



Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii



Domeniul Inginerie Chimică

REUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**Contribuții la studiile experimentale privind rejectia anionului
nitrat în urme din apă și recuperarea toriului din matrici
metalice utilizând membrane compozite de nanofiltrare**

*Contributions to experimental studies on the rejection of trace
nitrate anion from water and the recovery of thorium from
metallic matrices using composite nanofiltration membranes*

Doctorand:

Ing. Geani-Teodor MAN

Conducător științific:

Prof. dr. ing. Gheorghe NECHIFOR

BUCUREȘTI, 2026

CUPRINS

CUPRINS	2
INTRODUCERE	3
PARTEA A. SINTEZA LITERATURII DE SPECIALITATE	6
Capitolul 1. MEMBRANE ȘI PROCESE MEMBRANARE	6
PARTEA B. CONTRIBUȚII ORIGINALE	7
Capitolul 2. MEMBRANE NANOCOMPOZITE POLIMER/ NANOPATICULE DE Ag ȘI NITRON PENTRU REJECȚIA (ÎNDEPĂRTAREA) ANIONULUI NITRAT DIN SOLUȚII APOASE	7
2.1 Introducere	7
2.2. Rezultate și discuții	8
<i>2.2.1. Spectre FTIR și cartografiere FTIR a membranelor</i>	8
Capitolul 3. SEPARAREA RECUPERATIVĂ A TORIULUI ȘI WOLFRAMULUI PRIN ELECTROLIZĂ MEMBRANARĂ ȘI NANOFILTRARE	10
3.1. Introducere	10
3.2. Rezultate și discuții	10
Capitolul 4. SEPARAREA RECUPERATIVĂ CU MEMBRANE COMPOZITE A TORIULUI, WOLFRAMULUI ȘI ALUMINIULUI PRIN ELECTROLIZĂ MEMBRANARĂ SI NANOFILTRARE	13
4.1. Introducere	13
4.2. Rezultate si discuții	13
<i>4.2.1. Caracteristicile membranei</i>	13
<i>4.2.2. Electroliza electrozilor de wolfram pentru recuperarea toriului și wolframului</i>	14
CAPITOLUL 5. RECUPERAREA TORIULUI DIN SOLUȚII APOASE DILUATE PRIN NANOFILTRARE CU MEMBRANE COMPOZITE sPEEK-ETER COROANĂ	16
5.1. Introducere	17
5.2. Rezultate si discuții	17
<i>5.2.1. Caracterizarea membranelor preparate</i>	17
5.2.1.1. Caracterizarea morfologică	18
5.2.1.2. Analiza compozițională	19
5.2.1.3. Determinarea performanțelor hidrodinamice ale membranelor preparate	20
Partea C. Concluzii generale, originalitatea și perspectivele cercetărilor	21
C1. Concluzii generale	21
C2. Originalitatea cercetărilor	23
C3. Perspectivele cercetărilor	24
Lista lucrărilor publicate de ing. Geani-Teodor MAN incluse în teza de doctorat	24
Lista lucrărilor publicate de ing. Geani-Teodor MAN neincluse în teza de doctorat	24
Ing. Geani-Teodor MAN participări la conferințe și simpozioane	25
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	25

INTRODUCERE

Teza de doctorat: **Contribuții la studiile experimentale privind rejecția anionului nitrat în urme din apă și recuperarea toriului din matrici metalice utilizând membrane compozite de nanofiltrare** reprezintă o contribuție, originală, experimentală a utilizării membranelor compozite în diverse și importante separări, purificări și concentrări de specii chimice.

Teza de doctorat are ca argumente de dezvoltare necesitatea obținerii de specii chimice pure prin procese de membrană sau/și îndepărtarea urmelor unor substanțe dizolvate nedorite care se găsesc în soluții apoase.

În particular, prezenta teza de doctorat și-a propus tratarea apelor cu conținut de aioni nitrat și separarea recuperativă a toriului, din diverse deșeuri, după aducerea în soluție.

Dacă îndepărtarea ionului nitrat din soluții apoase este o necesitate medicală în cazul apariției acestuia în apa potabilă (efect nociv asupra copiilor de vârstă fragedă), separarea toriului din diverse deșeuri are o importanță dublă: tratarea apelor care pot veni în contact cu deșeurile conținând toriu și recuperarea acestuia, care este importantă pentru tehnologia centralelor nucleare bazate pe fuziune.

Tema tezei de doctorat : **Contribuții la studiile experimentale privind rejecția anionului nitrat în urme din apă și recuperarea toriului din matrici metalice utilizând membrane compozite de nanofiltrare** se încadrează în totalitate în utilizarea ingineriei chimice de proces în diverse ramuri ale producției prin procese ecologice, cum sunt cele membranare, dar și de ecologizare, care presupun îndepărtarea, prin membrane, diverselor specii chimice impurificatoare din efluenți.

Prioritățile pe care le au cercetările întreprinse și prezentate în teza de doctorat, membranele compozite și nanofiltrarea soluțiilor de azotat sau toriu, sunt în totalitate validate de articole în reviste de specialitate dintre care trei în publicații de impact mare (Q1 sau Q2).

Studiile au avut, ca premiză, că procesele membranare pot fi dezvoltate atât în direcția tratării unor efluenți cu compoziție dată cât și separarea recuperativă a unor specii chimice de interes aplicativ de înaltă importanță.

Întrebările de bază care s-au avut în abordarea studiilor de față au fost următoarele:

- se pot obține membrane compozite, pentru nanofiltrare, specifice speciilor chimice în urme?
- rejecția (îndepărtarea) ionului nitrat poate fi realizată prin membrane dedicate procesului de nanofiltrare?
- toriul se poate separa recuperativ din diverse deșeuri prin procese membranare?
- dezvoltarea nanofiltrării ca proces, de o eficiență tehnico-economică cunoscută, se pretează la aplicațiile concrete cerute în teza de doctorat?

Teza de doctorat: **Contribuții la studiile experimentale privind rejecția anionului nitrat în urme din apă și recuperarea toriului din matrici metalice utilizând membrane compozite**

de nanofiltrare a avut ca obiectiv central obținerea de membrane compozite și aplicarea acestora în procese de separare, îndepărtare și separare recuperativă.

Specific, teza de doctorat prezintă rezultatele cercărilor în direcția soluționării următoarelor obiective specifice:

1. obținerea de membrane compozite polimer - polimer
2. sinteza membranelor compozite polimer - complexant
3. prepararea de membrane compozite polimer – nanoparticule – complexant specific
4. caracterizarea membranelor realizate prin tehnici de înaltă performanță
5. aplicarea nanofiltrării, utilizând membranele preparate, la îndepărtarea (rejectia) ionului nitrat din soluții apoase diluate
6. separarea recuperativă a toriului din diverse deșeuri prin nanofiltrare și electroliză

Metodologia de cercetare adoptată pentru fiecare obiectiv specific:

1. Membranele polimer-polimer au fost realizate prin metoda inversiei de fază a unei soluții polimerice diluate (acetat de celuloză-AC, chitosan-Chi) în porii unei membrane capilare (*hollow fiber*) din propilenă.

2. Membranele compozite polimer – agent complexant au presupus prepararea unei soluții diluate de polimer (poli-eter-eter-cetonă-sulfonată-sPEEK) și eter coroană (eter 4-amino-benzo-15-coroană-5 ABCE) urmată de inversia de fază a soluției care conține și eterul coroană.

3. Membranele polimer – nanoparticule – agent complexant s-au realizat prin inversia de fază a unor soluții de acetat de celuloză sau polisulfonă. În soluția de polimer s-au dispersat nanoparticule de argint obținute prin reducere *in situ* și adăugare de nitron, ca agent de complexare.

4. Caracterizarea membranelor a fost realizată prin microscopie electronică de baleaj (SEM), microscopie electronică de transmisie (TEM)), analiza termică gravitațională (TG), calorimetrie diferențială cu baleaj (DSC)), analiza prin spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), microscopie în infraroșu (MIR), analiza prin dispersia energiei razelor X (EDAX), spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS) – și determinări de proces dedicate.

5. Nanofiltrarea soluțiilor diluate de ioni nitrat a fost realizată într-un recipient cu agitare sub presiune de gaz inert, pentru membranele plane debitate în discuri.

6. Nanofiltrarea soluțiilor conținând toriu s-a efectuat într-un separator cu un fascicul fibre capilare, prin introducerea soluției de separat prin membrane.

Cele cinci capitolele ale tezei de doctorat sunt:

Capitolul 1. Membrane și procese membranare, prezintă o siteză a literaturii de specialitate

Capitolul 2. Membrane nanocompozite polimer/ nanoparticule de Ag și nitron pentru rejectia (îndepărtarea) anionului nitrat din soluții apoase, ilustrează obținerea unor membrane plane de acetat de celuloză și polisulfonă cu nanoparticule de argint sau nanoparticule de argint și nitron, pentru rejectia anionului nitrat din ape.

Capitolul 3. Separarea recuperativă a toriului și wolframului prin electroliză membranară și nanofiltrare, arată modul de recuperare a toriului (minoritar) și wolframului (majoritar) din electrozi de sudură de înaltă temperatură prin procese membranare

Capitolul 4. Separarea recuperativă cu membrane compozite a toriului, wolframului și aluminiului prin electroliză membranară și nanofiltrare, subliniază posibilitatea separării și recuperării unor elemente din electrozii de sudură de înaltă temperatură prin procese membranare

Capitolul 5. Recuperarea toriului din soluții apoase diluate prin nanofiltrare cu membrane compozite polimer-eter coroană, se indică cum sunt preparate și utilizate la recuperarea (rejecția) toriului din ape membranele din sPEEEK și sPEEK-ABCE.

Teza de doctorat **Contribuții la studiile experimentale privind rejecția anionului nitrat în urme din apă și recuperarea toriului din matrici metalice utilizând membrane compozite de nanofiltrare** conține **172** pagini, **63** figuri, **13** tabele, și **271** trimiteri bibliografice.

PARTEA A. SINTEZA LITERATURII DE SPECIALITATE

Capitolul 1. MEMBRANE ȘI PROCESE MEMBRANARE

Dacă ne concentrăm asupra proceselor membranare, se poate afirma că membrana este o fereastră a unui sistem multicomponent (Figura 1), cu permeabilitate selectivă pentru speciile chimice ale sistemului [5].

Selectivitatea sistemului poate fi asigurată atât prin reglarea parametrilor ferestrei cât și prin alegerea adecvată a forței motrice care conduce procesul [6].

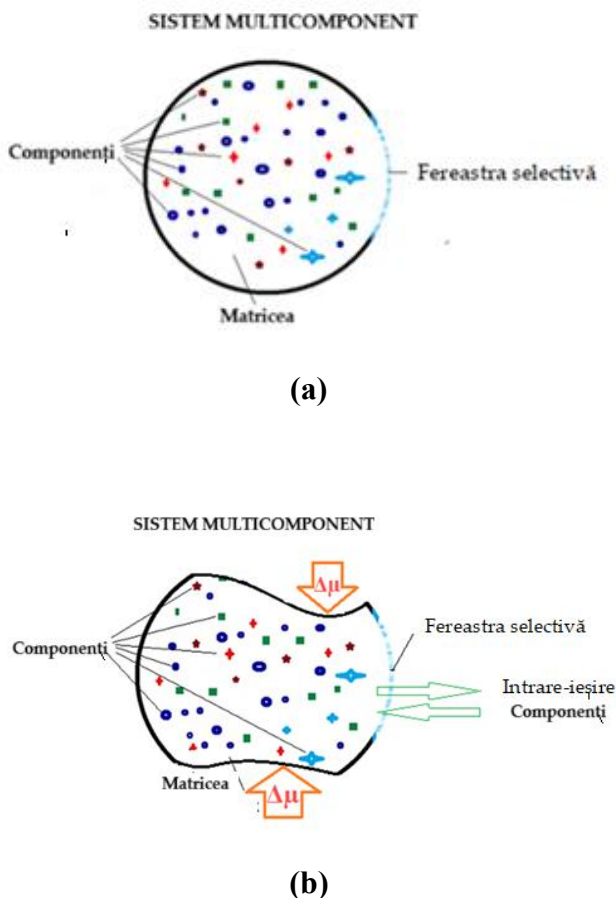


Figura 1. Sistem multicomponent mărginit de o fereastră selectivă: ioni, molecule mici, macromolecule, nanoparticule, microparticule, microorganisme și virusuri, particule în suspensie: (a) sistem în echilibru; (b) sistem supus unui diferit potențial electrochimic ($\Delta\mu$) [6].

Această membrană permite separarea sistemului complex format dintr-un solvent în care se găsesc dizolvate unele specii chimice ionice, molecule, macromolecule și unele dispersate macromolecule sau/și agregate moleculare și particule.

Pentru a decurge procesul membranar de separare sistemul trebuie să se afle sub o constrângere sau o diferență de potențial electrochimic sau forță motrice ($\Delta\mu$) (Figura 1).

PARTEA B. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Capitolul 2. MEMBRANE NANOCOMPOZITE POLIMER/ NANOPATICULE DE Ag ȘI NITRON PENTRU REJECTIA (ÎNDEPĂRTAREA) ANIONULUI NITRAT DIN SOLUȚII APOASE

Capitolul 2 include rezultatele prezentate în publicația raportată doar de doctorand:
Razvan, A., **Man, G. T.**, Dumitru, F. *, Pandele, M., Trusca, R., Motelica, L., ... & Nechifor, G.*
(2024). Nanocomposite membranes prepared from cellulose acetate or polysulfone with Ag0
nanoparticles and nitron reagent for nitrate ion removal. *Desalination and Water Treatment*, 318,
100400. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100400>

Obiectivele specifice tratate în acest capitol sunt:

- obținere de membrană asimetrică din polisulfonă prin inversie de fază (Psf)
- prepararea de membrană asimetrică din acetat de celuloză (CA)
- sinteza de membrană compozită Psf și CA cu nanoparticule de argint
- sinteza de membrană compozită conținând plimer/nanoparticule de argint și nitron
- nanofiltrarea soluțiilor apoase conținând anioni azotați cu membranele compozite preparate
- propunerea unui mecanism de îndepărtarea, prin nanofiltrare, a anionilor azotați

2.1. Introducere

Datorită solubilității lor ridicate în apă, nitrații și nitriții sunt poluanți comuni ai apei, atunci când sunt utilizați în îngrășăminte care conțin azot [51].

În Europa, Directiva privind nitrații (91/676/CEE) și Directiva privind apa potabilă (98/83/CE) [52, 53] vizează controlul poluării cu azot și stabilirea unei concentrații maxime admisibile de nitrați de 50 mg/L în apele de suprafață sau subterane ca surse de apă potabilă.

Acest capitol se referă la prima utilizare a nitronului ca și complexant în membrane nanocompozite concepute pentru nanofiltrare. Știind că membranele de nanofiltrare sunt inefficiente în respingerea ionului monovalent de nitrat, am avut în vedere prepararea membranelor polisulfonice din acetat de celuloză funcționalizate cu reactivul selectiv pentru nitrați, nitron, un compus heterociclic utilizat de peste 100 de ani ca reactiv pentru determinarea gravimetrică a nitratului [88]. Având în vedere descoperirile recente din chimia nitronului, și anume cunoștințele despre formarea unor complexe foarte stabile cu metale de fabricație [89-92], am exploatat acest fapt pentru a facilita ancorarea liganzilor nitron pe suprafața membranei nanoparticulelor de Ag0. Pentru a valorifica beneficiile aduse atât de nanoparticulele de Ag0, cât și de nitron în membrane, am sintetizat noi membrane pe bază de acetat de celuloză (CA) și polisulfonă (Psf): M1 (CA 20%), M2 (CA 20% + nanoparticule de Ag0), M3 (CA 20% + nanoparticule de Ag0, impregnate cu nitron), M4 (CA 20% + Ag+: complex nitron, raport molar 1:1), M5 (Psf 15%), M6 (Psf 15% + nanoparticule de Ag0), M7 (Psf 15% + nanoparticule de Ag0, impregnate cu nitron) și M8 (Psf

15% + Ag⁺: complex nitron, raport molar 1:1), potrivite pentru procesul de nanofiltrare și capabile să îndepărteze ionii de nitrați „prin precipitare” pe suprafața membranei.

2.2. Rezultate și discuții

2.2.1. Spectre FTIR și cartografiere microscopic IR a membranelor

Pentru a obține informații asupra structurii și morfologiei membranelor s-a efectuat analiza microscopia FTIR și cartografierea IR a membranelor (Figura 2)

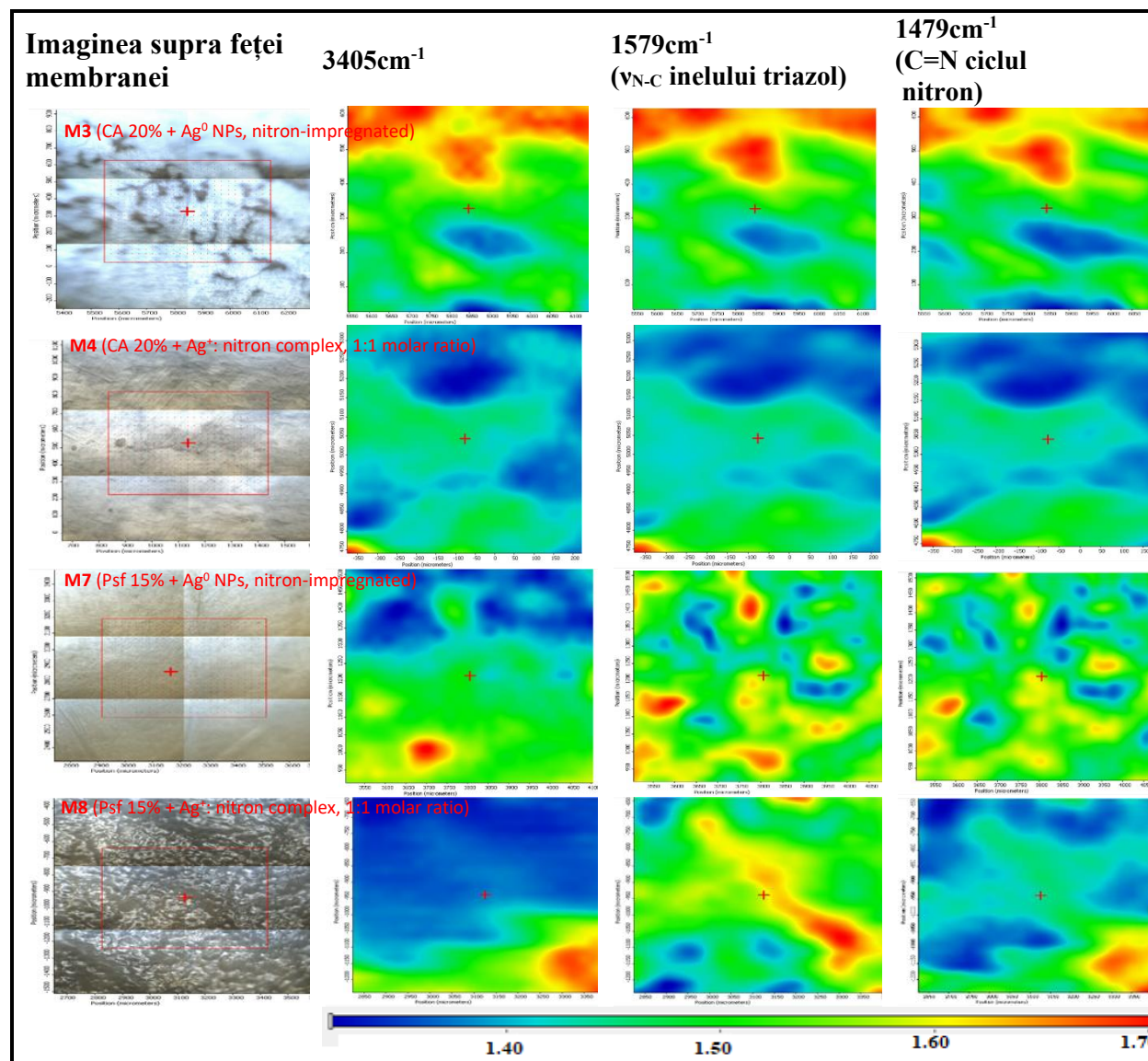


Figura 2 Imagini de microscopie FTIR înregistrate pe membranele M3 (CA 20% + Ag⁰ NP, impregnate cu nitron), M4 (CA 20% + Ag⁺: complex nitron, raport molar 1:1), M7 (Psf 15% + Ag⁰ NP, impregnate cu nitron) și M8 (Psf 15% + Ag⁺: complex nitron, raport molar 1:1); hărțile sunt codificate prin culori în funcție de intensitatea înălțimii vârfurilor (intensitățile mici sunt codificate cu albastru, iar intensitățile mari cu roșu, intensitățile intermediare sunt codificate cu verde, galben și portocaliu).

Experimentele privind permeabilitatea la apă (Figura 3) au arătat că membranele M1-M8 sunt potrivite pentru utilizarea în procesul de nanofiltrare, valorile fluxului de apă variind între 86,78-123,4 L/m²·h pentru membranele pe bază de acetat de celuloză, M1-M4, și între 23,44-37,87 L/m²·h pentru membranele pe bază de polisulfonă, M5-M8, în experimente de filtrare în capăt mort la o presiune Așa cum se arată în Figura 2.10, măsurătorile de permeabilitate la apă au arătat o ușoară creștere a fluxului de apă pură prin membranele M6 (Psf 15% + Ag0 NPs), M7 (Psf 15% + Ag0 NPs, impregnate cu nitron) și M8 (Psf 15% + Ag+: complex nitron, raport 1:1) în comparație cu membrana M5 (Psf 15%), utilizată ca referință. În ceea ce privește permeabilitatea M6-M8, creșterea fluxului de apă prin membrane poate fi corelată cu hidrofilicitățile mai mari aduse de încorporarea nanoparticulelor de Ag0 în aceste membrane [83] și, de asemenea, cu modificările induse de argint în morfologiile membranelor. În soluțiile de alimentare, concentrația de NO₃⁻ de 100 mg/L a fost menținută constantă pentru toate valorile pH-ului.

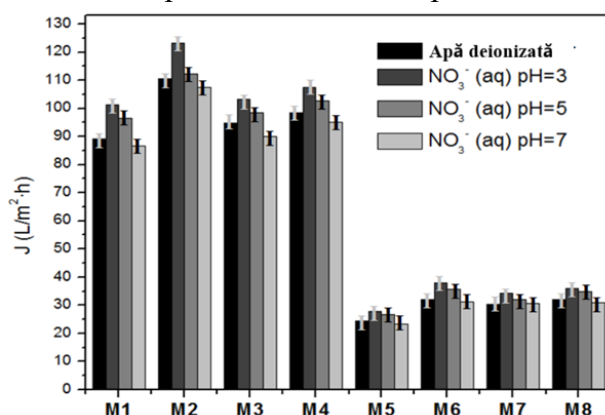


Figura 3. Valorile fluxului de apă pentru membranele M1-M8 în experimentele de

Tabelul 1. Valorile de retenție a nitraților pentru membranele M1-M8 în experimentele de nanofiltrare de tip „end-end”. Experimentele au fost repetate de trei ori, iar rezultatele prezentate sunt valori medii, s.d. = ±3%

Membrană	R (%) NO ₃ ⁻ (aq) pH=3	R (%) NO ₃ ⁻ (aq) pH=5	R (%) NO ₃ ⁻ (aq) pH=7
M1	13,10	15,75	18,00
M2	42,30	59,48	73,,78
M3	69,54	87,82	94,40
M4	55,68	76,45	87,21
M5	8,20	11,04	13,15
M6	23,48	28,63	32,20
M7	34,20	38,96	43,44
M8	30,15	33,65	40,08

Capitolul 3. SEPARAREA RECUPERATIVĂ A TORIULUI ȘI WOLFRAMULUI PRIN ELECTROLIZĂ MEMBRANARĂ ȘI NANOFILTRARE

Capitolul 3 include rezultatele prezentate în publicația raportată doar de doctorand:

Man, G. T., Albu, P. C., Popescu, D. I., Marinescu, V.E. & Nechifor, A. C. (2024). Thorium Recovery from the Tungsten Welding Electrodes by Electrolysis and Nanofiltration. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 86(2), pp.81-92

De asemenea **capitolul 3** include o parte din publicația raportată doar de doctorand:

Man, G. T., Iordache, A. M., Popescu, D. I., Zgavarogea, I. R., & Șuțan, N. A. (2026). Thorium Valorization at the Interface of Technology, Risk, and Sustainability. *Toxics*, 14(3), 193. <https://doi.org/10.3390/toxics14030193>

Obiectivele specifice tratate în acest capitol sunt:

- prepararea prin nanofiltrare a membranelor compozite din fibre tubulare din polipropenă cu chitosan (Chi/PPHFM)
- obținerea prin nanofiltrare a membranelor compozite din fibre tubulare din polipropena cu terpolimer sulfonat de etilen-propilen-dienă (sEPDM/PPHFM)
- electroliza prin membrane a electrozilor de sudură de temperatură înaltă
- nanofiltrarea soluțiilor cu toriu și wolfram din cele două compartimente ale electrolizorului membranar
- interpretarea separării toriului și wolframului prin diagrame Pourbaix a rezultatelor obținute

3.1. Introducere

Apariția toriului în deseurile de dispozitive, echipamente electrice și electronice (EEED) este surprinzătoare, dar și nedorită [103, 104]. Prezența toriului printre EEED este cauzată de multiplele sale aplicații domestice (creuzete, mantale electrice, caramizi refractare, aparate opto-electronice) [105, 106]. Toriul se utilizează și pentru realizarea electrozilor de sudură pentru temperaturi înalte [107, 108]. Concentrația toriului în electrozii de sudura din wolfram este cuprinsă între 1.0 și 7.0%, ceea ce impune separarea sa recuperativă [110].

3.2. Rezultate și discuții

Nanofiltrarea dispersiilor de dioxid de toriu se efectuează, la o presiune de la 5 până 9 atmosfere, prin cele două tipuri de membrane preparate într-un modul (Figura 4) în care dispersia este soluția de alimentare, concentratul conține dioxid de toriu, iar permeatul este o soluție apoasă de pH impus.

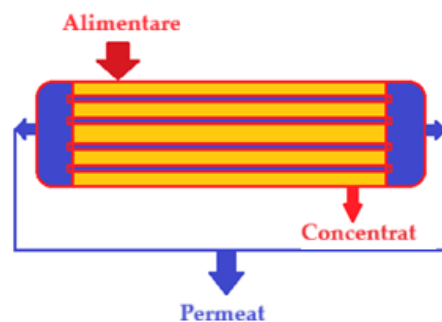


Figura 4. Nanofiltrarea dispersiilor de dioxid de toriu în soluții de pH impus (soluție de alimentare)

După două ore de electroliză se analizează suprafața electrodului (Figura 5) observându-se, în aria aleasă (Figura 5b), eliminarea toriului din matricea electrodului de wolfram.

În acest caz compoziția deteminată prin EDAX relevă W 94.3 și O 5.7.

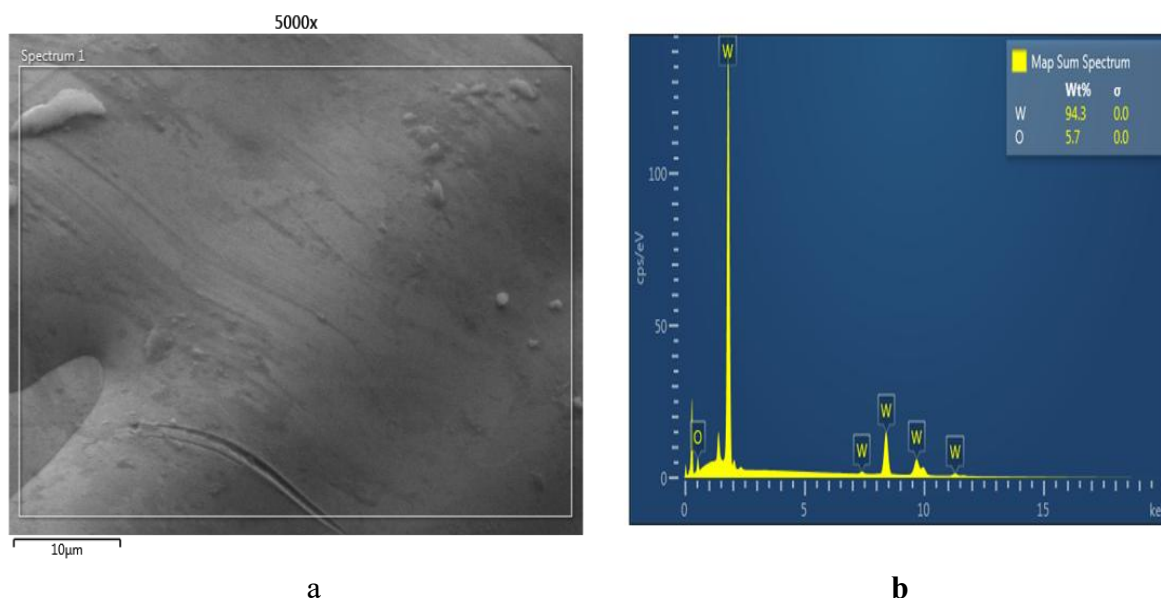


Figura 5. Microstructura ariei electrodului după dizolvarea anodică a toriului (a) și analiza EDX a ariei alese (b)

Rezultatele obținute au fost interpretate prin utilizarea diagramelor Pourbaix (Figura 6).

Performanțele hidrodinamice, fluxurile de permeat, au fost urmărite variind presiunea de lucru (Figura 7).

Eficiența separării (recuperării) (*EE*) nanodispersiei acide și, respectiv, alcaline în funcție de presiunea în modulul de nanofiltrare (Figura 8).

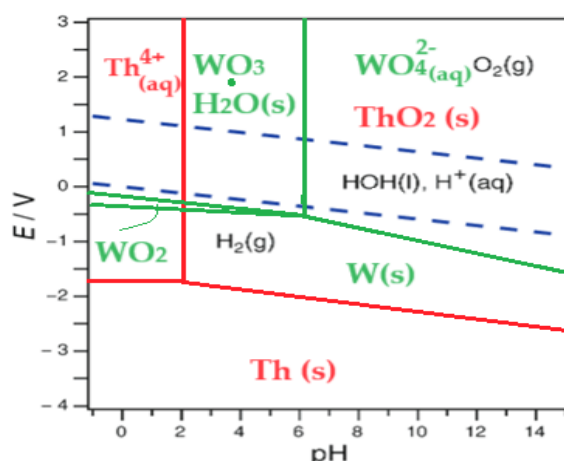


Figura 6. Diagramele Pourbaix suprapuse ale toriului (roșu) și wolframului (verde) și domeniul de stabilitate al apei (paralele albastre)

Rezultatele obținute sunt în bună corelație cu rezultatele prezentate în literatura de specialitate [136].

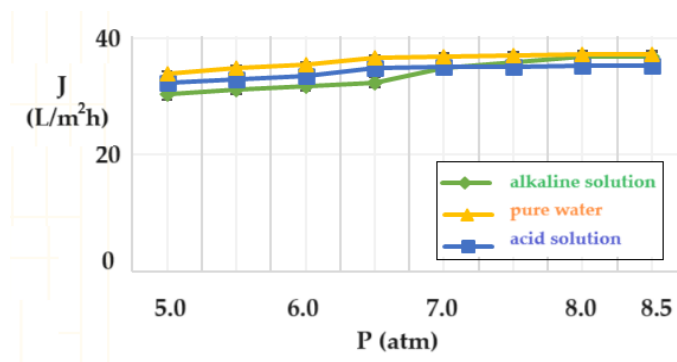


Figura 7. Variația fluxurilor (J) de apă pură, nanodispersiei acide și, respectiv, alcaline în funcție de presiunea în modulul de nanofiltrare

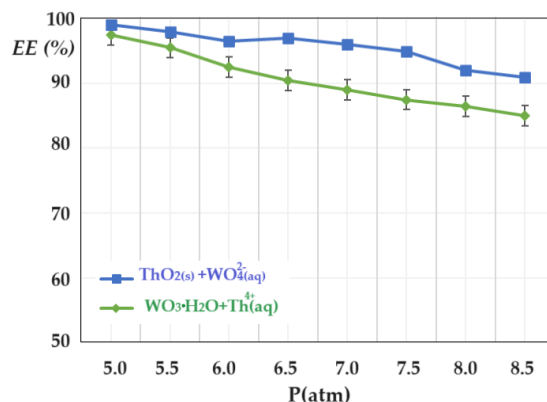


Figura 8. Variația eficienței separării (recuperării) (EE) nanodispersiei acide și, respectiv, alcaline în funcție de presiunea în modulul de nanofiltrare

Capitolul 4. SEPARAREA RECUPERATIVĂ CU MEMBRANE COMPOZITE A TORIULUI, WOLFRAMULUI ȘI ALUMINIULUI PRIN ELECTROLIZĂ MEMBRANARĂ ȘI NANOFILTRARE

Capitolul 4 include rezultatele prezentate în publicația raportată doar de doctorand:

Man, G. T., Albu, P. C., Nechifor, A. C., Grosu, A. R., Popescu, D. I., Grosu, V.-A., Marinescu, V. E., & Nechifor, G. * (2024). Simultaneously Recovery of Thorium and Tungsten through Hybrid Electrolysis–Nanofiltration Processes. *Toxics*, 12(2), 103. <https://doi.org/10.3390/toxics12020103>

De asemenea **capitolul 4** include o parte din publicația raportată doar de doctorand:

Man, G. T., Iordache, A. M., Popescu, D. I., Zgavarogea, I. R., & Șuțan, N. A. (2026). Thorium Valorization at the Interface of Technology, Risk, and Sustainability. *Toxics*, 14(3), 193. <https://doi.org/10.3390/toxics14030193>

Obiectivele specifice tratate în acest capitol sunt:

- Prepararea membranelor plane din poli-eter-eter-cetonă sulfonată
- Obținerea de membrane compozite din membrane tubulare de polipropenă, ca suport (PHF-M), și chitosan de masă moleculară înaltă ca strat activ, selectiv, (C-PHF-M)
- Electroliza membranară a electrozilor de sudură (W/Th/Al) de temperatură înaltă
- Nanofiltrarea sistemelor coloidale provenind de la electroliza membranară, care includ compuși de wolfram, toriu și aluminiu
- Interpretarea rezultatelor electrolizei prin diagrame Pourbaix

4.1. Introducere

Dezvoltarea unor tehnologii de recuperare a metalelor din deșeuri urbane presupune argumente solide privind valoarea metalelor separate sau impactul negativ asupra mediului dacă acestea nu sunt separate și reciclate [146-148]. Un caz special, relatat recent [149] arată că în deșeurile urbane pot să apară metale ca toriu sau wolframul care provin de la echipamente electrice și electronice sau materialele folosite în construcții [150,151].

4.2. Rezultate și discuții

Interesul pentru elementul toriu este argumentat atât pentru că este un material cu potențial imens pentru generarea de energie, inclusiv energia nucleară dar și pentru că deși este radioactiv constituie obiectul unor aplicații domestice care valorifică rezistența la temperaturi înalte a dioxidului de toriu (lămpi, mantale de protecție, creuzete, electrozi de sudură) sau pentru indicii sau de refracție deosebit (lentile, ochelari aparatură opto-electronică de înaltă rezoluție).

4.2.1. Caracteristicile membranei

Spectroscopia cu raze X prin dispersie de energie a membranei după menținere în baia de hidroxid de calciu (Figura 9) a furnizat compoziția elementală.

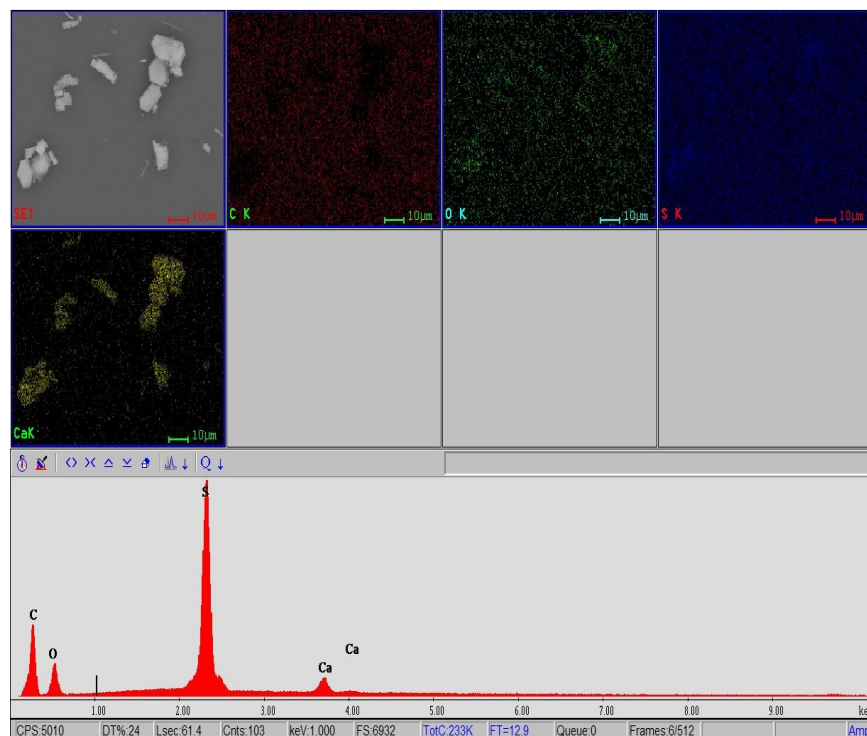


Figura 9. Spectroscopie cu raze X prin dispersie de energie a membranei după menținere în baia de hidroxid de calciu.

4.2.2. Electroliza electrozilor de wolfram pentru recuperarea toriului și wolframului

Materia prima necesară procesului hibrid de recuperare a toriului o constituie resturile și capetele de electrozi de sudură la temperaturi înalte. Aceste materiale se pot colecta selectiv pe șantierelor de construcții sau halele de producție industrială și se pot supune electrolizei membranare urmate de nanofiltrare când toriul se recuperează ca dioxid de toriu, iar wolframul ca soluție de wolframat.

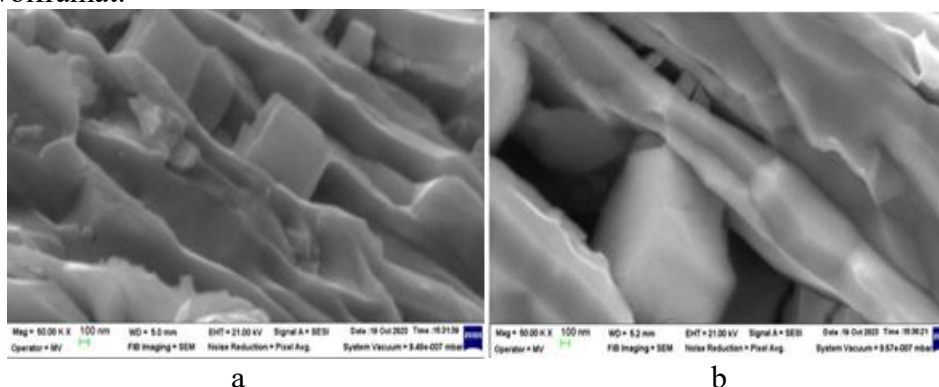


Figura 10. Imaginea obținută prin microscopie electronică cu baleiaj pentru: a) secțiunea electrodului 20.000X, detaliul secțiunii electrodului 50.000X

Distribuția elementală (Figura 11 a,b) confirmă supoziția că wolframul formează filamente și plachete ce sunt unite cu cuburi nanometrice de dioxid de toriu. Aluminul, care este distribuit pe

întreaga suprafață a fracturii electrodului (Figura 10) acoperă cu precădere filamentele și plăcile de wolfram sugerând că este un element cu rol de liant. Compoziția cantitativă a suprafeței (Figura 11a) este prezentată în figura 11 b: W 89.4%; toriu 7.1%; oxigen 2.5% și aluminiu 1.0%.

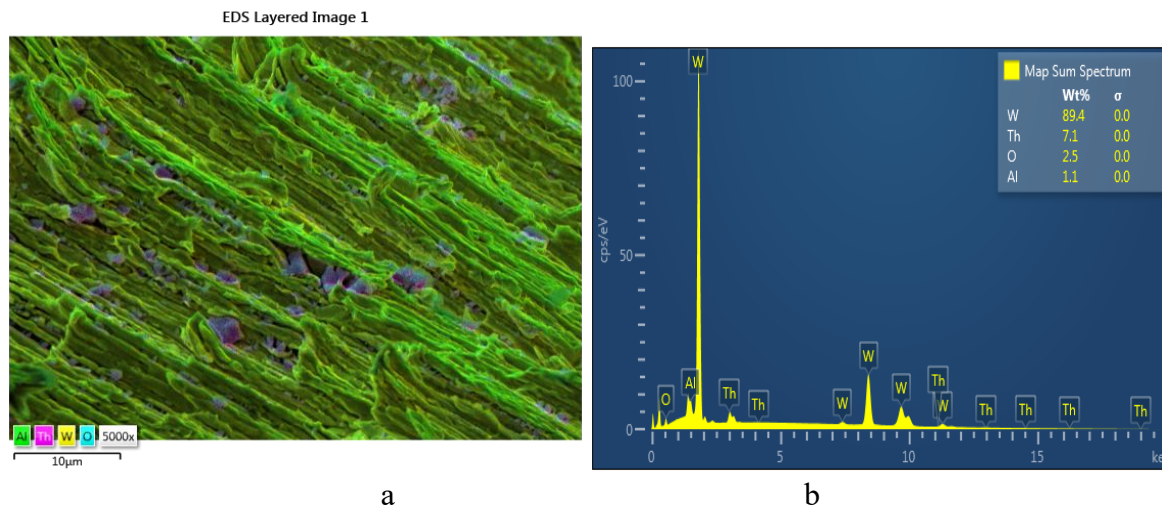


Figura 11. Compoziția cantitativă a suprafeței (a) este prezentată în partea (b)

Schema instalației hibride de electroliză membranară și nanofiltrare a electrozilor de wolfram este prezentată în figura 12.

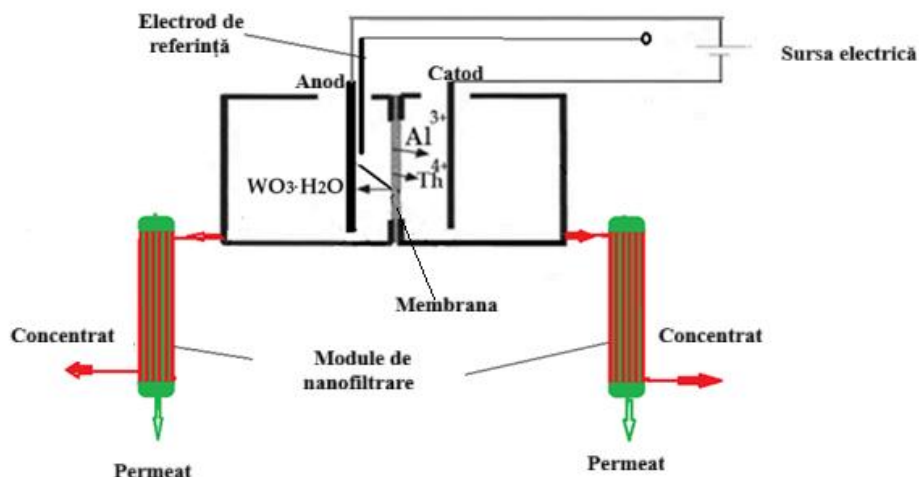


Figura 12. Schema instalației hibride de electroliză membranară și nanofiltrare a electrozilor de wolfram

Interpretarea rezultatelor a fost realizată, suprapunând diagramele Pourbaix [197-200] a celor trei elemente (Figura 13) și se pot preciza, la potențial constant, speciile chimice pentru fiecare pH din spațiul anodic (Tabel 2).

La potențialul 20,0 V și pH zero în spațiul anodic și pH 13 în spațiul catodic, în urma electrolizei, wolframul se va regăsi sub formă de acid wolframic $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s), toriul ca Th^{4+} (aq), iar aluminiul ca Al^{3+} (aq) (Figura 13). Cei doi cationi, Th^{4+} și Al^{3+} , vor migra către catod, iar acidul

wolframic va rămâne în spațiul anodic. Wolframul din spațiul anodic va fi recuperat prin nanofiltrare prin modulul atașat acestui spațiu. Toriul se va imobiliza ca solid în spațiul catodic sub formă de dioxid de toriu (ThO_2), iar ionul aluminiu va trece în aluminat de sodiu (AlO_2^-), solubil. Prin nanofiltrarea [201-203] soluției din spațiul catodic prin modulul atașat acestui spațiu se va reține dioxidul de toriu pe membrana (concentrat) și ionul aluminat ca permeat.

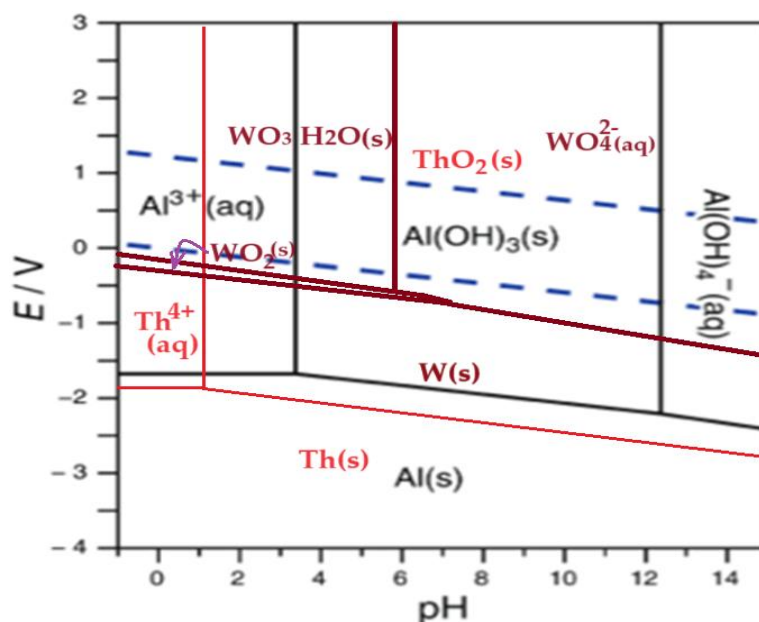


Figura 13. Diagramele Pourbaix suprapuse ale wolframului (violet) , toriului (roșu), aluminiului (negru) și liniile punctate cu albastru care delimitează domeniul de stabilitate al apei.

Tabelul 2. Speciația elementelor wolfram, toriu și aluminiu în funcție de potențialul și pH-ul din spațiul anodic și pH 13 în spațiul catodic

Element metalic sau grupare reactivă pe membrana	Speciație element metalic la pH variabil în spațiul anodic, la pH 13 spațiul catodic și 20,0V potențial anodic				
	0-1	1-3	3-6	6-12	>12
Wolfram	$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{WO}_4^{2-}(\text{aq})$
Toriu	$\text{Th}^{4+}(\text{aq})$	$\text{ThO}_2(\text{s})$	$\text{ThO}_2(\text{s})$	$\text{ThO}_2(\text{s})$	$\text{ThO}_2(\text{s})$
Aluminiu	$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	$\text{AlO}_2^-(\text{aq})$
sPEEK-M*)	$\text{HSO}_3\text{-Ar}$	$\text{HSO}_3\text{-Ar}$	$\text{^-SO}_3\text{-Ar}$	$\text{^-SO}_3\text{-Ar}$	$\text{^-SO}_3\text{-Ar}$
C-PHF-M**)	$\text{^+H}_3\text{N-R}$	$\text{^+H}_3\text{N-R}$	$\text{^+H}_3\text{N-R}$	$\text{H}_2\text{N-R}$	$\text{H}_2\text{N-R}$

*) Ar- rest aromatic; **) R-rest alchilic; aq-apos (soluție); s-solid

Variația concentrației toriului în permeat la nanofiltrarea nanodispersiei de dioxid de toriu în funcție de pH: albastru dioxid de toriu obținut din procesul de electroliză al electrodului de sudură, iar verde dioxid de toriu obținut prin precipitarea din soluție (Figura 14)

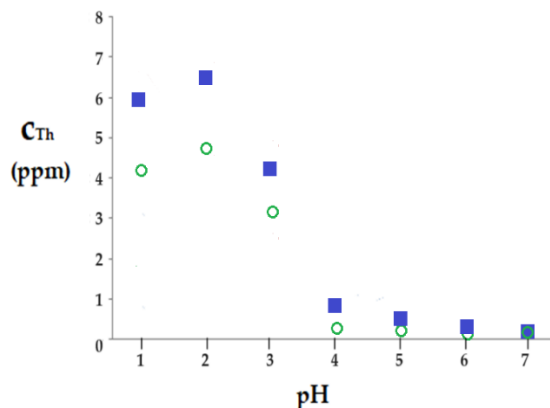


Figura 14. Variația concentrației toriului în permeat la nanofiltrarea nanodispersiei de dioxid de toriu în funcție de pH: albastru dioxid de toriu obținut din procesul de electroliză al electrodului de sudură, iar verde dioxid de toriu obținut prin precipitarea din soluție

CAPITOLUL 5. RECUPERAREA TORIULUI DIN SOLUȚII APOASE DILUATE PRIN NANOFILTRARE CU MEMBRANE COMPOZITE POLIMER-ETER COROANĂ

Capitolul 5 include rezultatele prezentate în publicația raportată doar de doctorand:

Nechifor, A. C., Albu, P. C., Motelica, L., **Man, G. T.**, Grosu, A. R., Tanczos, S.-K., Grosu, V.-A., Marinescu, V. E., & Nechifor, G. * (2024). Thorium Recovery with Crown Ether–Polymer Composite Membranes. *Applied Sciences*, 14(21), 9937. <https://doi.org/10.3390/app14219937>

De asemenea **capitolul 5** include o parte din publicația raportată doar de doctorand:

Man, G. T., Albu, P. C., Nechifor, A. C., Grosu, A. R., Tanczos, S.-K., Grosu, V.-A., Ioan, M.-R., & Nechifor, G. * (2023). Thorium Removal, Recovery and Recycling: A Membrane Challenge for Urban Mining. *Membranes*, 13(9), 765. <https://doi.org/10.3390/membranes13090765>

Obiectivele specifice tratate în acest capitol sunt:

- Prepararea membranelor plane de poli-eter-eter-cetonă sulfonată (sPEEK)
- Prepararea de membrane compozite plane pe bază de poli-eter-eter-cetonă sulfonată (sPEEK) și eter 4-amino-benzo-15-coroana-5 (ABCE).
- Caracterizarea morfologică, compozițională, structurală și a performanțelor de proces ale membranelor preparate
- Recuperarea (reținerea sau rejecția) toriului prin nanofiltrare folosind membranele obținute

5.1. Introducere

Indiferent de natura sistemelor din care provine toriul, ape naturale ce vin în contact cu minereuri conținând pământuri rare sau deșeuri industriale metalice compozite, acesta trebuie recuperat, îndepărtat, separat, reiectat sau reținut [51].

5.2. Rezultate si discuții

Caracterizarea morfologică, compozițională și structurală a membranelor preparate a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), dispersia energiei razelor X (EDAX) și analiza termică (TG și DSC), iar performanțele în procesul de rejecție a toriului din soluții apoase acide s-a efectuat prin determinarea fluxurilor de permeat (J) și a retenției de toriu (R%).

5.2.1. Caracterizarea membranelor preparate

5.2.1.1. Caracterizarea morfologică

Morfologia secțiunii celor două membrane: membrana sPEEK (Figurila 15) și membrana compozită ABCE-sPEEK a fost examinată în secțiune și pe suprafața superioară selectivă utilizând microscopia electronică cu baleiaj (Figura 16).

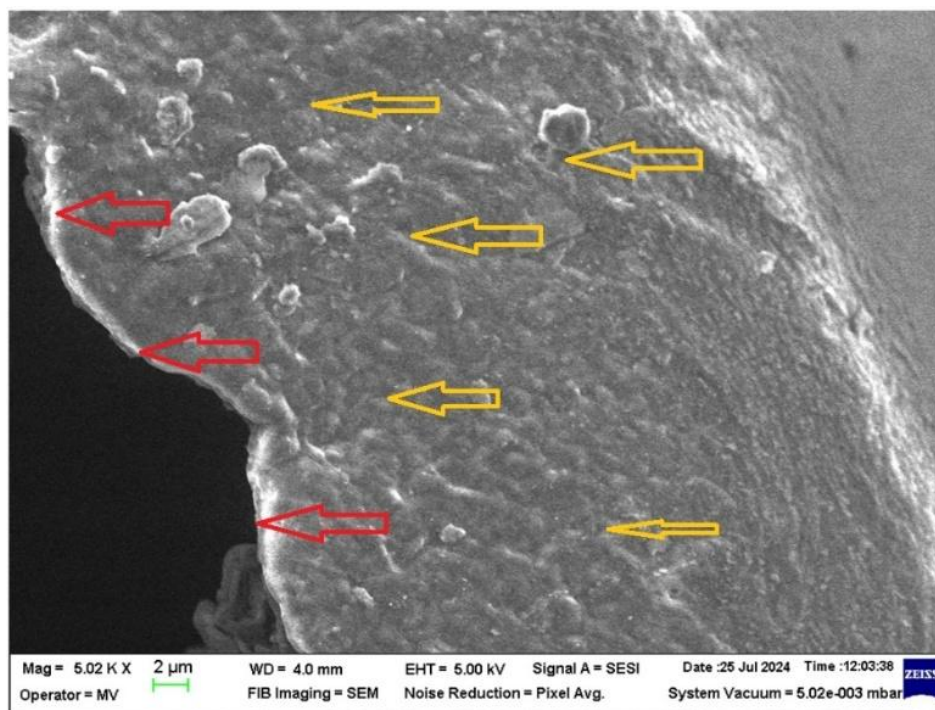


Figura 15. Imagini de microscopie electronică de baleiaj ale membranei sPEEK secțiune;

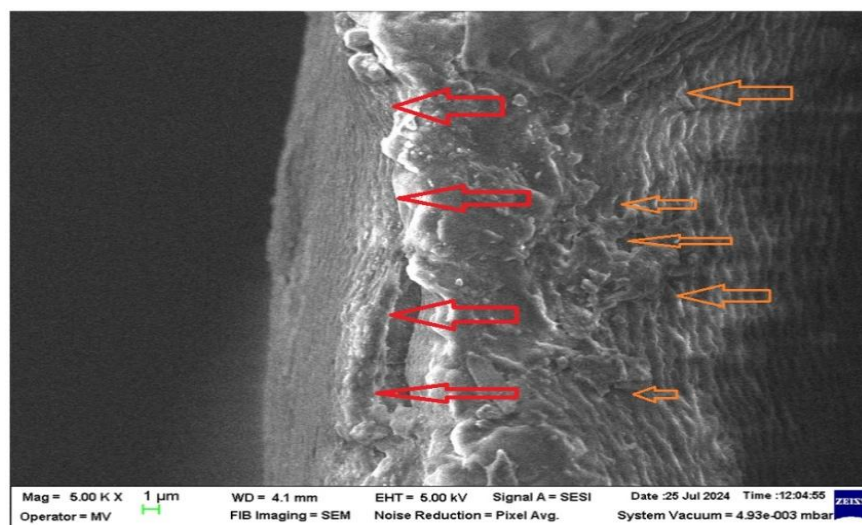


Figura 16. Imaginile de microscopie electronică de baleaj ale membranei compozite ABCE-sPEEK: secțiune;

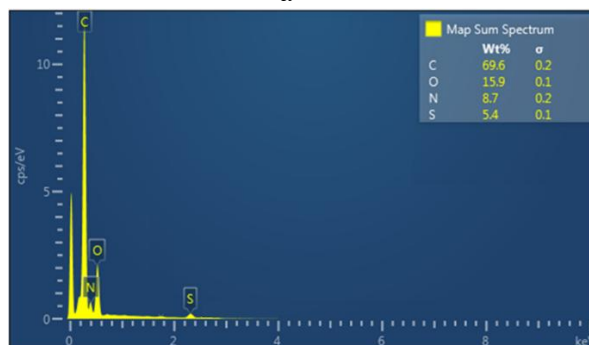
5.2.1.2. Analiza compozițională

Analiza compozițională (EDAX) s-a efectuat pe suprafața membranelor (Figurile 17 a și b).

Spectrul EDAX al membranei sPEEK (Figura 17) reliefează prezența carbonului 80.5%, oxigenului 12.5% și sulfurii 6.8%



a



b

Figura 17. Spectroscopie cu raze X cu dispersie de energie: a-membrană sPEEK; b-membrană compozită ABCE-sPEEK

Apariția dioxidului de toriu este legată și ea de pH-ul soluției [268, 269], dar în această lucrare se are în vedere separarea toriului din soluții acide, pH de la 0 la 4, când specia chimică predominantă este Th^{4+} (Figura 18).

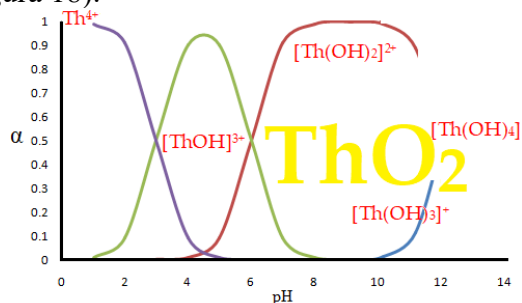


Figura 18. Diagrama de stabilitate ipotetică a hidroxo-complexșilor de toriu în mediu apos retipărită din [249].

5.2.1.3. Determinarea performanțelor hidrodinamice ale membranelor preparate

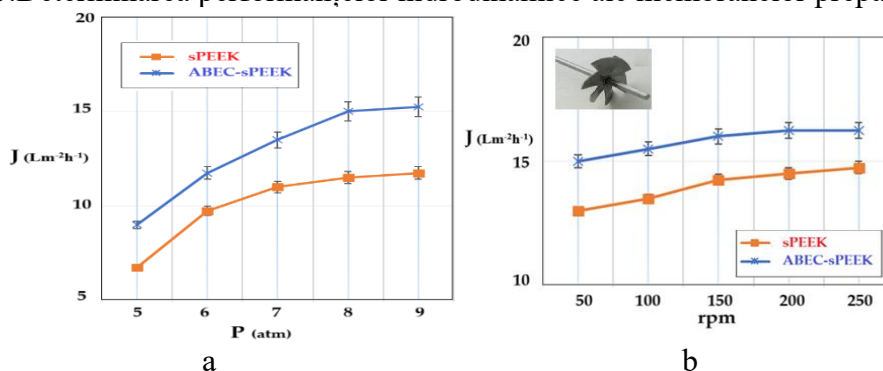


Figura 19. Dependența fluxului de permeat (J) de: a-presiunea de lucru (P), b-regimul de agitare (rpm)

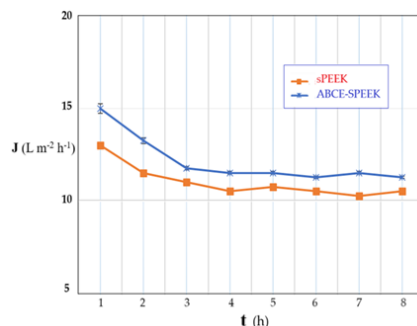


Figura 20 Dependența fluxului (J) în funcție de timpul de operare: membrana sPEEK (orange) și membrana compozită ABCE-sPEEK (albastru)

Performanțele membranei compozite ABCE-sPEEK sunt în toate situațiile de operare superioare performanțelor membranei de referință sPEEK.

PARTEA C. Concluzii generale, originalitatea și perspectivele cercetărilor

C. 1. Concluzii generale

Teza de doctorat: **Contribuții la studiile experimentale privind rejecția anionului nitrat în urme din apă și recuperarea toriului din matrici metalice utilizând membrane compozite de nanofiltrare** reprezintă exemplificarea originală, teoretică și experimentală, a utilizării membranelor compozite în diverse și importante separări de specii chimice.

Capitolul 1 - SINTEZA LITERATURII DE SPECIALITATE, arată următoarele:

- 1. Membranele și procesele de/cu membrane s-au dezvoltat după implementarea a două tehnologii: obținerea apei potabile din apa de mare și hemodializa (rinichiul artificial).*
- 2. Membrana se constituie ca o fereastră, a unui sistem complex de specii chimice, care se deschide sub o diferență de potențial electro-chimic (forță motrice).*

Principalele forțe motrice ($\Delta\mu$) sunt următoarele:

Capitolul 2- MEMBRANE NANOCOMPOZITE POLIMER/ NANOPATICULE DE Ag ȘI NITRON PENTRU REJECȚIA (ÎNDEPĂRTAREA) ANIONULUI AZOTAT DIN SOLUȚII APOASE,

Pornind de la polimeri de acetat de celuloză sau polisulfonă, prin încorporarea fie a nanoparticulelor de Ag₀, fie a complexului nanoparticulelor de Ag₀: nitron în aceste materiale, s-au obținut opt noi membrane nanocompozite potrivite pentru utilizarea în procesele de nanofiltrare pentru rejecția (îndepărtarea) nitraților din soluții apoase.

Dintr-o analiză amănunțită a literaturii de specialitate privind îndepărtarea nitraților prin membranele comerciale de nanofiltrare, am arătat că membranele nanocompozite pe bază de celuloză, M2-M4, sunt comparabile sau chiar mai eficiente, în ceea ce privește rejecția (retenția sau îndepărtarea) și fluxurile transmembranare, decât membranele comerciale utilizate anterior în îndepărtarea nitraților prin nanofiltrare.

Performanța mai bună a membranelor nanocompozite M2-M4 în rejecția (îndepărtarea) ionilor de nitrați din soluțiile apoase poate fi explicată printr-un mecanism combinat de chemosorbție pe centri de nitron cu adsorbție pe nanoparticule de Ag₀ sau pe materialul polimeric. Încorporarea atât a nanoparticulelor de argint, cât și a reactivului nitron în membrane a condus la îmbunătățirea performanței acestora în nanofiltrare și le-a făcut potrivite pentru rejecția (îndepărtarea) nitraților din apă. Membrana M3, obținută prin funcționalizarea acetatului de celuloză cu Ag₀/nitron, a demonstrat o rejecție ridicată a nitraților (94,4%) și o valoare a permeabilității mai bună (89,98 L/m²·h) decât membranele comerciale de nanofiltrare, iar cercetări suplimentare vor fi efectuate pentru a evalua performanța acestor membrane.

Capitolul 3 - SEPARAREA RECUPERATIVĂ A TORIULUI ȘI WOLFRAMULUI PRIN ELECTROLIZĂ MEMBRANARĂ ȘI NANOFILTRARE

Printre deșeurile de dispozitive și echipamente electrice și electronice (EEED) cele care conțin toriu sunt extrem de periculoase.

Capitolul 3 al tezei de doctorat reflectă rezolvarea obiectivelor specifice printr-o modalitate de separare recuperativă a toriului din deșeuri de electrozi de sudură la temperatură înaltă W-Th:

Pentru mineralizarea electrozilor s-a ales electroliza în mediu puternic acid (pH 1) sau puternic bazic (pH 13) la un potențial anodic de 2.0 V.

După electroliză, separarea toriului se face prin nanofiltrare printr-o membrană compozită Chi/PPHFM pentru soluția acidă și nanofiltrare printr-o membrană compozită sEPDM/PPHFM pentru soluția bazică.

Din soluția acidă se recuperează în permeat ionul de toriu, iar din soluția bazică se recuperează în concentrat dioxidul de toriu. Concomitent cu recuperarea toriului se valorifică din procesele membranare și wolframul ca acid wolframic și, respectiv, ca ion wolframat.

Eficiența separării (EE) toriului este de peste 95% la o presiune de operare de 5 atm.

Rezultatele studiului au fost interpretate și justificate prin diagrame POURBAIX.

Capitolul 4 - SEPARAREA RECUPERATIVĂ CU MEMBRANE COMPOZITE A TORIULUI, WOLFRAMULUI ȘI ALUMINIULUI PRIN ELECTROLIZĂ MEMBRANARĂ ȘI NANOFILTRARE

Obiectivelor specifice acestui capitol li s-a răspuns și se prezintă următoarele:

Recuperarea și reciclarea metalelor care generează ioni toxici în mediu este de o importanță deosebită, mai ales când aceste sunt wolframul, aluminiul și, mai ales, toriul.

S-au prezentat separarea și recuperarea wolframului, toriului și aluminiului din electrozi de sudură de temperatură înaltă, într-o instalație hibridă electroliză membranară și nanofiltrare.

Membranele utilizate sunt din poli-eter-eter-cetonă sulfonată (sPEEK) pentru separarea spațiilor anodic și catodic din celula de electroliză și chitosan depus pe membrane capilare de polipropilenă (C-PHF-M) în modulul de nanofiltrare.

Prin electroliza la 20,0V și pH variabil s-au putut separa specițiile ale celor trei elemente studiate. Condiții favorabile atât la electroliza cât și la nanofiltrare s-au obținut la pH de la 6 la 9, când s-au format ionul wolframat solubil, iar hidroxidul de aluminiu și dioxidul de toriu ca solide. Printr-o primă nanofiltrare se obține în permeat ionul wolframat iar în concentrat dioxidul de toriu și hidroxidul de aluminiu. Prin adăugare de soluție de pH 13 peste cele două precipitate se solubilizează aluminiul ca aluminat de sodiu solubil, care se va găsi după a doua nanofiltrare în permeat, dioxidul de toriu rămânând integral (eroare de $\pm 0,1$ ppm) pe membrana C-PHF-M.

Variante ale procedurii de operare a instalației hibride de electroliză și nanofiltrare au fost sugerate prin suprapunerea diagramelor Pourbaix ale wolframului, toriului și aluminiului.

Creșterea potențialului de lucru peste valoarea 20,0V nu aduce ca modificare de speciație chimică decât apariția accentuată a degăjării oxigenului molecular în spațiul anodic.

Capitolul 5 – RECUPERAREA TORIULUI DIN SOLUȚII APOASE DILUATE PRIN NANOFILTRARE CU MEMBRANE COMPOZITE POLIMER-ETER COROANĂ

În această parte a tezei de doctorat (Capitolul 5) se răspunde obiectivelor menționate privind recuperarea (rejecția) toriului din soluții apoase de concentrație similară nivelului de fond din regiunile în care se exploatează pământurile rare (10^{-4} - 10^{-7} moli/L) sau deșeuri industriale metalice compozite (10^{-3} - 10^{-6} moli/L).

Tehnica de recuperare a toriului a fost nanofiltrarea prin membrane polimerice integrale sau compozite.

A fost preparată o membrană integral polimerică din sPEEK și o membrană compozită care are încorporate sPEEK și un eter coroană (ABCE) a cărui cavitate are raza similară cu raza ionică a toriului.

Ambele membrane au fost obținute prin imersie-precipitare din soluții polimerice în acid sulfuric.

Caracterizarea complexă, morfologică, structurală și de proces, cu tehnici similare cu cele prezentate în capitolele anterioare, arată că membrana compozită are performanțe superioare, față de membrana integral polimerică, în aceleași condiții de operare.

Recuperarea (rejecția) toriului pentru depășește valoarea de 90%, pentru ambele membrane, ceea ce le face utilizabile la nivel pilot industrial.

Și alți compuși complexanți pot fi testați pentru a amplifica performanțele procesului de nanofiltrare care poate fi un obiectiv de cercetare ulterioară.

Pentru a explica rezultatele obținute s-a propus un mecanism de separare adsorbție-complexare.

TEZA DE DOCTORAT - Contribuții la studiile experimentale privind rejecția anionului nitrat în urme din apă și recuperarea toriului din matrici metalice utilizând membrane compozite de nanofiltrare - A RĂSPUNS OBIECTIVULUI GENERAL ȘI TUTUROR OBIECTIVELOR SPECIFICE FIIND VALIDATĂ DE ȘASE ARTICOLE ISI PUBLIFICATE, DINTRE CARE TREI CU IMPACT MARE (categoriile Q1 și Q2).

Rezultatele tezei au fost prezentate la trei conferințe și simpozioane internaționale.

C2. Originalitatea rezultatelor cercetărilor

În cadrul cercetărilor desfășurate în stagiul doctoral pentru elaborarea tezei de doctorat - Contribuții la studiile experimentale privind rejecția anionului nitrat în urme din apă și recuperarea toriului din matrici metalice utilizând membrane compozite de nanofiltrare s-au obținut următoarele rezultate originale:

- Prepararea de membrane compozite:
 - Membrană compozită polimer (PP) – polimer (sPEEK) pentru nanofiltrare
 - Membrană compozită polimer (PP) – polimer (Chitosan) pentru nanofiltrare
 - Membrană compozită polimer (Psf și CA) - nanoparticule de argint
 - Membrană compozită polimer (Psf și CA) - nanoparticule de argint - complexant (nitron)
 - Membrană plană polimer ionizat (sPEEK)
 - Membrană compozită plană polimer (sPEEK) - agent complexant (eter coroană - ABCE)
 - Membrană pentru electroliză din polimer ionizat (sEPDM)
- Nanofiltrarea cu membrane compozite pentru:
 - Tratarea apelor conținând ioni nitrat cu membrane compozite polimer (Psf și CA) - nanoparticule de argint
 - Tratarea apelor conținând ioni nitrat cu membrane compozite polimer (Psf și CA) - nanoparticule de argint – agent complexant (nitron)
 - Separarea recuperativă a ionului de toriu provenind din deșeuri (electrozi de sudură de temperaturi înalte) utilizând membranele preparate

C3. Perspectivile cercetărilor

Cercetările desfășurate în stagiul doctoral pentru elaborarea tezei de doctorat, Contribuții la studiile experimentale privind rejecția anionului nitrat în urme din apă și recuperarea toriului din matrici metalice utilizând membrane compozite de nanofiltrare, deschid următoarele direcții de cercetare:

1. *Prepararea de noi membrane compozite polimer-polimer pentru nanofiltrare*
2. *Obținerea de membrane compozite conținând nanoparticule metalice*
3. *Sinteza de membrane compozite pe bază de nanoparticule metalice și agenți de complexare (clasici sau eteri-coroană)*
4. *Lărgirea gamei de metode de caracterizare a membranelor compozite*
5. *Nanofiltrarea cu implicarea de noi membrane compozite*
6. *Separarea recuperativă prin nanofiltrarea soluțiilor conținând anioni, cationi metalici, ioni organici sau macromoleculari*

Lista lucrărilor publicate de ing. Geani-Teodor MAN incluse în teza de doctorat

1. Razvan, A., **Man, G. T.**, Dumitru, F. *, Pandele, M., Trusca, R., Motelica, L., ... & Nechifor, G. * (2024). Nanocomposite membranes prepared from cellulose acetate or polysulfone with Ag0 nanoparticles and nitron reagent for nitrate ion removal. *Desalination and Water Treatment*, 318, 100400. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100400> **FIC=0,8; Citări 6**
2. **Man, G. T.**, Albu, P. C., Popescu, D. I., Marinescu, V.E. & Nechifor, A. C. (2024). Thorium Recovery from the Tungsten Welding Electrodes by Electrolysis and Nanofiltration. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 86(2), pp.81-92, **FIC=0,3;**
3. **Man, G. T.**, Albu, P. C., Nechifor, A. C., Grosu, A. R., Tanczos, S.-K., Grosu, V.-A., Ioan, M.-R., & Nechifor, G. * (2023). Thorium Removal, Recovery and Recycling: A Membrane Challenge for Urban Mining. *Membranes*, 13(9), 765. <https://doi.org/10.3390/membranes13090765> **FIC=3,6; Citări 17**
4. **Man, G. T.**, Albu, P. C., Nechifor, A. C., Grosu, A. R., Popescu, D. I., Grosu, V.-A., Marinescu, V. E., & Nechifor, G. * (2024). Simultaneously Recovery of Thorium and Tungsten through Hybrid Electrolysis–Nanofiltration Processes. *Toxics*, 12(2), 103. <https://doi.org/10.3390/toxics12020103> **FIC=4,1; Citări 5**
5. Nechifor, A. C., Albu, P. C., Motelica, L., **Man, G. T.**, Grosu, A. R., Tanczos, S.-K., Grosu, V.-A., Marinescu, V. E., & Nechifor, G. * (2024). Thorium Recovery with Crown Ether–Polymer Composite Membranes. *Applied Sciences*, 14(21), 9937. <https://doi.org/10.3390/app14219937> **FIC=2,5**
6. **Man, G. T.**, Iordache, A. M., Popescu, D. I., Zgavarozea, I. R., & Șuțan, N. A. (2026). Thorium Valorization at the Interface of Technology, Risk, and Sustainability. *Toxics*, 14(3), 193. <https://doi.org/10.3390/toxics14030193>. **FIC=4,1**

Lista lucrărilor publicate de ing. Geani-Teodor MAN neincluse în teza de doctorat

1. **Man, G. T.**, Iordache, A. M., Zgavarozea, R., & Nechita, C. (2024). Recycling Lithium-Ion Batteries—Technologies, Environmental, Human Health, and Economic Issues—Mini-Systematic Literature Review. *Membranes*, 14(12), 277. <https://doi.org/10.3390/membranes14120277> **FIC=3,6; Citări 11**
2. Albu, P. C., Pîrțac, A., Motelica, L., Nechifor, A. C., **Man, G. T.**, Grosu, A. R., ... & Nechifor, G. (2024). Reduction in Olfactory Discomfort in Inhabited Premises from Areas with Mofettas through Cellulosic

- Derivative–Polypropylene Hollow Fiber Composite Membranes. *Materials*, 17(17), 4437. <https://doi.org/10.3390/ma17174437> **FIC=3,2**
3. Pașcu, D., Nechifor, A. C., Grosu, V.-A., Oprea, O. C., Tanczos, S.-K., **Man, G. T.**, Dumitru, F., Grosu, A. R., & Nechifor, G. (2023). Hydrogen Sulphide Sequestration with Metallic Ions in Acidic Media Based on Chitosan/sEPDM/Polypropylene Composites Hollow Fiber Membranes System. *Membranes*, 13(3), 350. <https://doi.org/10.3390/membranes13030350>. **FIC=3,6; Citări 2**
 4. Goran, A., Abdalraheem AL-ANI, H. N., Grosu, A. R., **Man, G. T.**, Grosu, V. A., & Nechifor, A. C. (2023). Lead-cadmium ions recuperative separation by chitosan-sepdm-polypropylene hollow fiber composite membranes. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, 68(2), p. 193 **FIC=0,3**

Ing. Geani-Teodor MAN participări la conferințe și simpozioane

- 1) Processes in Isotopes and Molecules – PIM 2023- International Conference 19-22 September 2023 -Cluj Napoca- Poster presentation-Valorization of Agro-Industrial Residues through the Production of bioproducts with added value in the circular bioeconomy system - **G.T. Man**, C.T. Ciucure, O.R. Botoran, R.E. Ionete, E.I. Geana;
 - 2) 24TH INTERNATIONAL CONFERENCE “NEW CRYOGENIC AND ISOTOPE TECHNOLOGIES FOR ENERGY AND ENVIRONMENT” OCTOBER 18-20, 2023 BĂILE GOVORA, ROMÂNIA –(international conference), Poster presentation - Thorium removing from electric and electronic waste - **Geani Teodor Man**, Aurelia Cristina Nechifor, Alexandra Raluca Grosu, Diana Ionela Popescu (Stegarus) , Vlad-Alexandru Grosu , Gheorghe Nechifor;
 - 3) The 23rd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE), 4-7 september 2024 Mamaia (Constanta)-Oral presentation-Technology Aspects of Thorium Recuperative Separation- **Geani Teodor Man**, Gheorghe Nechifor;
 - 4) 16th International Exergy, Energy and Enviroment Symposium (IEES-16)
- 16thINTERNATIONAL CONFERENCE ON HYDROGEN PRODUCTION - Craiova, 14-18 December-2025 - Poster presentation- Thorium: Extraction Techniques, Utilization Potential, Enviromental Dynamics, and Health risks- Ramona Zgavarogea, **Geani Teodor Man**, Diana Ionela Popescu (Stegarus), Nadia Paun, Nicoleta Anca Sutan.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

1. *M. Mulder*, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Londra, (1996), pp. 286, ISBN;
2. Goran, A., Abdalraheem AL-ANI, H. N., Grosu, A. R., **Man, G. T.**, Grosu, V. A., & Nechifor, A. C. (2023). Lead-cadmium ions recuperative separation by chitosan-sepdm-polypropylene hollow fiber composite membranes. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, 68(2), p. 193
3. E. Drioli and M. Nakagaki (eds.) Plenum Press, New York, 1986, p. 202, ISBN 0-306-42270-0.
4. .Razvan, A., **Man, G. T.**, Dumitru, F. *, Pandeale, M., Trusca, R., Motelica, L., ... & Nechifor, G. * (2024). Nanocomposite membranes prepared from cellulose acetate or polysulfone with Ag0 nanoparticles and nitron reagent for nitrate ion removal. *Desalination and Water Treatment*, 318, 100400. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100400>
5. Council Directive of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources (91/676/EEC), EUR-Lex - 01991L0676-20081211 - EN, <http://data.europa.eu/eli/dir/1991/676/2008-12-11>, 2008 (accessed on 17 January 2024).
6. **Man, G. T.**, Albu, P. C., Popescu, D. I., Marinescu, V.E. & Nechifor, A. C. (2024). Thorium Recovery from the Tungsten Welding Electrodes by Electrolysis and Nanofiltration. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 86(2), pp.81-92

7. Nechifor, A.C., Pîrțac, A., Albu, P.C., Grosu, A.R., Dumitru, F., Dimulescu (Nica), I.A., Oprea, O., Pașcu, D., Nechifor, G., & Bungău, S.G. (2021). Recuperative Amino Acids Separation through Cellulose Derivative Membranes with Microporous Polypropylene Fiber Matrix. *Membranes*, 11, p. 429. doi: [10.3390/membranes11060429](https://doi.org/10.3390/membranes11060429)
8. Mueller, N. C., van Der Bruggen, B., Keuter, V., Luis, P., Melin, T., Pronk, W., ... & Nowack, B. (2012). Nanofiltration and nanostructured membranes—Should they be considered nanotechnology or not?. *Journal of hazardous materials*, 211, 275-280. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.096>
9. **Man, G.T.**, Albu, P.C., Nechifor, A.C., Grosu, A.R., Popescu (Stegarus), D.I., Grosu, V., Marinescu, V.E., & Nechifor, G. (2023). Simultaneously Recovery of Thorium and Tungsten by Hybrid Electrolysis–Nanofiltration Processes. *Preprints* 2023121375. <https://doi.org/10.20944/preprints202312.1375.v1>
10. Molinari, R., Gallo, S., & Argurio, P. (2004). Metal ions removal from wastewater or washing water from contaminated soil by ultrafiltration–complexation. *Water research*, 38(3), 593-600. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.024>
11. Garcia, A.C., Latifi, M., Amini, A., & Chaouki, J. (2020). Separation of Radioactive Elements from Rare Earth Element-Bearing Minerals. *Metals* 10, 1524. <https://doi.org/10.3390/met10111524>.
12. Nechifor, A. C., Albu, P. C., Motelica, L., **Man, G. T.**, Grosu, A. R., Tanczos, S.-K., Grosu, V.-A., Marinescu, V. E., & Nechifor, G.* (2024). Thorium Recovery with Crown Ether–Polymer Composite Membranes. *Applied Sciences*, 14(21), 9937. <https://doi.org/10.3390/app14219937>.
13. Aziman, E.S., Mohd Salehuddin, A.H.J., & Ismail, A.F. Remediation of thorium (IV) from wastewater: Current status and way forward. *Separation & Purification Reviews* 2021, 50(2), pp.177-202. <https://doi.org/10.1080/15422119.2019.1639519>
14. **Man, G.T.**, Albu, P.C., Nechifor, A.C., Grosu, A.R., Tanczos, S.-K., Grosu, V.-A., Ioan, M.-R., & Nechifor, G. (2023). Thorium Removal, Recovery and Recycling: A Membrane Challenge for Urban Mining. *Membranes* 13, 765. <https://doi.org/10.3390/membranes13090765>
15. Covaliu-Mierlă, C.I.; Păunescu, O.; Iovu, H. Recent Advances în Membranes Used for Nanofiltration to Remove Heavy Metals from Wastewater: A Review. *Membranes* 2023, 13, 643. <https://doi.org/10.3390/membranes13070643>
16. Mahmoud, A.E.D., & Mostafa, E. Nanofiltration Membranes for the Removal of Heavy
17. Wang, X., Huang, W., Gong, Y., Jiang, F., Zheng, H., Zhu, T., Long, D., & Li, Q. (2016). Electrochemical behavior of Th (IV) and its electrodeposition from ThF4-LiCl-KCl melt. *Electrochim. Acta* 196, 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.184>
18. **Man, G. T.**, Iordache, A. M., Popescu, D. I., Zgavarogea, I. R., & Șuțan, N. A. (2026). Thorium Valorization at the Interface of Technology, Risk, and Sustainability. *Toxics*, 14(3), 193. <https://doi.org/10.3390/toxics14030193>
19. Żyła, R., Ledakowicz, S., Boruta, T., Olak-Kucharczyk, M., Foszpańczyk, M., Mrozińska, Z., & Balcerzak, J. (2021). Removal of Tetracycline Oxidation Products in the Nanofiltration Process. *Water* 13, 555. <https://doi.org/10.3390/w13040555>
20. Suhaim, N.S., Kasim, N., Mahmoudi, E., Shamsudin, I.J., Mohammad, A.W., Mohamed Zuki, F., & Jamari, N.L.-A. (2022). Rejection Mechanism of Ionic Solute Removal by Nanofiltration Membranes: An Overview. *Nanomaterials* 12, 437. <https://doi.org/10.3390/nano12030437>
21. Ali, M.E.A. (2021). Nanofiltration Process for Enhanced Treatment of RO Brine Discharge. *Membranes* 11, 212. <https://doi.org/10.3390/membranes11030212>
22. Bóna, Á., Galambos, I., & Nemestóthy, N. (2023). Progress towards Stable and High-Performance Polyelectrolyte Multilayer Nanofiltration Membranes for Future Wastewater Treatment Applications. *Membranes* 13, 368. <https://doi.org/10.3390/membranes13040368>
23. Turek, M., Mitko, K., Skóra, P., Dydo, P., Jakóbi-Kolon, A., Warzecha, A., & Tyrała, K. (2022). Improving the Performance of a Salt Production Plant by Using Nanofiltration as a Pretreatment. *Membranes* 12, 1191. <https://doi.org/10.3390/membranes12121191>