitate și capacitate de adsorbție semnificativ îmbunătățite pentru îndepărtarea ionilor metalelor grele (Pb(II), Cu(II), Zn(II) și Ni(II)) din soluții sintetice apoase și ape uzate, prin diverse metode de sinteză clasice cum ar fi precipitarea chimică și precipitarea prin încălzire în câmp de microunde.

Procese selectate pentru reținerea ionilor metalelor grele includ inertizarea prin adsorbție pe particule de biomateriale cum ar fi chitosanul modificat fizic, chitosanul modificat chimic cu glutaraldehidă (GLA), compozite ale chitosanului cu hidroxiapatita de sinteză. Aceste metode prezintă atât eficiență și selectivitate mare, cât și costuri reduse.

Un dezavantaj al procesului de adsorbție este acela că uneori adsorbantii nu pot fi regenerați prin procese de desorbție sau nu pot fi utilizați în alte scopuri după ce au fost încărcăți cu ioni ai metalelor grele, fiind șlamuri care pot fi încadrate în categoria deșeurilor toxice. În lucrare se propun soluții pentru eliminarea acestui dezavantaj. În cazul utilizării chitosanului și derivaților acestuia regenerarea materialului adsorbant se poate realiza prin desorbție.

S-au folosit mijloace tehnice moderne pentru caracterizarea materialelor (difracție de raze X, spectroscopie FTIR, analiza termică (TG/DTA/DSC), microscopie electronică de scanare (SEM) și transmisie (TEM), precum și surse de informare pentru interpretarea corectă a rezultatelor obținute.

În decursul cercetărilor s-a avut în vedere diseminarea rezultatelor prin participarea la conferințe și simpozioane în țară și în străinătate, precum și prin publicarea contribuțiilor importante în reviste cotate ISI naționale și internaționale.

Relevanța părții experimentale ale lucrării constă în:

- contribuții științifice, tehnice și aplicative în dezvoltarea materialelor cu caracteristici controlate, utilizate în decontaminarea mediului;
- complexitatea științifică și tehnică, gradul de noutate demonstrate prin publicarea rezultatelor;

- încadrarea în ariile tematice și programele prioritare europene reprezentative: mediu, sănătate, nanoștiințe, nanotehnologii;
- originalitatea metodelor elaborate prin corelarea rezultatelor cercetărilor științifice de ultimă oră cu rezultatele experimentelor;
- demonstrarea aplicabilității în practică a tehnologiilor propuse.

Experimentele prezentate în teza de doctorat s-au realizat în cadrul proiectului de cercetare PARTENERIATE 92/2014 „Materiale și procese inovative pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate” în care am participat în calitate de cercetător doctorand.

MODIFICAREA FIZICĂ ȘI CHIMICĂ A CHITOSANULUI

Modificarea fizică a chitosanului

Modificarea fizică a chitosanului s-a realizat în scopul transformării fulgilor de chitosan sub care se găsește comercial în particule sferice cu suprafață specifică mai mare.

Pentru a se realiza acest proces – obținerea particulelor sferice de chitosan, s-au folosit fulgi de chitosan cu vâscozitate mare, achiziționat de la Sigma Aldrich Chimie GmbH. Obținerea particulelor de chitosan s-a realizat prin utilizarea metodei precipitării în mediu bazic pe un agitator Heidolph MR Hei-Standard la 250 rpm.

Fulgii de chitosan au fost dizolvați în soluție de acid acetic, iar gelul format a fost menținut 24 ore la temperatura camerei pentru eliminarea bulelor de aer. Gelul de chitosan format a fost adăugat într-o soluție de NaOH 0,5M prin picurare cu ajutorul unei seringi de 5 mL (Simonescu și colab., 2014a). Pentru finalizarea procesului de precipitare a chitosanului în soluția de NaOH particulele formate au fost agitate la temperatura camerei pentru o perioadă de 24 de ore (figura 10).



Figura nr. 1. Procedul de obținere a particulelor de chitosan folosind procesul de modificare fizică

După finalizarea procesului de precipitare, particulele formate au fost spălate cu apă distilată (figura 1) și uscate la temperatura camerei pe o sticlă de ceas (figura 2).

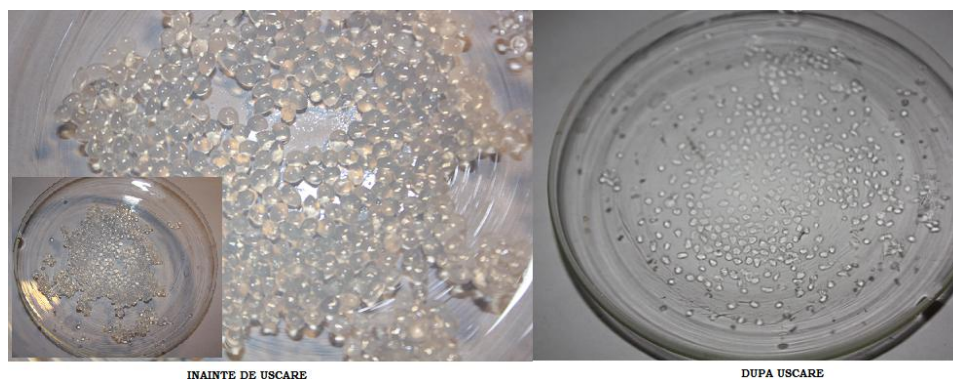


Figura nr. 2. Particule de chitosan înainte și după uscare (Simonescu și colab., 2014a)

Ceea ce se observă în figura 2 este faptul că prin uscarea la temperatura camerei particulele de chitosan s-au micșorat și și-au modificat forma (nu și-au mai păstrat forma sferică). În plus, o parte dintre acestea s-au lipit de sticla de ceas. Pentru a elimina acest inconvenient, particulele de chitosan au fost spălate cu apă distilată și menținute în contact cu o soluție de alcool etilic timp de 24 de ore sub agitare la temperatura mediului ambiant.

După uscare s-a constatat că particulele de chitosan nu și-au mai modificat forma și nici nu s-au lipit de sticla de ceas (figura 3).



Figura nr. 3. Particule de chitosan înainte și după uscare după contactul cu o soluție de alcool etilic timp de 24 de ore (Simonescu și colab., 2014a)

Acest al doilea set de particule de chitosan au fost utilizate în procesul de remediere a unor soluții apoase și efluenți industriali cu conținut de ioni ai metalelor grele.

Din particulele de chitosan care au fost menținute în soluția de alcool etilic, o parte au fost uscate în aer la temperatura camerei (fiind notate cu CHIT-1), iar o parte au fost uscate în etuvă la 60 °C până la masă constantă, acestea fiind notate cu CHIT-2. Nu s-a ales o temperatură de uscare mai mare pentru a se evita descompunerea termică a acestuia. O a treia serie de particule s-a uscat în etuvă la 40 °C fiind notată cu CHIT-3 (figura 13).

Particulele obținute au fost uscate în diferite moduri pentru a se stabili influența modului de uscare asupra proprietăților fizice ale acestora, în special asupra suprafeței specifice.

4.1.2. Caracterizarea particulelor de chitosan preparate

Folosind spectroscopia FTIR s-au înregistrat spectrele FTIR ale particulelor de chitosan preparate. Pentru proba CHIT-3 preparată spectrul obținut este prezentat în figura 14.

Din analiza spectrului FTIR al particulelor de chitosan preparate se observă prezența unei benzi de intensitate mare în domeniul de lungimi de undă $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ caracteristică grupărilor --OH și a unei benzi în jurul valorii 1650 cm^{-1} caracteristică grupărilor --NH_2 .

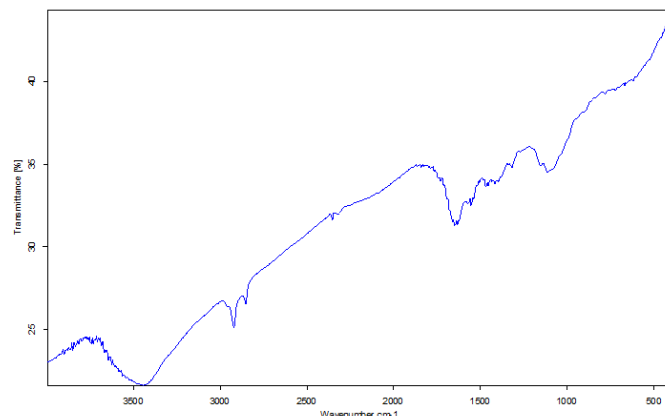


Figura nr. 14. Spectrul FTIR al particulelor de chitosan

Pentru determinarea formei, morfologiei și dimensiunii particulelor obținute s-a folosit microscopia electronică de baleiaj (scanare) (SEM).

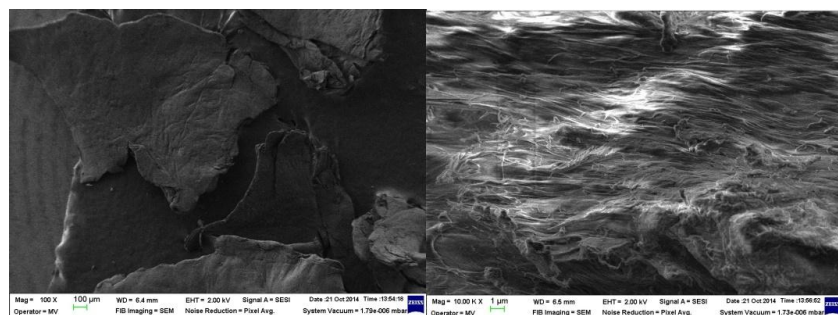


Figura nr. 15. Imagini SEM (la diverse mărituri) ale fulgilor de chitosan utilizați ca materie primă (CHIT-0)

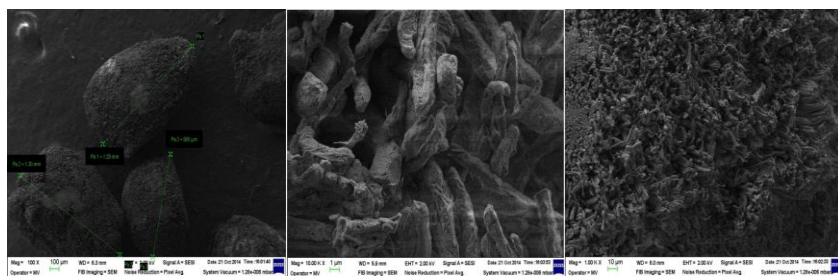


Figura nr. 16. Imagini SEM (la diverse mărituri) ale particulelor de chitosan (CHIT-1)

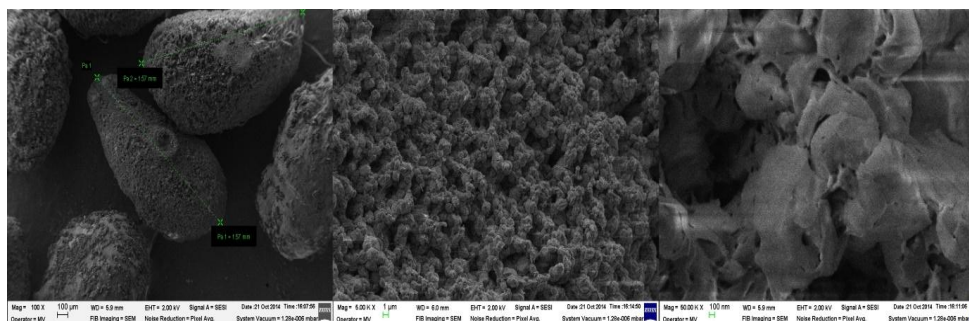


Figura nr. 17. Imagini SEM (la diverse mărituri) ale particulelor de chitosan (CHIT-2)

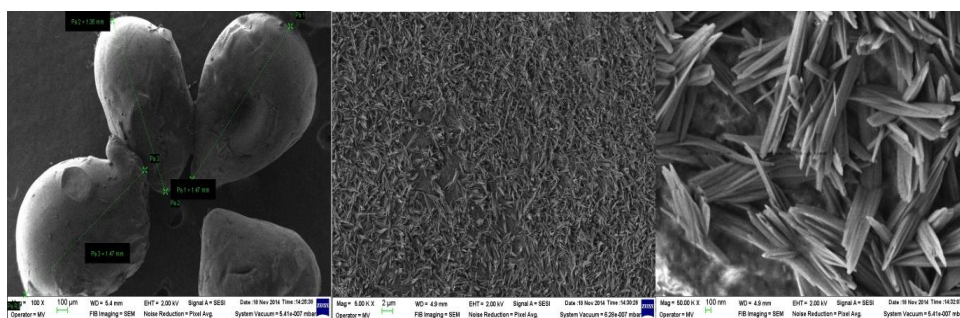


Figura nr. 18. Imagini SEM (la diverse mărituri) ale particulelor de chitosan (CHIT-3)

Din figura 15 în care se prezintă imagini SEM ale fulgilor de chitosan utilizați ca materie primă se observă că aceștia prezintă o structură fibroasă cu diverse porozități.

În cazul particulelor de chitosan preparate prin modificarea fizică se constată că sunt de origine semisferică (unele dintre acestea se prezintă sub forma unor picături înghețate). Se observă că diametrul mediu al particulelor de chitosan preparate este cuprins între 900 μm și 2 mm. Această valoare a diametrului mediu permite includerea particulelor de chitosan obținute prin metoda precipitării în mediu bazic în categoria macroparticulelor.

Din analiza morfologică a suprafeței materialului se observă că acesta prezintă mai multe tipuri de aglomerări de material. Suprafața prezintă zone netede (un strat polimeric) care determină un aspect de curgere reologică.

Probele de chitosan au fost supuse analizei BET pentru determinarea suprafeței specifice. Fulgii de chitosan (CHIT-0) au o valoare a suprafeței specifice de 0,3 m^2/g ; CHIT-1 0,6 m^2/g ; CHIT-2 0,8 m^2/g și CHIT-3 1,1 m^2/g). Aceste valori relevă faptul că modificarea fizică a chitosanului a determinat o creștere a suprafeței specifice. Ca urmare, în experimentele de adsorbție a ionilor metalici din soluții sintetice s-au utilizat macroparticule de chitosan uscate în etuvă la 40°C (proba CHIT-3).

Concluzii

Din studiile experimentale realizate se poate concluziona că modificarea fizică a chitosanului (obținerea de macroparticule din fulgi) a condus la obținerea de materiale cu caracteristici fizice și morfologice, structurale diferite față de cele ale materialului de la care s-a plecat (chitosanul sub formă de fulgi).

Modificarea chimică a chitosanului

Modificarea chimică a chitosanului se realizează în scopul obținerii de derivați ai chitosanului cu proprietăți mult îmbunătățite față de cele ale chitosanului simplu. Printre proprietățile care prezintă modificări se pot menționa atât capacitatea de adsorbție, cât și rezistența mecanică și solubilitatea în mediul acid.

Prin acest tip de modificare nu se modifică fundamental scheletul chitosanului, dar se vor obține materiale cu proprietăți noi sau cu proprietăți mult îmbunătățite față de cele ale chitosanului din care au provenit (Miretzky și Cirelli, 2009).

Modificarea chimică a chitosanului are două obiective: de a îmbunătăți proprietățile de adsorbție a poluanților; de a modifica solubilitatea chitosanului în mediu acid (Miretzky și Cirelli, 2009).

În acest sens s-a realizat prepararea de particule de chitosan reticulat cu glutaraldehydă. Pentru a stabili influența cantității de agent de reticulare asupra capacității de adsorbție și asupra solubilității s-au preparat particule de chitosan-glutaraldehydă (GLA) folosind soluție de GLA de diferite concentrații.

Obținerea particulelor de chitosan-GLA s-a realizat prin metoda de precipitare în soluție de NaOH 0,5M cu ajutorul unui agitator Heidolph MR Hei-Standard la 250 rpm.

S-a preparat o soluție de chitosan prin dizolvarea a 3,5 g de chitosan în 250 mL soluție de CH_3COOH 5% pentru obținerea de particule de chitosan GLA prin procese de modificare chimică. Soluția vâscoasă de chitosan s-a lăsat peste noapte, înainte de a se adăuga în picătură folosind o seringă de 5 mL în 500 mL de soluție de NaOH 0,5M. Soluția de NaOH se află sub agitare continuă având rolul de a neutraliza acidul acetic din gelul de chitosan și de a coagula gelul de chitosan sub formă de particule uniforme.

După 24h, particulele se separă de faza lichidă și se spală bine cu apă distilată până la eliminarea agentului de coagulare (NaOH). După spălare particulele de chitosan obținute au fost introduse și menținute sub agitare timp de 24 de ore în soluții de glutaraldehydă de diverse concentrații în scopul reticulării chitosanului cu GLA. Particulele de chitosan-GLA obținute au fost apoi menținute 24 ore într-o soluție apoasă de alcool etilic sub agitare continuă pentru ca acestea să-și păstreze forma și să prezinte rezistență mecanică.

S-au folosit soluții de GLA de concentrație 0,5%; 1%, 2%, 4% și 6% în scopul determinării influenței concentrației agentului de reticulare asupra capacității de adsorbție a materialului sintetizat. O diferență vizibilă la aceste particule sintetizate este intensificarea culorii cu creșterea concentrației de GLA utilizată.

S-a constatat că după uscare particulele de chitosan-GLA și-au păstrat forma sferică, dar și-au intensificat culoarea de la portocaliu până la maro-negru. În figura 19 sunt prezentate atât materia prima folosită (fulgii de chitosan – figura 19a), cât și particulele de chitosan-GLA obținute în funcție de concentrația GLA folosită (figura 19b-d)

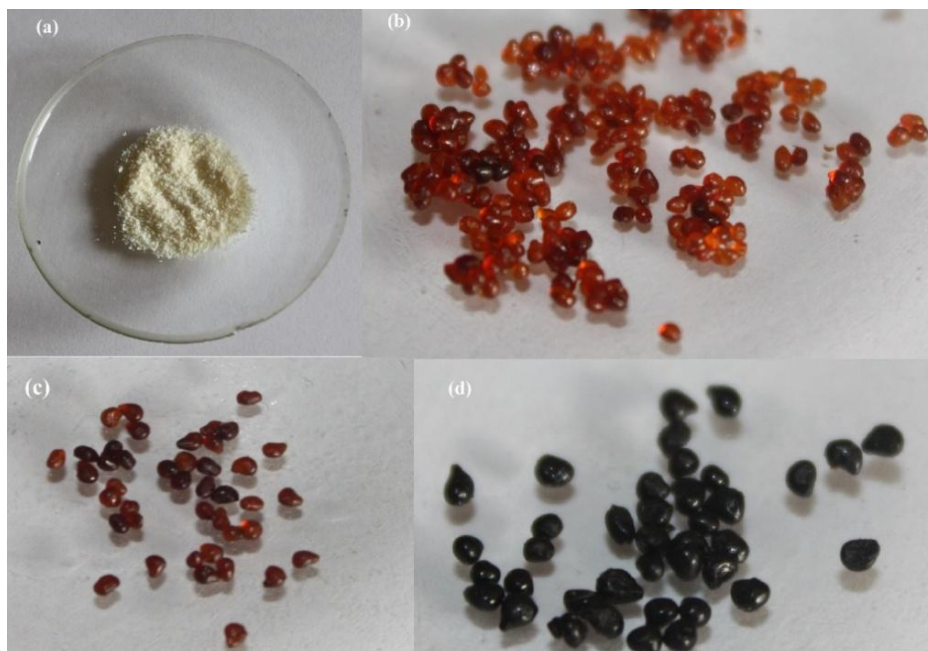


Figura nr. 19. Fulgi de chitosan (a) și particule de chitosan-GLA (0,5%) (b), particule de chitosan-GLA (2%) (c), particule de chitosan-GLA (6%) (d)

Modificarea chimică a chitosanului se realizează în scopul creșterii stabilității acestuia în medii acide, în care se dizolvă. Acest aspect este important în situația în care se dorește utilizarea acestui material în procese de îndepărtare a ionilor metalici din ape uzate reale, ape care de obicei au un pH situat în domeniul acid. Ca urmare atât materia primă folosită, cât și derivații obținuți au fost supuși unor teste de solubilitate folosind o soluție de CH_3COOH de concentrație 2%, apă distilată și soluție de hidroxid de sodiu 5%. Rezultatele privind solubilitatea în diverse medii a fulgilor de chitosan și a copolimerilor sintetizați sunt ilustrate în tabelul de mai jos.

Agent de solubilizare	Fulgi de chitosan	Chitosan-GLA 0,5%	Chitosan-GLA 2%	Chitosan-GLA 4%	Chitosan-GLA 6%
CH_3COOH 2%	+	—	—	—	—
Apă distilată	—	—	—	—	—
NaOH 5%	—	—	—	—	—

Tabel nr. 4. Teste de solubilitate ale chitosanului și chitosan-GLA

Testele de solubilitate au demonstrat că prin modificarea chimică a chitosanului cu GLA s-au obținut derivați ai chitosanului cu solubilitate redusă în mediu acid. Acesta reprezintă un avantaj în utilizarea particulelor de chitosan-GLA în procesul de eliminare a ionilor metalelor grele din efluenți apoși și fluxuri de ape uzate care de cele mai multe ori au un pH acid.

Pentru determinarea formei, morfologiei și dimensiunii particulelor obținute s-a folosit microscopia electronică de baleiaj (scanare) (SEM). Imaginile SEM obținute și prelucrarea acestora este prezentată în continuare.

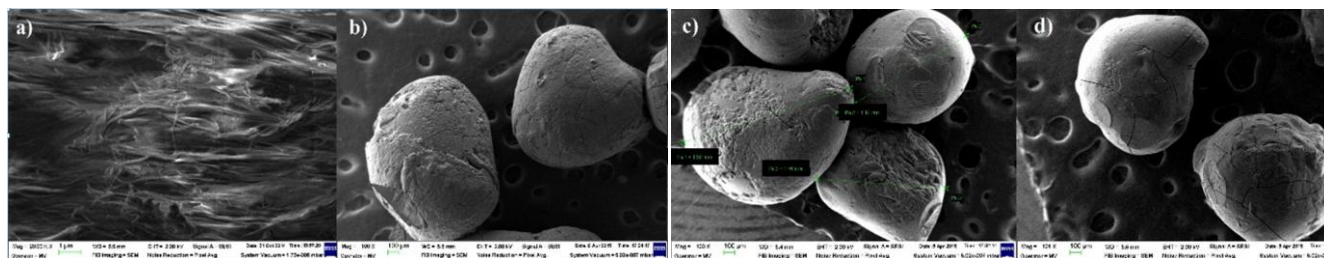


Figura nr. 26. Imagini SEM ale fulgilor de chitosan (a), Chit-GLA 0.5% particule (b), Chit-GLA 2% particule (c), Chit-GLA 6% particule (d)

Imaginea SEM prezentată în figura nr. 26a arată că, chitosanul folosit ca materie primă are o formă neregulată de fulgi. Particulele rezultate prin modificarea chimică a chitosanului au formă hemisferică ca picăturile înghețate, ușor întinse cu un diametru mediu între 1,6 și 1,2 mm (figura 26b-d). Morfologia suprafeței acestor materiale este diferită. Așa cum se constată din figura 27a, fulgii de chitosan au o rețea relativ obișnuită numită "model de cărămidă fibră".

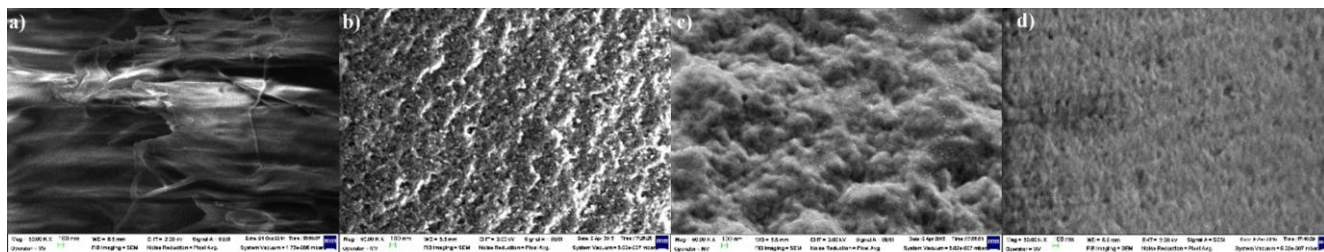


Figura nr. 27. Imagini SEM cu fulgii de chitosan (a), Chit-GLA 0.5% particule (b), Chit-GLA 2% particule (c), Chit-GLA 6% particule (d) de mărimi diferite.

Reticularea cu GLA se realizează cu modificări ale structurii suprafeței particulelor. S-au obținut particule cu structură fibrilară, iar diametrul mediu al porilor este de 100 nm. Dimensiunile particulelor le încadrează în categoria macroparticulelor.

S-au înregistrat și interpretat curbele TG/DSC ale particulelor de chitosan și chitosan-GLA pentru a stabili influența reticulării cu GLA asupra stabilității termice. În figurile 28-30 sunt indicate curbele TG/DSC ale particulelor de chitosan și chitosan-GLA.

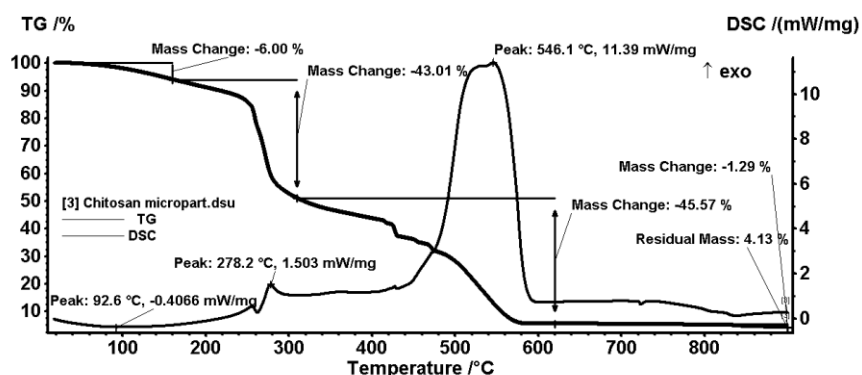


Figura nr. 28. Curbele TG/DSC ale particulelor de chitosan (Simonescu și colab., 2014a)

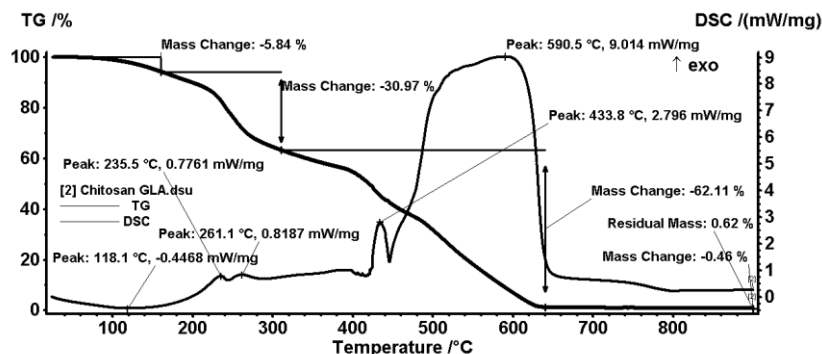


Figura nr. 29. Curbele TG/DSC ale particulelor de chitosan-GLA (Simonescu și colab., 2014a)

Din analiza curbelor TC/DSC înregistrate pentru particulele de chitosan-GLA se constată că acestea prezintă o alură asemănătoare cu cea a chitosanului simplu, cu câteva diferențe. Prima etapă de pierdere de masă decurge lent până la 160 °C. Apoi, se constată o pierdere mai rapidă până la 200 °C. Acest mod de comportare indică faptul că o cantitate mai mică de agent de reticulare a fost reținută în rețeaua copolimerului chitosan-GLA. Pentru eliminarea acestuia este necesară o energie de intensitate mai mare (agentul de reticulare este reținut prin interacțiuni mai puternice sau este încapsulat). Această etapă este însoțită de un efect endoterm slab, reprezentat de un peak aplatizat pe curba DSC (Simonescu și colab., 2014a).

Prima etapă de degradare oxidativă decurge la o temperatură mai mică decât în cazul chitosanului nemodificat, reacția începând la 200 °C. Această etapă de degradare este însoțită de două efecte exoterme de intensitate mică pe curba DSC. Faptul că pot fi identificate două efecte conduce la concluzia că etapa de descompunere poate decurge prin cel puțin două reacții separate. Se constată că reacția de combustie are loc cu o degajare puternică de căldură, peakul intens și larg ce însoțește procesul pe curba DSC având maximum la 590 °C (Simonescu și colab., 2014a).

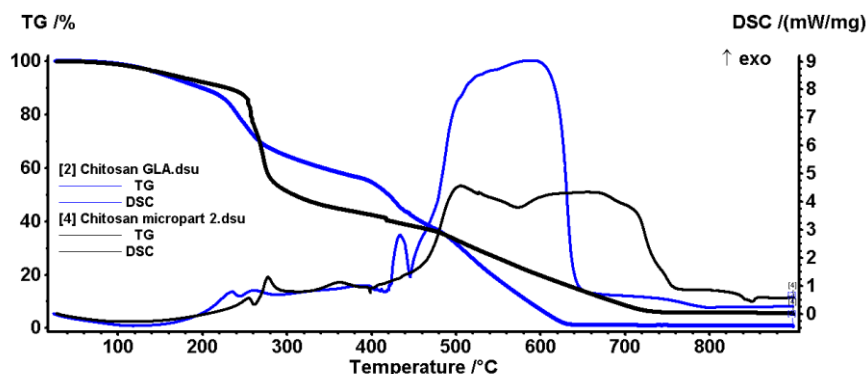


Figura nr. 30. Suprapunerea curbelor TG/DSC ale particulelor de chitosan și chitosan reticulat cu GLA

Din comparația curbelor TG/DSC ale macroparticulelor de chitosan-GLA cu cele ale particulelor de chitosan simplu se constată un comportament asemănător până la aproximativ 160

°C (5,15% pierdere de masă particule CHIT vs 5,84% chitosan-GLA). În cazul chitosanului nemodificat chimic a doua etapă de descompunere termică de la 160-310 °C decurge cu o pierdere de masă de 45,31% (față de 30,97% chitosan-GLA). Pierderea de masă mai mică (și mai lentă) în cazul Chit-GLA relevă modificări ale structurii. Acest comportament poate fi datorat prezenței unor legături mai puternice ce trebuie rupte, sau care au nevoie de o energie mai mare pentru a fi desfăcute. Astfel se confirmă reticularea chitosanului cu GLA.

La temperaturi mai mari de 310 °C chitosanul nemodificat chimic se descompune lent, continuu, ceva mai accelerat după 500 °C. Cel mai probabil are loc o reacție de oxidare a masei carbonice rămase în urma procesului anterior de descompunere. Procesul de oxidare este confirmat și de efectul exotermic puternic care însoțește pierderea de masă (Simonescu și colab., 2014a).

Concluzii

În concluzie, modificarea chimică a chitosanului prin reticularea cu glutaraldehidă a condus la obținerea de macroparticule cu structură și proprietăți diferite față de cele ale fulgilor de chitosan din care au provenit. S-a constatat o creștere a suprafeței specifice și o scădere a solubilității în mediu acid. Aceste două caracteristici sunt importante în aplicarea copolimerilor chitosan-GLA în remedierea efluenților industriali cu conținut de ioni metalici, în special cei care conțin ioni ai metalelor grele.

Compozite ale chitosanului cu hidroxiapatită

Un alt obiectiv al tezei de doctorat l-a reprezentat obținerea de compozite ale chitosanului cu hidroxiapatita de sinteză.

Compozitele chitosanului sunt intens studiate, mai ales în ultimii ani datorită proprietăților importante pe care le prezintă. Dintre aceste proprietăți se pot menționa: suprafața specifică mare, ușurința de a participa la procese de funcționalizare, accesibilitate chimică, absența difuziei interne (Olivera și colab., 2016). Aceste caracteristici sunt importante pentru capacitatea de adsorbție a poluanților, în special a ionilor metalelor grele. S-au obținut numeroase compozite ale chitosanului cu montmorillonitul (Wang și Wang, 2007), argilă activată (Chang și Juang, 2004), poliuretan (Won și colab., 2009), cenușă de ulei de palmier (Hasan și colab., 2008), bentonită (Wan Ngah și colab., 2010a), alcool polivinilic, policlorură de vinil, caolin (Zhu și colab., 2010), perlit (Kalyani și colab., 2005).

Ca avantaje ale compozitelor chitosanului se pot menționa: capacitatea mare de adsorbție, rezistența mecanică și stabilitatea în mediu acid (Boddu și colab., 2008; Ngah și colab., 2002; Zhu și colab., 2012).

S-au sintetizat șase compozite ale chitosanului folosind ca materii prime nano și microparticule de hidroxiapatită (HAP) preparate de colectivul de cercetare de la INC DIE ICPE-CA care a participat ca partener în proiectul de cercetare Parteneriate nr. 92/01.07.2014.

Pentru sinteza nano și microparticulelor de hidroxiapatită (HAP) s-a folosit o metodă raportată de Bazargan-Lari și colab. (Bazargan-Lari și colab., 2011), iar caracteristicile probelor de HAP folosite ca materii prime sunt indicate în tabelul 6.

Diferența între probele de compozite CHIT-HAP-1.1. și CHIT-HAP-1.2. este dată de timpul de contact dintre particulele de CHIT-HAP cu soluția de NaOH 0,5M. Astfel compozitul CHIT-HAP-1.1. a fost menținut sub agitare o perioadă de 2 ore în contact cu soluția de NaOH

0,5M, iar compozitul CHIT-HAP-1.2. a fost menținut în contact cu soluția de NaOH 0,5 o perioadă de 24 ore (Simonescu și colab., 2016a).

Proba de HAP	Metoda de sinteză utilizată la prepararea HAP	Tipul de particule HAP	Suprafața specifică S_{BET} (m^2/g)	Compozite chitosan/hidroxiapatită
HAP-1	în câmp de microunde, calcinare la 800°C	nanoparticule	4,43	CHIT-HAP-1.1 CHIT-HAP-1.2
HAP-2	precipitare ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$), calcinare la 850°C	nanoparticule	9,62	CHIT-HAP-2
HAP-3	precipitare ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$), calcinare la 600°C	nanoparticule	41,38	CHIT-HAP-3
HAP-4	precipitare ($CaHPO_4 \cdot 4H_2O$, $CaCO_3$), calcinare la 1100°C	microparticule	2,81	CHIT-HAP-4
HAP-5	precipitare ($Ca(OH)_2$, H_3PO_4), calcinare la 850°C	nanoparticule	37,34	CHIT-HAP-5
HAP-6	precipitare ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$), calcinare la 600°C, substituție cu Si	nanoparticule	41,96	CHIT-HAP-6

Tabelul nr. 6. Probe de HAP utilizate la prepararea compozitelor chitosan/hidroxiapatită (CHIT-HAP) (Simonescu și colab., 2016a)

Caracterizarea compozitelor chitosanului cu hidroxiapatita (CHIT-HAP)

Pentru caracterizarea compozitelor CHIT-HAP sintetizate s-au folosit tehnici din domeniu. Spectroscopia FTIR a fost utilizată pentru determinarea principalelor grupări funcționale specifice prezente pe suprafața acestora.

Principalele benzi de absorbție în IR specifice grupărilor funcționale prezente în chitosan, HAP și CHIT-HAP sunt prezentate în tabelul 7.

Compus	$\nu_{\text{sym}} (P-O)$ (PO_4^{3-}) (cm^{-1})	$\nu_{\text{antisym}} P-O$ (PO_4^{3-}) (cm^{-1})	$\nu_2 O-P-O$ (PO_4^{3-}) (cm^{-1})	$\nu_{1\text{sym}} (P-O)$ (PO_4^{3-}) (cm^{-1})	$\nu C=O$ (cm^{-1})	$\nu (N-H)$	$\nu (C-H)$ (cm^{-1})	$\nu (O-H)$ (cm^{-1})
chitosan	-	-	-	-	1652	1264-1418	2850	3444
hidroxiapatită	560, 600	1020, 1120	460	960	-	--	-	3400
CHIT-HAP-1	562, 602	1039, 1158	450	950	1647	1322-1456	2883	3445
CHIT-HAP-2	565, 603	1036, 1094	434	954	1650	1323-1424	2924	3444
CHIT-HAP-3	566, 602	1042, 1160	456	952	1644	1318-1455	2922	3444
CHIT-HAP-4	569, 601, 631	1043, 1089	421	950	1660	1323-1427	2878	3438
CHIT-HAP-5	568, 602, 631	1043, 1092	478	930	1653	1385-1457	2879	3446
CHIT-HAP-6	566, 602	1035, 1100	456	892	1627	1356-1450	2881	3445

Tabelul nr. 7. Benzile de absorbție IR reprezentative caracteristice chitosanului, HAP și CHIT-HAP (Simonescu și colab., 2016a)

Din analiza datelor evidențiate în tabelul 7 se remarcă faptul că toate benzile caracteristice chitosanului și HAP sunt prezente în spectrul FTIR al compozitelor CHIT-HAP. Aceste benzi însă sunt deplasate spre lungimi de undă mai mari sau mai mici. Această deplasare a benzilor de absorbție demonstrează încorporarea HAP în matricea chitosanului (Simonescu și colab., 2016a).

Strucutura cristalină a compozitelor s-a identificat prin înregistrarea și interpretarea difractogramelor de raze X prezentate în figura 31. Analizând această figură se poate observa că toate probele de compozite sintetizate prezintă benzi de difracție caracteristice materialelor folosite ca materii prime (chitosan și HAP).

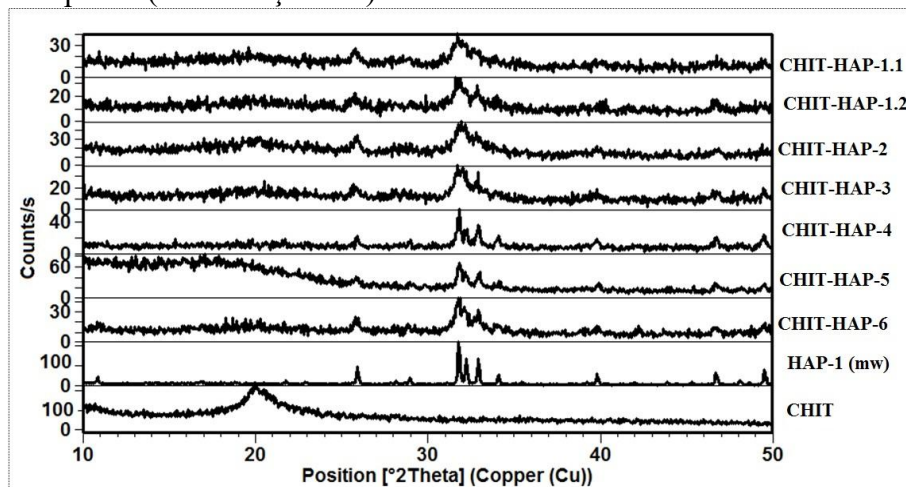


Figura nr. 31. Difractograme de raze X ale chitosanului, HAP și compozitelor CHIT-HAP (Simonescu și colab., 2016a)

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) a fost utilizată pentru determinarea formei și dimensiunii particulelor de compozite preparate, dar și pentru determinarea morfologiei suprafeței acestora. Figurile 32-38 ilustrează imaginile SEM ale compozitelor preparate la diferite mărimi (Simonescu și colab., 2016a). În aceste figuri, zonele gri deschis sunt specifice HAP, iar cele gri închis sunt caracteristice matricii polimerice (chitosanului).

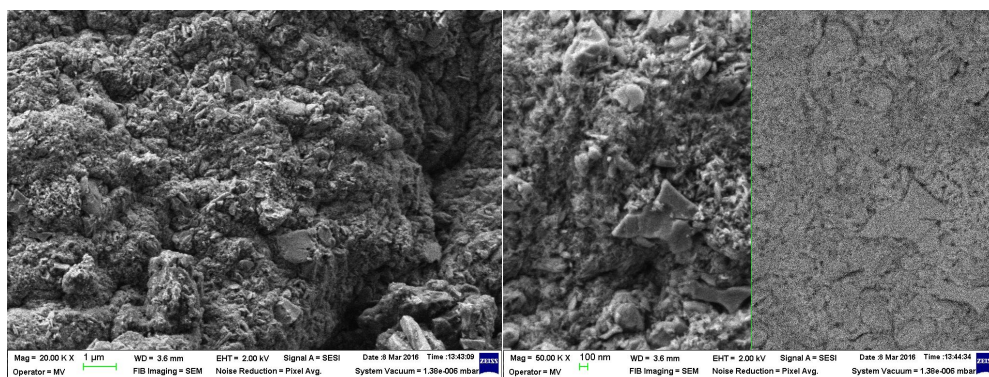


Figura nr. 32. Imagini SEM ale CHIT-HAP-1 la diferite mărimi (Simonescu și colab., 2016a)

Imaginile SEM prezentate în figura 32 relevă că proba de compozit CHIT-HAP-1 constă din cristalite hexagonale de HAP bine conturate cu dimensiuni cuprinse între 100 și 600 nm distribuite neuniform în matricea polimerică amorfă de chitosan (Simonescu și colab., 2016a).

S-au observat diferențe în ceea ce privește atât forma particulelor, cât și dimensiunea acestora datorită timpului de contact diferit cu soluția de NaOH 0,5M. Aceste diferențe au determinat ca toate compozitele preparate să fie menținute o perioadă de 24 de ore în soluția de NaOH 0,5M (Simonescu și colab., 2016a).

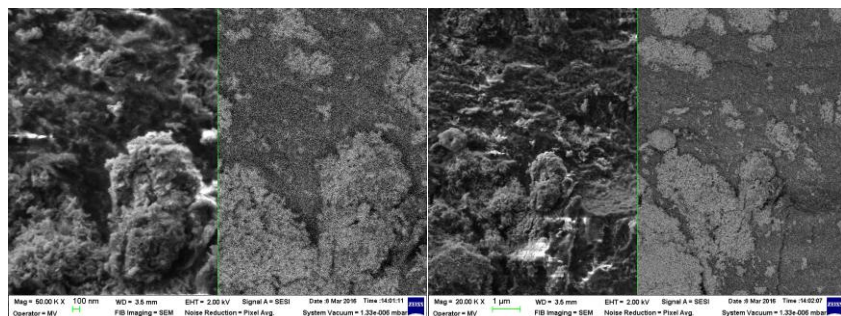


Figura nr. 33. Imagini SEM ale CHIT-HAP-2 (Simonescu și colab., 2016a)

Din analiza imaginilor SEM ilustrate în figura 33 se poate constata că proba de compozit CHIT-HAP-2 este formată din agregate de particule fine alungite nanometrice de HAP (~100 nm lungime și ~20-30 nm grosime) dispersate în matricea polimerică (Simonescu și colab., 2016a).

Imaginile SEM caracteristice probei de compozit CHIT-HAP-3 sunt indicate în figura 34.

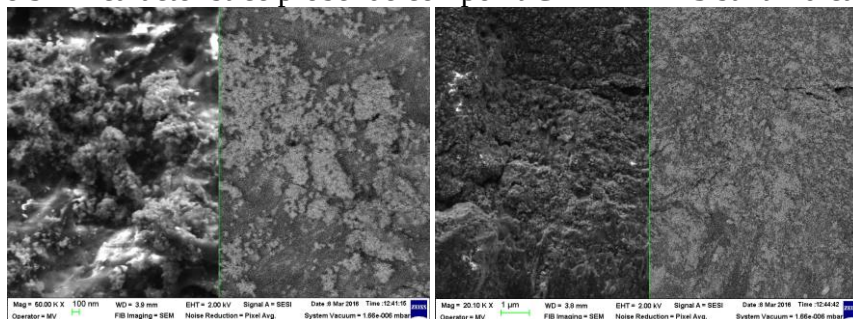


Figura nr. 34. Imagini SEM ale CHIT-HAP-3 (Simonescu și colab., 2016a)

Se observă că proba CHIT-HAP-3 este formată din agregate nanometrice de particule de HAP având formă cilindrică, diametru ~ 30 nm și structură poroasă cu pori cu dimensiune ~ 350-500 nm (Simonescu și colab., 2016a).

Figura 35 exemplifică imaginile SEM ale probei de compozit CHIT-HAP-4 înregistrate la diferite mărimi.

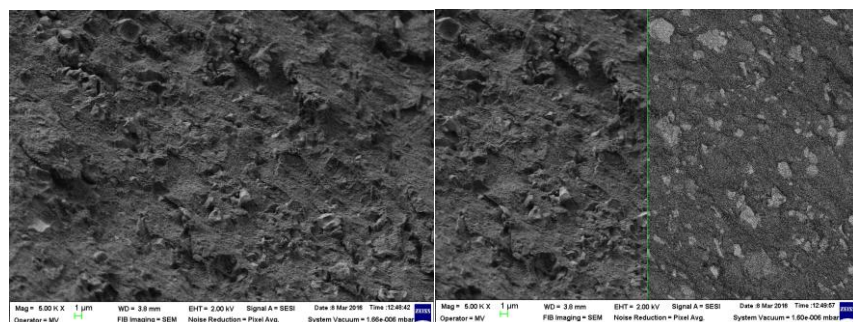


Figura nr. 35. Imagini SEM ale CHIT-HAP-4 la diferite mărimi (Simonescu și colab., 2016a)

Din analiza imaginilor SEM din figura 35 se poate concluziona că probele de CHIT-HAP-4 constau din cristalite de HAP bine dezvoltate (1-3 μ m) distribuite în matricea polimerică.

Figura 36 indică imagini SEM la diferite mărimi caracteristice probei de compozit CHIT-HAP-5.

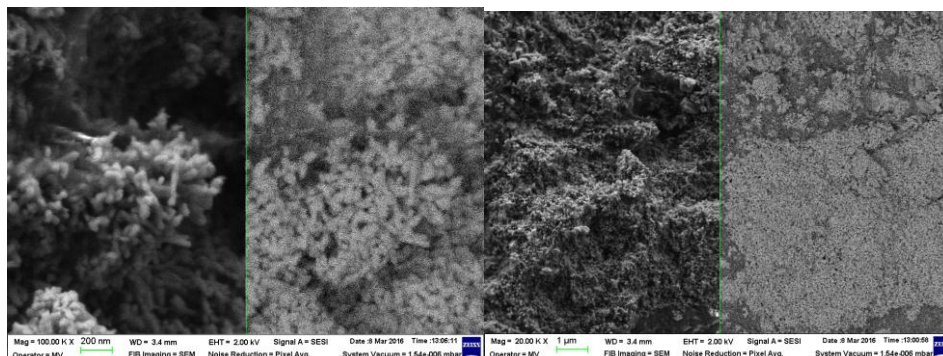


Figura nr. 36. Imagini SEM ale CHIT-HAP-5 la diferite mărimi (Simonescu și colab., 2016a)

Figura 36 relevă că proba de compozit CHIT-HAP-5 este constituită din particule sferice de HAP cu diametru 30-40 nm și particule alungite (~150-200 nm) cu tendință redusă de agregare (Simonescu și colab., 2016a).

Imagini SEM ale probei de compozit CHIT-HAP-6 sunt indicate în figura 37.

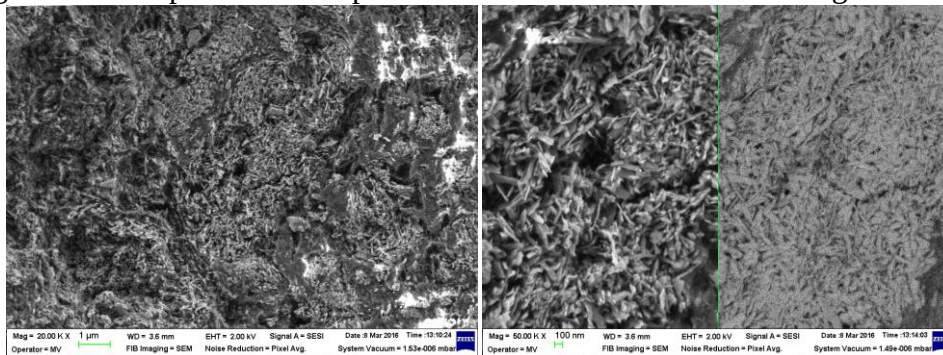


Figura nr. 37. Imagini SEM ale CHIT-HAP-6 la diferite mărimi (Simonescu și colab., 2016a)

Din analiza imaginilor SEM prezentate în figura 37 se concluzionează că, compozitul CHIT-HAP-6 este format din agregate de particule cu formă lamelară alungită separate între ele prin pori cu dimensiuni cuprinse între 200 și 350 nm distribuite în matricea polimerică (Simonescu și colab., 2016a).

Dimensiunile particulelor de compozite CHIT-HAP le încadrează în categoria macroparticulelor.

Concluzii

Rezultatele experimentelor cu privire la sinteza și caracterizarea de probe de compozite ale chitosanului cu hidroxiapatita au indicat că utilizând probe de HAP cu caracteristici structurale și morfologice diferite se pot obține compozite CHIT-HAP cu morfologie, dimensiune a particulelor și porozități diferite. Diferențele între probele de HAP utilizate ca materii prime pentru obținerea de compozite CHIT-HAP sunt date de temperatura de calcinare, de materiile prime utilizate la prepararea HAP, dar și de metoda de sinteză a HAP. Astfel, în experimentele în care s-a utilizat proba de HAP calcinată la 850°C s-au obținut compozite CHIT-HAP care constau din agregate

nanometrice cu formă alungită de HAP distribuite în matricea polimerică. În cazul probei de HAP calcinate la 600°C nanoparticulele de HAP care sunt dispersate în matricea polimerică (compozitul CHIT-HAP- 3) au formă cilindrică.

O altă concluzie este aceea că scăderea temperaturii de calcinare a HAP determină creșterea porozității compozitelor sintetizate (Simonescu și colab., 2016a).

Astfel, prin utilizarea de materii prime cu caracteristici structurale și morfologice diferite se pot obține compozite cu capacitate de adsorbție diferite. Pentru a demonstra această concluzie s-au realizat studii experimentale privind îndepărtarea ionilor de plumb din soluții apoase de ioni de plumb de concentrații diferite.

Rezultate si concluzii

S-au preparat și caracterizat derivați ai chitosanului în scopul eliminării ionilor metalelor grele din efluenți apoși și fluxuri de ape industriale. În acest scop s-a aplicat atât modificarea fizică a chitosanului pentru a transforma fulgii de chitosan în macroparticule de chitosan cu capacitate de adsorbție mai mare, dar și modificarea chimică prin reticularea cu glutaraldehida și prepararea de compozite cu hidroxiapatită de sinteză. Interesul mare manifestat față de aceste tipuri de adsorbânți derivă din ușurința în separare după procesul de epurare și costul redus implicat în prepararea derivaților chitosanului. În plus, modificarea fizică și chimică a chitosanului s-a realizat în scopul îmbunătățirii proprietăților fizico-chimice ale acestuia, în principal scăderea solubilității în medii acide, creșterea suprafeței specifice, creșterea rezistenței mecanice, a porozității. Toate aceste proprietăți se vor reflecta în capacitatea și eficiența de îndepărtare a ionilor metalici.

Modificarea chimică a chitosanului cu GLA a condus la obținerea de particule cu caracteristici diferite față de particulele sferice de chitosan nemodificat chimic. Aceste caracteristici se referă atât la forma particulelor, organizarea suprafeței particulelor din punct de vedere morfologic, la porozitate, comportamentul la temperatură și solubilitatea în mediu acid. Metoda de preparare a particulelor de chitosan și chitosan-GLA utilizată s-a dovedit a fi foarte versatilă și a demonstrat posibilitatea de modificare fizică și chimică. În consecință această tehnică este o metodă foarte utilă și ușor de realizat în scopul obținerii de particule de chitosan utile în diverse scopuri. Diferențele chimice între cele două tipuri de structuri obținute evidențiază faptul că interacțiunile dintre matricea polimerică și diverse specii vor avea o influență importantă asupra performanței finale și specificității proceselor de adsorbție.

Particulele de chitosan modificat fizic au fost testate în eliminarea Cu(II) și Pb(II) din sisteme apoase monocomponent. S-au realizat experimente la echilibru și experimente cinetice pentru a stabili condițiile optime și mecanismele implicate în decontaminarea soluțiilor apoase cu conținut de ioni metalici. Rezultatele obținute au evidențiat că echilibrul procesului este unul relativ lent în cazul ionilor de Cu(II) deoarece timpul de contact dintre cele două faze până la atingerea echilibrului este de șase-șapte ore și unul rapid în cazul ionilor de Pb(II) la care echilibrul s-a atins după 2 ore de contact. Adsorbția ionilor de Cu(II) și Pb(II) pe particulele de chitosan poate fi cel mai bine descris în termenii ecuației Langmuir conform căreia adsorbția decurge în monostrat pe o suprafață omogenă.

Studiile cinetice s-au realizat în regim discontinuu pentru a verifica modelele cinetice ale procesului de adsorbție și pentru a investiga mecanismul implicat în proces și etapa determinantă de viteză. Acestea sunt importante în selectarea condițiilor optime de operare în cazul în care se dorește trecerea de la scară de laborator, la scară pilot sau la scară industrială. În acest context au

fost utilizate modelele cinetice de pseudo-ordinul I, pseudo-ordinul II și difuzia intraparticulă. Rezultatele experimentale obținute în cazul ambilor ioni metalici au relevat că procesul de adsorbție poate fi descris în termenii cineticii de ordinul II, cinetică ce consideră că etapa determinantă de viteză poate fi adsorbția chimică.

Valorile capacității de adsorbție și a eficienței de îndepărtare conduc la concluzia că particulele de chitosan preparate prin modificarea fizică a chitosanului pot fi aplicate cu succes în eliminarea Cu(II) și Pb(II) din sisteme apoase și ape uzate chiar la concentrații reduse ale acestora.

S-au preparat copolimeri ai chitosanului cu GLA în scopul scăderii solubilității în medii acide și în scopul facilitării separării din mediile purificate după procesul de remediere. În acest scop s-a folosit metoda reticulării cu GLA de diverse concentrații. S-au obținut astfel, particule de chitosan-GLA cu structură și proprietăți diferite față de cele ale fulgilor de chitosan din care au provenit. S-a remarcat o creștere a valorii suprafeței specifice și o scădere a solubilității în mediu acid, proprietăți importante în utilizarea copolimerilor chitosan-GLA în remedierea apelor uzate cu ioni metalici, în special ioni ai metalelor grele.

Adsorbția ionilor de Cu(II) pe particulele de chitosan-GLA preparate este un proces lent deoarece echilibrul s-a înregistrat după aproximativ cinci-șase ore de contact dintre cele două faze pentru toate concentrațiile testate. Cantitatea de ioni de Cu(II) reținută pe gramul de chitosan-GLA crește cu creșterea timpului și scade cu creșterea concentrației de GLA folosită în procesul de reticulare. Cantitatea maximă de ioni de Cu(II) reținută pe gramul de chitosan-GLA are o valoare de 69,2 mg/g, comparabilă cu valori ale capacității de reținere caracteristice derivaților chitosanului prezentați în literatura de specialitate. Din studiul privind stabilirea modelul care poate fi implicat în descrierea sorbției Cu(II) pe particulele de chitosan-GLA sintetizate s-a demonstrat că acest proces poate fi descris în termenii ecuației Freundlich conform căreia procesul decurge în multistat pe o suprafață eterogenă.

S-a realizat un studiu experimental privind reținerea ionilor de Zn(II) pe copolimeri chitosan-GLA pentru a stabili influența procesului de modificare chimică asupra capacității de adsorbție a ionilor metalelor grele. Testele s-au realizat în regim discontinuu pentru a evalua abilitatea de sorbție a chitosan-GLA în funcție de concentrația GLA, condițiile optime și mecanismul implicat în procesul de depoluare a soluțiilor apoase sintetice cu ioni Zn(II). S-au înregistrat rezultate similare cu cele obținute în cazul procesului de eliminare a ionilor de Cu(II).

Copolimerii Chit-GLA au fost utilizați în eliminarea ionilor Pb(II), Ni(II), Zn(II) și Cu(II) din sisteme apoase cuaternare pentru a stabili influența ionilor metalici competitori asupra capacității de reținere. Ca și în cazul soluțiilor monocomponent, s-a remarcat scăderea capacității de reținere cu creșterea concentrației de GLA utilizată în procesul de reticulare. Ca urmare, în vederea stabilirii influenței parametrilor asupra procesului de adsorbție a ionilor metalici din soluții multimetalice s-a folosit copolimerul Chit-GLA preparat folosind soluție de GLA cu concentrația cea mai mică. Condițiile optime determinate experimental sunt: pH 5,2-5,6 și un timp de contact de 360-420 min pentru toți ioni metalici îndepărtați. Rezultatele experimentale au fost analizate utilizând modelele izotermelor de adsorbție Langmuir și Freundlich. Modelul Langmuir s-a fitat cel mai bine pe datele experimentale pentru toți cei patru ioni metalici testați. S-a constatat o scădere a capacității de reținere a ionilor metalici din soluții cuaternare față de capacitatea de reținere din soluții monocomponent. Datele cinetice au relevat că mecanismul implicat în eliminarea Pb(II), Ni(II) și Zn(II) este difuzia intraparticulă, iar pentru ionul Cu(II) este adsorbția chimică.

În concordanță cu rezultatele experimentale obținute se poate spune că particulele de Chit-GLA 0,1% pot fi utilizate în procesele de remediere a soluțiilor apoase multi-metalice și a apelor

uzate cu conținut de Pb(II), Ni(II), Zn(II) și Cu(II). În plus, pe baza rezultatelor experimentale obținute s-a propus următoarea serie a selectivității adsorbantului Chit-GLA 0,1%: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Pb(II).

Studiile experimentale au continuat cu prepararea, caracterizarea și aplicarea unor compozite ale chitosanului cu HAP de sinteză. S-au ales aceste obiective deoarece compozitele chitosanului sunt intens studiate, mai ales în ultimii ani datorită proprietăților cum ar fi: suprafața specifică mare, ușurința de a participa la procese de funcționalizare, accesibilitate chimică, absența difuziei interne care determină utilizarea acestora în domenii diverse. Astfel, s-au preparat șase compozite ale chitosanului folosind ca materii prime nano și microparticule de hidroxiapatită (HAP) preparate de colectivul de cercetare de la INCDIE ICPE-CA.

Rezultatele experimentale au demonstrat că utilizând probe de HAP cu caracteristici structurale și morfologice diferite se pot obține compozite CHIT-HAP cu morfologie, dimensiune a particulelor și porozități diferite. Diferențele între probele de HAP utilizate pentru obținerea de compozite CHIT-HAP sunt date de temperatura de calcinare, metoda de sinteză și natura materiilor prime. Astfel, în experimentele în care s-a utilizat proba de HAP calcinată la 850°C s-au obținut compozite CHIT-HAP care constau din agregate nanometrice cu formă alungită de HAP distribuite în matricea polimerică. În cazul probei de HAP calcinate la 600°C s-a observat că compozitele CHIT-HAP sunt constituite din nanoparticulele de HAP cu formă cilindrică dispersate în matricea polimerică.

S-a demonstrat totodată că scăderea temperaturii de calcinare a HAP determină creșterea porozității compozitelor sintetizate.

Prin urmare, utilizarea de materii prime cu caracteristici structurale și morfologice diferite determină prepararea de compozite cu capacitate de adsorbție diferită. Pentru a demonstra această concluzie s-au realizat studii experimentale privind îndepărtarea Pb(II) din soluții apoase monocomponent și a Pb(II), Ni(II), Zn(II) și Cu(II) din sisteme apoase cuaternare.

Rezultatele obținute în cazul soluțiilor monocomponent cu ioni de Pb(II) au evidențiat că, capacitatea de adsorbție depinde de pH-ul soluției inițiale, de timpul de contact și concentrația ionilor de Pb(II). Valorile capacității de adsorbție determinate din izotermele Langmuir sunt în concordanță cu date din literatură. Adsorbția ionilor de Pb(II) pe compozite CHIT-HAP poate fi descrisă folosind modelul izotermei de echilibru Langmuir. Ca urmare, se poate afirma că adsorbția ionilor de Pb(II) pe probele de CHIT-HAP decurge în monostrat pe suprafața omogenă a adsorbanților. Modelul cinetic de pseudo-ordinul II poate fi folosit pentru descrierea procesului de adsorbție a ionilor de Pb(II) pe compozite CHIT-HAP, iar adsorbția chimică este etapa determinantă de viteză conform rezultatelor studiului cinetic.

S-a constatat de asemenea că tipul materiei prime utilizate în prepararea compozitelor are influență asupra capacității de reținere a ionilor metalici.

Valorile mari ale capacității de sorbție și ale eficienței de îndepărtare recomandă utilizarea compozitelor chitosan/hidroxiapatită în remedierea soluțiilor apoase monocomponent și a apelor industriale cu conținut de ioni de Pb(II).

Datele experimentale obținute în studiul privind eliminarea Pb(II), Ni(II), Zn(II) și Cu(II) din sisteme apoase cuaternare au evidențiat că adsorbția decurge cu eficiență mare în domeniul de pH 3,2 – 3,4 sub forma unui proces de reținere în monostrat pe o suprafață omogenă (conform izotermei Langmuir). Cinetica procesului de adsorbție a Pb(II), Ni(II), Zn(II) și Cu(II) din sisteme apoase cuaternare urmează mecanismul descris de ecuația de pseudo-ordinul II pentru toate compozitele testate. Prin urmare, etapa determinantă de viteză este adsorbția chimică.

Caracteristicile de adsorbție (selectivitate și capacitate) ale compozitelor CHIT-HAP depind atât de natura materiilor prime utilizate, cât și de natura ionului metalic îndepărtat.

Îmbunătățirea caracteristicilor de adsorbție ale compozitelor CHIT-HAP față de cele ale materiilor prime folosite la preparare a fost pusă în evidență în studii privind eliminarea Pb(II), Ni(II), Zn(II) și Cu(II) din sisteme apoase monocomponent, soluții binare și cuaternare folosind particule de HAP. Rezultatele obținute au arătat o creștere a capacității de adsorbție a compozitelor CHIT-HAP în comparație cu cea a pulberilor de HAP.

Pe baza rezultatele experimentale obținute în procesul de eliminare a ionilor metalelor grele din soluții mono și multicomponent prin adsorbție pe compozite ale chitosanului, acestea s-au testat în procesul de remediere a unor probe de ape uzate reale provenite de la secții de galvanizare, din industria metalurgică, industria minieră și industria construcțiilor metalice. S-au propus tehnologii de epurare a apelor uzate din industriile respective.

Rezultatele experimentale s-au obținut și valorificat în cadrul proiectului de cercetare PARTENERIATE 92 /1.07.2014 „Materiale și procese inovative pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate” (HAP-CHIT-MAG) cod PN-II-PT-PCCA-2013-4-0418.

BIBLIOGRAFIE

Abdelwahab, O, Amin, NK & El-Ashtouky, ESZ, Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin, *Chemical Engineering Research and Design*, 91(1) (2013) pp. 165-173, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.005>

Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W.J., Jaafar, J., Ismail, A.F., Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 76 (2019) 17–38, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.029>

Al-Othman, A.M., Al-Othman, Z.A., El-Desoky, G.E., Aboul-Soud, M.A.M., Habila, M.A., Giesy, J.P., Lead in drinking water and human blood in Riyadh City, Saudi Arabia *Arabian J Geosciences* 6 (2013) pp. 3103-3109, <https://dx.doi.org/10.1007/s12517-012-0551-4>

AL-Zoubi, H., Ibrahim, K.A., Abu-Sbeih, K.A., Removal of heavy metals from waste water by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process, *Journal of Water Process Engineering* 8 (2015) pp. 19-27, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.08.00>

Anastopoulos, I., Robalds, A., Tran, H.N., Mitrogiannis, D., Giannakoudakis, D.A., Hosseini-Bandegharai, A., Dotto, G.L., Removal of heavy metals by leaves-derived biosorbents, *Environmental Chemistry Letters* 17 (2019) pp. 755–766, <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00829-x>

Antoniou, J., Liu F., Majeed H., Qi J., Yokoyama W., Zhong F., Physicochemical and morphological properties of size-controlled chitosan-tripolyphosphate nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 465 (2015) pp. 137-146, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.040>

Bashir, A., Malik, L.A., Ahad, S., Manzoor, T., Bhat, M.A., Dar, G.N., Pandith, H.A., Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods, *Environmental Chemistry Letters* 17 (2019) pp. 729–754, <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00828-y>

Bazargan-Lari, R., Bahrololoom, M.E., Nemati, A., Sorption behavior of Zn (II) ions by low cost and biological natural hydroxyapatite/chitosan composite from industrial waste water, *J. Food Agric. Environ.* 9 (2011) pp. 892-897.

Blazquez, G., Martin-Lara, M.A., Tenorio, G., Calero, M., Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) pp. 170-177, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.059>

Boddu, V.M., Abburi, K., Randolph, A.J., Smith, E.D., Removal of copper(II) and nickel (II) ions from aqueous solutions by a composite chitosan biosorbent, *Separation Science and Technology* 43 (2008) pp. 1365–1381, <https://doi.org/10.1080/01496390801940762>

Borbély, G., & Nagy, E., Removal of zinc and nickel ions by complexation-membrane filtration process from industrial wastewater, *Desalination* 240(1-3) (2009) pp. 218-226, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.073>

Busuioc, L.T., Simonescu C.M., Pătescu, R.-E., Onose, C., Removal of lead(II), nickel(II), zinc(II) and copper(II) from multi-metal systems by chitosan-glutaraldehyde beads, *Revista de Chimie* 67(12) (2016) pp. 2504-2510, ISSN 0034-7752 WOS:000393230400025

Busuioc, T.L., Simonescu C.M., Pătescu, E.-R., Onose, C., Melinte, I., Căpățină, C., Popovici, R.A., Cristea, T., The Kinetic and Modeling Study of Zinc Sorption onto Chitosan-

glutaraldehyde Beads, *Revista de Chimie* 66(11) (2015) pp. 1728 – 1732, ISSN 0034-7752, WOS:000368213500002

Busuioc, T.L., Simonescu, C.M., Nechifor, G., Rădoi, E., Gîrbea, I.E., Kinetic studies of Zn(II) and Pb(II) removal from single and binary solutions by synthetic hydroxyapatite-based nanopowders, *Revista de Chimie* 69(6) (2018) pp. 1293-1297, ISSN 0034-7752 WOS: WOS:000438397400001

Busuioc, TL., Simonescu, C.M., Patescu, R.-E., Onose, C., Melinte, I., Capatina, C., Popovici, R.A., Cristea, T., *Rev. Chim. (Bucharest)*, 66(11) (2015) pp. 1728.

Carvajal-Flórez, E., & Cardona-Gallo, S.-A., Technologies applicable to the removal of heavy metals from landfill leachate, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) pp. 15725–15753, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04888-7>

Chang, M.Y., & Juang, R.S., Adsorption of tannic acid, humic acid and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) pp. 18–25, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.029>

Chen, A.H., Liu, S.C., Chen, C.Y., Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) pp. 184-191, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.009>

Cho, D.-W., Jeon B.-H, Chon C.-M., Kim Y., Schwartz F.W., Lee E.-S., Song H., A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V), *Chemical Engineering Journal* 200–202 (2012) pp 654–662, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.126>

de Freitas, G.R., da Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A., Biosorption technology for removal of toxic metals: a review of commercial biosorbents and patents, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) pp.19097–19118, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05330-8>

Delmar, K., Bianco-Peled, H., The dramatic effect of small pH changes on the properties of chitosan hydrogels crosslinked with genipin, *Carbohydrate Polymers* 127 (2015) pp. 28-37, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.039>.

Demirbas, A. Pehlivan, E., Gode, F. Altun, T, and Arslan, G., Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin, *Journal of Colloid and Interface Science* 282 (2005) pp. 20–25, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.147>

Ding, P, Huang, KL, Li, GY, Liu, YF, Zeng, WW., Kinetics of adsorption of Zn(II) ion on chitosan derivatives, *Int. J. Biol. Macromol.* 39 (2006) pp. 222-227, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2006.03.029>

Fan, L., Luo, C., Lv, Z., Lu, F., Qiu, H., Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn^{2+} from aqueous solutions, *Colloids Surf., B* 88 (2011) pp. 574-581, doi:10.1016/j.colsurfb.2011.07.038

Fu, F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) pp. 407-418, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

Ghosh, P., Samanta, A.N., Ray, S., Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation, *Desalination* 266 (2011) pp. 213-217, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.029>

Gupta, N., Kushwaha, A.K., Chattopadhyaya, M.C., Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43 (2012) 125-131, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2011.07.009>

Hasan, M., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads, *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 164–172, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.038>

Hegazi, H.A., Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents, *Housing and Building National Research Center Journal* 9 (2013) pp. 276 – 282, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hbrj.2013.08.004>

Ho, Y.S., Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials B* 136 (2006) pp. 681–689, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

Jarup, L., Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68 (2003) pp. 167–182, <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>

Joseph, L., Jun, B.-M., Flora, J.R.V., Park, C.M., Yoon, Y., Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review, *Chemosphere* 229 (2019) pp. 142–159, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>

Juang, R.S., Shao, H.J., A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan, *Water Research*, 36(12) (2002) pp. 2999–3008.

Kalyani, S., Ajitha, P.J., Srinivasa, R.P., Krishnaiah, A., Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent, *Separation Science and Technology* 40 (2005) pp. 1483–1495, <https://doi.org/10.1081/SS-200055940>

Kul, M., Oskay K.O., Separation and recovery of valuable metals from real mix electroplating wastewater by solvent extraction, *Hydrometallurgy* 155 (2015) pp. 153–160, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.021>

Kyzas, G.Z., Siafaka, P.I., Pavlidou, E.G., Chrissafis, K.J., Bikiaris, D.N., Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures, *Chemical Engineering Journal* 259 (2015) pp. 438–448, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.019>

Li, B., Shan, C.-L., Zhou, Q., Fang, Y., Wang, Y.-L., Xu, F., Han, L.-R., Ibrahim, M., Guo, L.-B., Xie, G.-L., Sun, G.-C., Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde, *Mar. Drugs* 11 (2013) 1534–1552, <https://doi.org/10.3390/md11051534>.

Li, H., Bi, S., Liu, L., Dong, W., Wang, X., Separation and accumulation of Cu (II), Zn (II) and Cr (VI) from aqueous solution by magnetic chitosan modified with diethylenetriamine, *Desalination* 278(1) (2011) pp. 397–404, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.056>

Lim, J.Y., Mubarak, N.M., Abdullah, E.C., Nizamuddin, S., Khalid, M., Inamuddin, Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 66 (2018) pp. 29–44, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.028>

Luo, X., Lei, X., Xie, X., Yu, B., Cai, N., Yu, F., Adsorptive removal of Lead from water by the effective and reusable magnetic cellulose nanocomposite beads entrapping activated bentonite, *Carbohydrate Polymers* 151 (2016) pp. 640–648, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.003>

Mahmoud, M. E., Nabil, G. M., Mahmoud, S. M. E., High performance nano-zirconium silicate adsorbent for efficient removal of copper (II), cadmium (II) and lead (II), *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) pp. 1320–1328, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.027>

Malik, L.A., Bashir, A., Qureashi, A., Pandith, A.H., Detection and removal of heavy metal ions: a review, *Environmental Chemistry Letters* (2019) <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00891-z>.

Mansoorian, H.J., Mahvi, A.H., Jafari, A.J., Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes, *Separation and Purification Technology* 135 (2014) pp. 165-175, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.012>

Monier, M., Adsorption of Hg^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan–thioglyceraldehyde Schiff's base, *International Journal of Biological Macromolecules* 50 (2012a) pp. 773-781, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.11.026>.

Monier, M., Abdel-Latif, D.A., Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of $Hg(II)$, $Cd(II)$ and $Zn(II)$ ions from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 209–210 (2012b) pp. 240-249, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.015>

Monteiro, Q.A. Jr., Airoidi, C., Some Thermodynamic Data on Copper-Chitin and Copper-Chitosan Biopolymer Interactions, *Journal of Colloid Interface Science*. 212(2) (1999) pp. 212-219.

Ngah, W.S.W., Endud, C.S., Mayanar, R., Removal of copper(II) ions from aqueous solutions onto chitosan and chitosan-linked chitosan beads, *React. Funct. Polym.* 50 (2002) pp. 181-190, [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00113-4)

Olivera, S., Muralidhara, H.B., Venkateshb, K., Guna, V.K., Gopalakrishna, K., Kumar, K., Y., Potential applications of cellulose and chitosan nanoparticles/composites in wastewater treatment: A review, *Carbohydrate Polymers* 153 (2016) pp. 600–618, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.017>

Pang, F.M., Removal of lead, zinc and iron by coagulation–flocculation; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(5) (2011) pp. 809-815, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.01.009>

Pavaloiu, R.-D., Anicuta Stoica-Guzun, A., Marta Stroescu, M., Jinga, S.I., Dobre, T., Composite films of poly(vinyl alcohol)–chitosan–bacterial cellulose for drug controlled release, *International Journal of Biological Macromolecules*, 68 (2014) pp. 117-124, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.040>

Pătescu R.-E., **Busuioc T.L.**, Nechifor G., Simonescu C.M., Deleanu C., Applicability of chitosan/hydroxyapatite composites for adsorptive removal of lead, copper, zinc and nickel from synthetic aqueous solutions, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 79(1) (2017) pp. 119-134, ISSN 1454-2331 WOS:000403090200013

Pătescu R.-E., Simonescu C.M., Melinte I., **Busuioc T.L.**, Dragne M., Târdei C., Zinc Removal from Aqueous Solutions Using Chitosan-Glutaraldehyde Beads, 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 2-5 September, Sibiu, Romania, submission ID: **S5- 13P 2015 (poster)**

Pătescu R.-E., Simonescu C.M., Nechifor, G., Tardei, C., Ionascu, C.I., The influence of synthesis conditions on hydroxyapatite adsorption characteristics in the process of $Zn(II)$ and $Pb(II)$ removal from single and binary solutions, *Revista de Chimie* 69(4) (2018) pp. 759-766.

Pătescu R.-E., Simonescu C.M., Onose, C., **Busuioc T.L.**, Păsărică, D.E., Deleanu C., Simultaneous removal of lead and nickel ions from aqueous synthetic solutions by chitosan coated cobalt ferrite, *Revista de Chimie* 68(1) (2017) pp. 1-5, ISSN 0034-7752 WOS:00000395499200001

Pătescu, R.-E., Simonescu, C.M., Busuioc, L.T., Onose, C., Melinescu, A., Simultaneous Removal of Lead(II), Nickel(II), Zinc(II) and Copper(II) from Aqueous Solutions by Nano-hydroxyapatite Synthesized by Microwave Field, *Revista de Chimie* 67(10) (2016) pp. 1899-1905, ISSN 0034-7752 WOS:000388359900002

Petricic, I., Korenak, J., Povodnik, D., Hélix-Nielsen, C., A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry, *Journal of Cleaner Production* 101 (2015) pp. 292–300.

Poon, L., Wilson, L.D., Headley, J.V., Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties, *Carbohydrate Polymers* 109 (2014) pp. 92–101, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.086>

Rashid, M., Khan, F., Lutfullah, Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions using hybrid organic–inorganic composite material: Zr(IV) iodosulphosalicylate, *Journal of Water Process Engineering* 3 (2014) pp. 53-61, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.07.003>

Ren, H., Gao, Z., Wu, D., Jiang, J., Sun, Y., Luo, C., Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism, *Carbohydrate Polymers* 137 (2016) pp. 402–409, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.002>

Saha, S., Zubair, M., Song, S., Ullah, A., Keratin and Chitosan Biosorbents for Wastewater Treatment: A Review, *Journal of Polymers and the Environment* 27 (2019) pp.1389–1403, <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01439-6>

Sarma, G., K., Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G., Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) pp. 6245–6278, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>

Sarode, S., Upadhyay, P., Khosa, M.A., Mak, T., Shakir, A., Song, S., Ullaha, A., Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules* 121 (2019) pp. 1086–1100, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.089>

Simonescu C.M., **Busuioc, T.L.**, Lilea, V., Dragne, M., Tardei, C., Copper removal from synthetic aqueous solutions by chemically modified beads of chitosan, Conference: 15th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM), Ecology, Economics, Education and legislation, Vol I Book Series: International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM (2015a) pp.169-176.

Simonescu C.M., Marin I., Tardei Ch., Marinescu V., Oprea O., Capatina C., Chitosan and Chitosan Modified with Glutaraldehyde Microparticles for Pb(II) Biosorption I. Microparticles preparation and characterization, *Rev. Chim. (Bucharest)* 65(6) (2014) pp. 627-632.

Simonescu C.M., Melinescu A., Melinte I., Pătescu R.-E., Busuioc T.L., Dragne M., Kinetics and Equilibrium Studies for Lead and Copper Removal from Binary Systems by Hydroxyapatite Synthesized by Microwave Irradiation, 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 2-5 September, Sibiu, Romania, submission ID: S5- 10P 2015 (poster)

Simonescu C.M., Melinescu, A., Melinte, I., Pătescu, E.-R., Dragne, M., Copper removal from synthetic aqueous solutions by hydroxyapatite granules synthesized using microwave heating, 15th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM) Location: Albena, Bulgaria Date: Jun 18-24, 2015 Ecology, Economics, Education and legislation, Vol I Book Series: International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM (2015b) pp. 177-184.

Simonescu C.M., Pătescu, R.-E., **Busuioc, L.T.**, Onose, C., Melinescu, A., Lilea, V., Application of Nano-hydroxyapatite Synthesized by Microwave in Efficient Removal of Lead(II) and Copper(II) from Aqueous Solution, *Revista de Chimie* 67(8) (2016c) pp. 1498-1503.

Simonescu C.M., Pătescu, R.-E., **Busuioc, L.T.**, Tache, A., Deleanu C., Lead removal from synthetic aqueous solutions by chitosan/hydroxyapatite composites, Conference: 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM) Location: Albena, Bulgaria Date: 30 JUN -6 July, 2016 Ecology & Environmental Protection, Environmental Legislation, Multilateral Relations & Funding Opportunities Book 5 – Ecology, Economics, Education and Legislation, VOL 1 (2016b), pp. 391 – 399.

Simonescu C.M., Tardei, C., Culiță, D.C., Marinescu, G., Marinescu, V., Facile synthesis, characterization and sorption properties of chitosan/hydroxyapatite composites, Conference: 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM) Location: Albena, Bulgaria Date: 30 JUN – 6 July, 2016 Micro & Nano Technologies Advanced In Biotechnology Book 6 – Nano, Bio and Green – Technologies for a Sustainable Future Conference Proceedings VOL 1 (2016a) p. 127 – 134.

Simonescu CM, I. Marin, C. Tardei, M. Dragne, C. Capatina, Chitosan and chitosan modified with glutaraldehyde microparticles for Pb(II) biosorption II. Equilibrium and kinetic studies, *Revista de Chimie (Bucharest)* 65(7) (2014) pp. 750-756.

Simonescu CM, M. Ferdeș, Fungal biomass for cu(II) uptake from aqueous systems, *Polish Journal of Environmental Studies* 21(6) (2012) pp. 1831-1839.

Simonescu, C.M., **Busuioc, L.**, Lilea, V., Dragne, M., Tardei, C., Copper removal from synthetic aqueous solutions by chemically modified beads of chitosan, 15th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM2015, Ecology, Economics, Education and Legislation 1 (2015a) pp. 169-176.

Simonescu, C.M., Deleanu, C., Stancu, M., Capatina, C., Studies on Zinc Removal from Wastewaters by Chitosan, *Journal of Environmental Protection and Ecology* 13(2) (2012) pp. 462.

Simonescu, C.M., Marin, I., Tardei, C., Marinescu, V., Oprea, O., Capatina, C., Chitosan and Chitosan Modified with Glutaraldehyde, Microparticles for Pb(II) Biosorption I. Microparticles preparation and characterization, *Revista de Chimie* 65(6) (2014a) pp. 627-632.

Simonescu, C.M., Marin, I., Tardei, Ch., Dragne, M., Căpățină C., Chitosan and chitosan modified with glutaraldehyde microparticles for Pb(II) biosorption. Part II. Equilibrium and kinetic studies, *Revista de Chimie*, 65(7) (2014b) pp. 750-756.

Stefan, D.S., Meghea, I., Mechanism of Simultaneous Removal of Ca^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Al^{3+} Ions from Aqueous Solutions Using S 930 Ion Exchange Resin, *Comptes Rendus Chimie*, 17(5) (2014) pp. 496-502, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.09.010>.

Stroescu, M., Stoica-Guzun, A., Isopenciu, G., Jinga, S.I., Parvulescu, O., Dobre, T., Vasilescu, Chitosan-vanillin composites with antimicrobial properties, *M., Food Hydrocolloids* 48 (2015) pp. 62-71, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.02.008>

Tirtom, V.N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T., Çelik, A., Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 197 (2012) pp. 379–386, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.059>

Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., Yu, G., Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review, *Separation and Purification Technology* 224 (2019) 373–387, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>

Vardhan, K.H., Kumar, P.S., Panda, R.C., A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids* 290 (2019) 111197, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.

Vareda, J.P., Valente, A.J.M., Durães, L., Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review, *Journal of Environmental Management* 246 (2019) pp. 101–118, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>

Visa, M., Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment, *Powder Technology* 294 (2016) pp. 338 – 347, <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>

Vunain, E., Mishra A.K., Mamba, B.B., Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review, *International Journal of Biological Macromolecules* 86 (2016) pp. 570–586, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005>

Wan Ngah W.S., Fatinathan S., Chitosan flakes and chitosan-GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277 (2016) pp. 214–222, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.093>

Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M. & Hanafiah, M. A. K. M., Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions. *Water, Air and Soil Pollution*, 206 (2010a) pp. 225–236, <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0098-5>

Wan Ngah, W.S. și Fatinathan, S., Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies, *Journal of Environmental Sciences* 22(3) (2010b) pp. 338–346.

Wang, L., & Wang, A., Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) pp. 979–985, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.145>

Wang, J., Chen, C., Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides, *Bioresource Technology* 160 (2014) pp. 129–141, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>

Weber, W.J., Morris, J.C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89(2) (1963) pp. 31–60.

Won, S. L., Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., Lee, S. C., Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams, *Fibers and Polymers* 10 (2009) pp. 636–642, <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0636-1>

Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y.S., Jiang, Y., Gao, B., Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review, *Chemical Engineering Journal* 366 (2019) pp. 608–621, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>

Zhang, X., Bai, R.B., Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) pp. 30–38, [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00393-X)

Zhang, L., Zeng, Y., Cheng, Z., Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *Journal of Molecular Liquids* 214 (2016) pp. 175–191, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013>

Zhu, H. Y., Jiang R., & Xiao L., Adsorption of an anionic dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites, *Applied Clay Science* 48 (2010) pp. 522–526, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.003>

Zhu, Y., Hu, J., Wang, J., Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan, *J. Hazard. Mater.* 221–222 (2012) pp. 155–161, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.026>

LISTĂ DE LUCRĂRI

1. **Ris1. Busuioc, T.L.**, Simonescu, C.M., Nechifor, G., Rădoi, E., Gîrbea, I.E., Kinetic studies of Zn(II) and Pb(II) removal from single and binary solutions by synthetic hydroxyapatite-based nanopowders, *Revista de Chimie* 69(6) (2018) 1293–1297, ISSN 0034-7752 WOS:000438397400001, **FI₂₀₁₉ = 1,605**
2. **Ris2. Pătescu R.-E., Busuioc T.L.**, Nechifor G., Simonescu C.M., Deleanu C., *Applicability of chitosan/hydroxyapatite composites for adsorptive removal of lead, copper, zinc and nickel from synthetic aqueous solutions*, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 79, Iss. 1 (2017) 119–134, ISSN 1454-2331 WOS:000403090200013
3. **Ris3. Pătescu R.-E., Simonescu C.M., Onose, C., Busuioc T.L.**, Păsărică, D.E., Deleanu C., *Simultaneous removal of lead and nickel ions from aqueous synthetic solutions by chitosan coated cobalt ferrite*, *Revista de Chimie* 68(1) (2017) 1–5 ISSN 0034-7752 WOS:00000395499200001, **FI₂₀₁₉ = 1,605**
4. **Ris4. Busuioc, L.T.**, Simonescu C.M., Pătescu, R.-E., Onose, C., *Removal of lead(II), nickel(II), zinc(II) and copper(II) from multi-metal systems by chitosan-glutaraldehyde beads*, *Revista de Chimie* 67(12) (2016) 2504–2510, ISSN 0034-7752 WOS:000393230400025, **FI₂₀₁₉ = 1,605**
5. **Ris5. Pătescu, R.-E., Simonescu, C.M., Busuioc, L.T.**, Onose, C., Melinescu, A., *Simultaneous Removal of Lead(II), Nickel(II), Zinc(II) and Copper(II) from Aqueous Solutions by Nano-hydroxyapatite Synthesized by Microwave Field*, *Revista de Chimie* 67(10) (2016) 1899–1905, ISSN 0034-7752 WOS:000388359900002, **FI₂₀₁₉ = 1,605**
6. **Ris6. Simonescu C.M., Pătescu, R.-E., Busuioc, L.T.**, Onose, C., Melinescu, A., Lilea, V., *Application of Nano-hydroxyapatite Synthesized by Microwave in Efficient Removal of Lead(II) and Copper(II) from Aqueous Solution*, *Revista de Chimie* 67(8) (2016c) 1498–1503, ISSN 0034-7752 WOS:000384514200018, **FI₂₀₁₉ = 1,605**
7. **Ris7. Simonescu C.M., Pătescu, R.-E., Busuioc, L.T.**, Tache, A., Deleanu C., *Lead removal from synthetic aqueous solutions by chitosan/hydroxyapatite composites*, Conference: 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM) Location: Albena, BULGARIA Date: 30 JUN -6 July, 2016 ECOLOGY & ENVIRONMENTAL PROTECTION, ENVIRONMENTAL LEGISLATION, MULTILATERAL RELATIONS & FUNDING OPPORTUNITIES Book 5 – Ecology, Economics, Education and Legislation, VOL 1, Pages: 391 - 399 DOI:10.5593/sgem2016B51., ISBN:978-619-7105-65-0 Published: 2016 WOS: 000391519100052

8. **Ris8.** Simonescu C.M., **Busuioc, T.L.**, Lilea, V., Dragne, M., Tardei, C., *Copper removal from synthetic aqueous solutions by chemically modified beads of chitosan*, Conference: 15th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM) Location: Albena, BULGARIA Date: JUN 18-24, 2015 ECOLOGY, ECONOMICS, EDUCATION AND LEGISLATION, VOL I Book Series: International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM Pages: 169-176 DOI:10.5593/sgem2015B51., ISBN:978-619-7105-39-1 Published: 2015 WOS: 000370813400022
9. **Ris9. Busuioc, T.L.**, Simonescu C.M., Pătescu, E.-R., Onose, C., Melinte, I., Căpățină, C., Popovici, R.A., Cristea, T., *The Kinetic and Modeling Study of Zinc Sorption onto Chitosan-glutaraldehyde Beads*, Revista de Chimie 66(11), 1728 – 1732, 2015, ISSN 0034-7752, WOS:000368213500002, **FI₂₀₁₉ = 1,605**

Lucrări prezentate la conferințe (nepublicate)

1. Simonescu C.M., Melinescu A., Melinte I., Pătescu R.-E., **Busuioc T.L.**, Dragne M., *Kinetics and Equilibrium Studies for Lead and Copper Removal from Binary Systems by Hydroxyapatite Synthesized by Microwave Irradiation*, 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 2-5 September, Sibiu, Romania, submission ID: **S5- 10P 2015 (poster)**
2. Pătescu R.-E., Simonescu C.M., Melinte I., **Busuioc T.L.**, Dragne M., Târdei C., *Zinc Removal from Aqueous Solutions Using Chitosan-Glutaraldehyde Beads*, 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 2-5 September, Sibiu, Romania, submission ID: **S5- 13P 2015 (poster)**

PROIECTE (CONTRACTE) DE CERCETARE

1. Contract PARTENERIATE 2014: PNII 92/1.07.2014 - Materiale și procese inovative pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate – membru în echipa de cercetare

Factor de impact cumulat = 1,605 + 0,2675 + 1,605 + 0,321 + 0,2675 + 1,605 = 5,671