



ACADEMIA ROMÂNĂ

Școala de Studii Avansate a Academiei Române

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Materiale sorbtive polimere pentru eliminarea
poluanților din apele contaminate**

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:

Dr. ing. Valeria Harabagiu

DOCTORAND:

Bogdan–Constantin Condurache

2022

Academia Română
Școala de Studii Avansate a Academiei Române
Departamentul Filiala Iași
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași

Nr. _____ / _____

Doamnei/Domnului _____

Vă facem cunoscut faptul că în ziua de 28 octombrie 2022, ora 14:00, în sala de conferințe a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulate: „**Materiale sorbtive polimere pentru eliminarea poluanților din apele contaminate**”, autor **Bogdan-Constantin Condurache**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Acad. Bogdan C. SIMIONESCU, Cercetător Științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

Conducător de doctorat:

Dr. Valeria Harabagiu, Cercetător Științific gradul I, Director al Institutului de Chimie Macromoleculară “Petru Poni” din Iași

Referenți:

1. **Acad. Gheorghe DUCA**, Academia de Științe a Moldovei
2. **Prof.dr.ing. Igor CREȚESCU**, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași
3. **Dr. Gheorghe FUNDUEANU-CONSTANTIN**, Cercetător Științific gradul I, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

Susținerea publică a tezei va avea loc în conformitate cu reglementările în vigoare la data susținerii, iar link-ul de acces pentru susținerea online va fi publicat pe site-ul SCOSAAR.

Textul integral al tezei de doctorat, în format tipărit, poate fi consultat la Biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași.

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

DIRECTOR,

Dr. Valeria HARABAGIU

CUPRINS

Pg.teză/
rezumat

Abrevieri.....	6
Introducere.....	8/5

Partea I-a: Studiu de literatură

Capitolul I. Noțiuni fundamentale privind procesele de sorbție.....	10
I.1. Introducere	10
I.2. Factori poluanți ai apelor.....	11
I.2.1. Poluanți fizici.....	12
I.2.2. Poluanți chimici	13
I.3. Fibre de lână – materiale utilizate în procese de sorbție.....	14
I.3.1. Morfologia fibrei de lână.....	14
I.3.2. Compoziția chimică a fibrei de lână.....	17
I.4. Poluarea cu uleiuri și produse petroliere	21
I.4.1. Studii de literatură privind îndepărtarea uleiurilor de pe suprafața apelor contaminate.....	23
I.5. Poluarea cu ioni ai metalelor grele	24
I.5.1. Cuprul.....	25
I.5.2. Cadmiul	26
I.5.3. Plumbul	27
I.5.4. Studii de literatură privind îndepărtarea metalelor grele din apele uzate folosind materiale pe bază de cheratină.....	28
I.6. Materiale sorbtive polimere.....	28
I.6.1. Tipuri de sorbenți	28
I.6.2. Proprietățile definitorii ale materialelor sorbtive	30
I.7. Tensiunea superficială și tensiunea interfacială	33
I.8. Adsorbție și absorbție	36
I.9. Capilaritate	37
I.10. Unghiul de contact.....	39
I.10.1. Unghiurile de contact ale uleiului în absența apei.....	41
I.10.2. Unghiurile de contact ale uleiului în prezența apei	42
I.10.3. Factorii care afectează unghiul de contact	43
I.10.3.1. Histerezisul.....	43

I.10.3.2. Rugozitatea suprafeței	45
I.10.3.3. Porozitatea suprafeței	46
I.11. Forțele ce determină sorbția produselor uleioase	47
I.11.1 Forțele van der Waals.....	47
I.11.2. Interacțiuni $\pi - \pi$	47
I.11.3. Legături de hidrogen	48
I.11.4. Forțele electrostatice	48
I.12. Adsorbția în condiții statice a poluanților chimici dizolvați în apă.....	49
I.12.1. Modelarea cinetică a adsorbției.....	49
I.12.2. Echilibre de adsorbție.....	52
I.13. Parametrii termodinamici	58

Partea a II-a: Obiectivele cercetării. Rezultate originale

Scopul și obiectivele cercetării.....	60/6
Capitolul II. Materiale, aparatură și metode folosite.....	62
II.1. Materiale utilizate.....	62
II.2. Aparatura utilizată.....	63
II.3. Prepararea intermediarilor și sorbenților.....	65
II.4. Metode de caracterizare a intermediarilor și produselor finale.....	68
Capitolul III. Investigarea fenomenelor de sorbție a uleiurilor pe lână brută în corelație cu structura și morfologia sorbentului.....	76/8
III.1. Introducere	76/8
III.2. Partea experimentală.....	78
III.2.1. Materiale	78
III.2.2. Tehnici de caracterizare.....	79
III.3. Evaluarea structurală și morfologică a fibrelor de lână brută în procesul de sorbție de produse uleioase.....	79/9
III.4. Studiul fenomenelor concurente de sorbție/desorbție a uleiurilor pe sorbent de lână brută.....	84/9
III.4.1. Cinetica de retenție și modelarea în starea instabilă.....	84/9
III.4.2. Izoterma de desorbție a ciclohexanului	89/11
III.5. Modelarea empirică și optimizarea procesului prin experiment activ	91/12
III.6. Recuperarea avansată a uleiului din sorbentul uzat	99
III.7. Compararea performențelor lânii brute cu ale altor sorbenți.....	101
III.8. Concluzii.....	102/13

Capitolul IV. Material compozit nanostructurat lână/magnetită/polisiloxan folosit ca sorbent hidrofob și magnetic la îndepărtarea scurgerilor de produse uleioase de la suprafața apei.....	104/15
IV.1. Introducere.....	104/15
IV.2. Materiale utilizate.....	106
IV.3. Sinteza și caracterizarea intermediarilor.....	106/16
IV.3.1. Particule de magnetită (Fe_3O_4).....	106/16
IV.3.1.1. Chimismul procesului de obținere a particulelor de magnetită.....	107/16
IV.3.1.2. Caracterizarea structurală a nanoparticulelor de magnetită.....	107/16
IV.3.1.3. Proprietățile magnetice și morfologia nanoparticulelor de magnetită.....	108/17
IV.3.2. Sinteza și caracterizarea agentului de hidrofobizare – poli(dimetil-hidrogenmetil)siloxan (H_1PDMS).....	110/17
IV.4. Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a compozitului magnetic hidrofobizat.....	111/19
IV.4.1. Mecanismul reacțiilor de obținere a compozitului magnetic hidrofobizat.....	111/19
IV.4.2. Analiza morfologică și compozițională (SEM/EDX) a compozitelor fibroase.....	113/19
IV.4.3. Analiza structurală (spectroscopie FTIR) a compozitului magnetic hidrofobizat.....	114/20
IV.4.4. Studii de stabilitate termică și investigarea produselor volatile rezultate în urma pirolizei materialelor fibroase.....	116
IV.4.4.1. Degradarea termică a lânii brute.....	116
IV.4.4.2. Degradarea termică a compozitului magnetic (W-Ma).....	118
IV.4.4.3. Degradarea termică a compozitului magnetic hidrofobizat (W-Ma-PSi).....	119
IV.5. Proprietățile magnetice și umectabilitatea compozitelor fibroase.....	122/22
IV.6. Evaluarea performanțelor sorbentului magnetic hidrofobizat.....	123/22
IV.6.1. Capacitatea de adsorbție a uleiurilor.....	123/22
IV.6.2. Profilurile de retenție/scurgere ale produselor uleioase.....	125/23
IV.6.3. Testarea compozitului magnetic hidrofobizat (W-Ma-PSi) în sistemul ulei/apă.....	129
IV.7. Recuperarea sorbentului W-Ma-PSi epuizat sub influența câmpului magnetic extern.....	130/25
IV.8. Recuperarea avansată a lichidelor uleioase.....	131
IV.9. Reutilizarea sorbentului W-Ma-PSi epuizat.....	131/26

IV.10. Compararea performanțelor sorbtive ale compozitului magnetic hidrofobizat cu date de literatură	133
IV.11. Concluzii.....	134/26
Capitolul V. Biomasa de lână oxidată utilizată ca adsorbant pentru reținerea ionilor metalelor grele din soluții apoase	136/28
V.1. Introducere	137/29
V.2. Materiale și metode.....	138
V.2.1. Materiale	138
V.2.2. Tehnici de caracterizare.....	139
V.2.3. Teste de adsorbție pentru reținerea cationilor metalici.....	139
V.2.4. Investigarea proprietăților de reutilizare a sorbentului prin cicluri de sorbție/desorbție.....	140
V.3. Prepararea și caracterizarea structurală a sorbentului de lână oxidată.....	141/29
V.4. Adsorbția/desorbția cationilor metalici pe/din fibrele de lână.....	145/31
V.4.1. Mecanismul adsorbției cationilor metalici.....	145/31
V.4.2. Morfologia și compoziția fibrelor de lână după adsorbția de cationi metalici	147
V.4.3. Modelarea cineticilor de adsorbție.....	148/32
V.4.4. Termodinamica procesului de adsorbție a cationilor metalici.....	155/33
V.4.4.1. Modelarea izotermelor de adsorbție	155/33
V.4.4.2. Parametrii termodinamici ai adsorbției.....	161/34
V.4.5. Desorbția ionilor metalici și reutilizarea materialului	163/35
V.5. Compararea performanțelor de adsorbție a cationilor metalelor grele de către lână oxidată cu datele de literatură.....	165
V.6. Concluzii.....	167/36
Concluzii generale.....	169/38
Perspective.....	173/41
Contribuții personale. Lucrări publicate, participări la manifestări științifice, mobilități.....	174/45
Bibliografie	177/42
Anexa 1	206
Anexa 2.....	207
Anexa 3	208
Anexa 4.....	211
Copii ale lucrărilor publicate.....	212

INTRODUCERE

Poluarea apei cu uleiuri și ioni ai metalelor grele creează mari probleme de mediu. În acest context, teza propune utilizarea unui deșeu rezultat în procesul de creștere a oilor, lâna de oaie, ca material de sorbție de uleiuri și ioni ai metalelor grele.

Teza este structurată în două părți, după cum urmează: prima parte conține un studiu de literatură, iar partea a doua cuprinde rezultatele originale și este împărțită în patru capitole.

Capitolul I prezintă o analiză a datelor de literatură la zi cu privire la factorii poluanți, la materialele sorbtive utilizate pentru decontaminarea apelor de uleiuri minerale și metale tranziționale și la fenomenele specifice ce guvernează procesele de sorbție.

Capitolul II conține scopul și obiectivele cercetării, metodele de preparare și de caracterizare a intermediarilor și a produselor finale; materialele, aparatele și dispozitivele utilizate.

Capitolul III prezintă un studiu de valorificare a fibrelor de lână grosiere ca sorbenți de produse uleioase. Acest studiu se bazează pe cercetări interdisciplinare, cuprinzând abordări experimentale, dar și de modelare/optimizare.

Capitolul IV este axat pe prepararea unor materiale avansate, și anume, compozite magnetice pe bază de lână și pe demonstrarea utilității acestuia ca sorbent de uleiuri și produse petroliere de pe suprafețe apoase, cu avantajul unei îndepărtări facile de pe suprafața apei.

Capitolul V descrie sinteza unui material pe bază de lână modificată și un studiu de aplicație practică ca sorbent ai cationilor metalelor grele.

La finalul fiecărui capitol se găsesc concluziile specifice, iar teza este însoțită de concluziile generale, sursele bibliografice, lucrările științifice publicate și/sau comunicate, anexe, respectiv copii ale lucrărilor publicate ce fac obiectul tezei.

Numerotarea imaginilor, figurilor, tabelor și schemelor din prezentul rezumat respectă numerotarea din cuprinsul tezei de doctorat.

SCOP ȘI OBIECTIVE

Justificarea alegerii temei

Materialele pe bază de polimeri sunt utilizate din ce în ce mai mult în industria modernă, datorită diversității și ușurinței de prelucrare. Depoluarea apelor uzate folosind diferite materiale polimere este de actualitate, cu atât mai mult cu cât rezervele de apă ale omenirii sunt limitate și trebuie găsite metode cât mai eficiente pentru a obține o apă curată. Apa este unul dintre solvenții universali, fiind indispensabilă vieții.

O atenție deosebită se acordată utilizării biopolimerilor ca materiale sorbtive. Contextul general presupune dezvoltarea unor noi materiale sustenabile, ecologice, biocompatibile și eficiente în epurarea apelor uzate, prin adsorbția de compuși organici și metale grele. Este un desiderat care rezultă din necesitatea păstrării și conservării calității apei și rezervelor acesteia.

Lâna este considerată un deșeu datorită calității scăzute, utilizării reduse în industria textilă, lipsei potențialilor cumpărători, a punctelor de colectare/spălare și poate cauza probleme de mediu atunci când este aruncată în cursurile de apă sau este arsă pe câmp. Din acest motiv am considerat că lâna este un material versatil pentru utilizarea în epurarea apelor contaminate cu uleiuri și ioni ai metalelor grele.

Scopul tezei constă în valorificarea superioară a deșeurilor de lână prin modificarea adecvată a acestora (adăugarea de componente anorganice și/sau transformarea chimică superficială) pentru obținerea de compozite fibroase polimere cu proprietăți magnetice ori materiale fibroase ale căror proprietăți corespund cerințelor de utilizare ca sorbenți în procesul de purificare a apelor contaminate cu compuși organici sau metale grele; prepararea de materiale fibroase cu acțiune dublă: sorbție – schimb ionic / complexare.

Obiectivul general al tezei

↳ demonstrarea funcționalității noilor materiale în procese de sorbție de produse petroliere și de ioni ai metalelor grele din ape contaminate.

Obiectivele specifice ale tezei

↳ deducerea mecanismelor și fenomenelor ce contribuie la reținerea uleiurilor din apele contaminate pe sorbenți din fibre de lână brută:

- ✓ modelarea suprafeței de răspuns a sorbentului;
- ✓ analiza și optimizarea procesului de sorbție a uleiurilor pe fibre de lână brută;
- ✓ dezvoltarea de modele cinetice în stare instabilă pentru interpolarea profilelor de retenție și scurgere;

- ✓ elucidarea contribuției fenomenelor de sorbție și capilaritate în mecanismul de sorbție a uleiurilor;
- ✓ recuperarea avansată a uleiurilor reținute în matricea fibroasă prin centrifugare;
- ↳ creșterea gradului de funcționalitate a fibrelor de lână prin adăugarea de proprietăți magnetice acelor sorbenți de produse uleioase:
 - ✓ obținerea de sorbenți cu valoare adăugată prin asocierea fibrelor de lână cu magnetită într-un sorbent compozit cu proprietăți magnetice;
 - ✓ creșterea flotabilității sorbenților prin hidrofobizare cu polimeri siloxanici;
 - ✓ investigarea chimismului proceselor implicate în prepararea sorbenților compoziți magnetici;
- ↳ creșterea gradului de funcționalizare a fibrelor de lână prin oxidare în mediul alcalin pentru mărirea eficienței în sorbția de ioni ai metalelor grele;
- ↳ caracterizarea structurală și morfologică a sorbenților din lână oxidată și a compozitelor magnetice;
- ↳ testarea performanțelor de sorbție a noilor materiale.

CAPITOLUL III

ÎNDEPĂRTAREA STRATULUI DE PRODUS PETROLIER DE PE SUPRAFAȚA APEI UTILIZÂND FIBRELE DE LÂNĂ CA SORBENȚI

Deversările de produse petroliere cauzează efecte nedorite asupra mediului înconjurător. Pentru combaterea poluărilor accidentale, folosirea sorbenților cu costuri reduse prezintă un interes real. În acest capitol se prezintă valorificarea fibrelor de lână grosiere, neșesute ca sorbenți de produse uleioase. Acest studiu se bazează pe cercetări interdisciplinare, cuprinzând abordări experimentale, cât și studii de modelare/optimizare. Un aspect de originalitate al acestui capitol este *prezentarea mecanismului de reținere a uleiului evidențiat de analiza microscopică și de izoterma de desorbție a ciclohexanului*. Imaginile microscopice au arătat că uleiul poate fi reținut de fibrele de lână sub diverse forme, filme ce aderă la suprafața solidă, picături elipsoidale și punți de ulei ce umplu golurile dintre fibre. Pe baza izotermei de desorbție a ciclohexanului s-a stabilit că predomină fenomenele capilare în procesul de reținere a lichidelor uleioase, pe lângă cele de adeziune și coeziune. Datele cinetice ale scurgerii lichidelor din sorbenții îmbibați cu produse uleioase au fost modelate pe baza teoriei retenției în stare instabilă, fiind un alt aspect de originalitate al acestui capitol. În general, relativ puțină atenție a fost acordată modelării și optimizării proceselor de sorbție a uleiurilor. Din cunoștințele noastre, *modelarea sorbției uleiurilor utilizând sorbenți pe bază de lână, în vederea optimizării procesului, nu a mai fost abordată*. Pentru optimizarea bazată pe model a procesului de sorbție a uleiului, s-a folosit metoda suprafeței de răspuns (MSR).

III.1. Introducere

Cercetarea a fost efectuată valorificând fibrele reziduale de lână (grosiere) ca sorbent pentru înlăturarea uleiurilor de pe suprafața apei. *Obiectivul principal a fost de a realiza modelarea suprafeței de răspuns, analiza și optimizarea procesului de sorbție a uleiului utilizând fibre de lână. Al doilea obiectiv a fost dezvoltarea modelelor cinetice în stare instabilă prin interpolarea profilelor de retenție-scurgere. Acestea sunt importante pentru evaluarea dinamicii retenției uleiului, ajutând la o mai bună înțelegere a sistemului sorbent-ulei. Al treilea obiectiv a fost de a elucidă contribuția fenomenelor de adsorbție și capilaritate în mecanismul de sorbție a uleiului, fiind înregistrate izotermele de desorbție a ciclohexanului și analiza imaginilor microscopice. Ultimul obiectiv s-a axat pe recuperarea avansată a uleiului reținut în matricea fibroasă pe bază de lână prin centrifugare.*

III.3. Evaluarea structurală și morfologică a fibrelor de lână brută în procesul de sorbție de produse uleioase

Pentru realizarea experimentelor de sorbție a produselor uleioase a fost utilizată lâna brută cu conținut de lanolină.

În vederea caracterizării morfologice, fibrele de lână au fost examinate prin microscopie electronică de scanare (SEM). Din imaginile SEM, s-a calculat un diametrul mediu al fibrelor $74 \pm 16 \mu\text{m}$, care corespunde, conform clasificării fibrelor în funcție de finețe, categoriei de lână groasă. În plus, din Figura 17, se poate observa rețeaua de solzi (celulele cuticulei) la suprafața fibrei, care creează rugozitatea acesteia. Spațiile dintre solzi (cuticule) cu lățimi $\leq 1 \mu\text{m}$ formează microcanale, care conduc la apariția fenomenelor capilare pe suprafața fibrei.

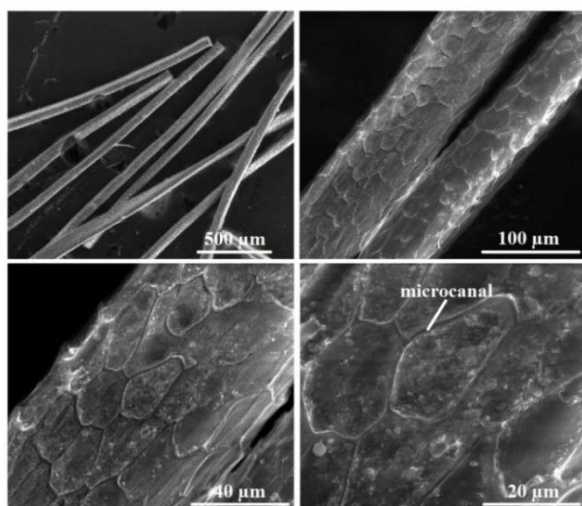


Figura 17. Imagini microscopice (SEM) ce prezintă morfologia fibrelor de lână brută la diferite scale de mărire

III.4. Studiul fenomenelor concurente de sorbție/desorbție a uleiurilor pe sorbent de lână brută

III.4.1. Cinetica de retenție și modelarea în starea instabilă

Capacitatea de retenție reprezintă cantitatea de ulei atașat de sorbent, fiind egală cu diferența dintre cantitatea de ulei totală colectată și cantitatea de ulei scursă. Deci, cinetica de scurgere ne dă informații cu privire la *dinamica desorbției parțiale*, cât și la *dinamica reținerii lichidului* de către sorbent pe parcursul etapei de separare.

Profilele cinetice obținute pentru reținerea dodecanului și a uleiurilor de motor (MO-5W și MO-15W) de către sorbentul pe bază de lână brută, sunt redate în Figura 21 pentru retenția reală și pentru retenția normalizată.

Așa cum se poate observa din Figura 21a, creșterea vâscozității uleiului conduce la creșterea capacității de sorbție a acestuia pe suprafața sorbentului, și anume, sorbția maximă de ulei descrește de la uleiul cu vâscozitatea cea mai mare spre dodecan, în seria $S_{\text{MO-15W}} (22 \text{ g/g}) < S_{\text{MO-5W}} (17,5 \text{ g/g}) \ll \text{dodecan} (6,5 \text{ g/g})$.

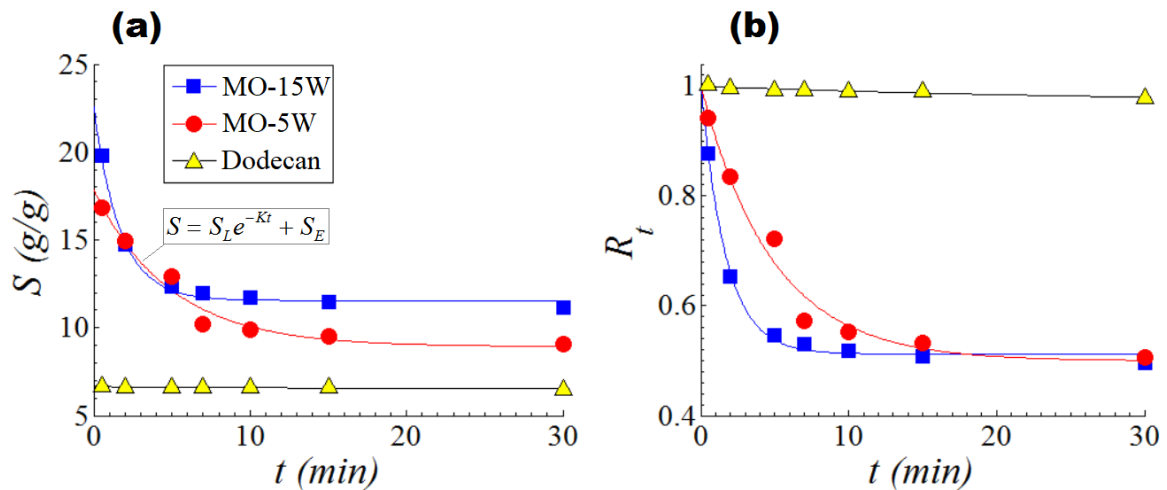


Figura 21. Cinetica de scurgere a uleiurilor din sorbentul pe bază de lână brută încărcat (a) – profile reale și (b) – profile normalizate; linie continuă – predicții în conformitate cu modelul de retenției în starea instabilă

Analiza de regresie a fost utilizată pentru a dezvolta ecuațiile de regresie care prezic profilurile de retenție pentru intervalul de timp cuprins între 0,5 și 30 min. Rezultatele experimentale ale cineticii sunt supuse analizei de regresie neliniară pentru a determina parametrii modelului de retenție în stare instabilă. Acest model de retenție în stare instabilă a fost dezvoltat de Bazargan și colaboratorii pentru a prezice scurgerea fluidelor din sorbenții saturați [163].

În Tabelul 8 se prezintă parametrii modelului de retenție în stare instabilă pentru sistemele lână brută/ulei.

Tabelul 8. Parametrii modelelor de retenție în stare instabilă

Parametrii	Tipul uleiului (lichidul uleios testat)		
	MO-15W	MO-5W	Dodecan
Ecuția reală $S(t) = S_L \cdot e^{-kt} + S_E$	$S_L = 10,988 \text{ g/g}$ $S_E = 11,552 \text{ g/g}$ $S_L + S_E = 22,540 \text{ g/g}$ $k = 0,5930 \text{ s}^{-1}$ $\chi^2 = 2,60 \times 10^{-2}$	$S_L = 8,931 \text{ g/g}$ $S_E = 8,927 \text{ g/g}$ $S_L + S_E = 17,858 \text{ g/g}$ $k = 0,2063 \text{ s}^{-1}$ $\chi^2 = 1,22 \times 10^{-1}$	$S_L = 0,202 \text{ g/g}$ $S_E = 6,446 \text{ g/g}$ $S_L + S_E = 6,648 \text{ g/g}$ $k = 0,0352 \text{ s}^{-1}$ $\chi^2 = 2,94 \times 10^{-4}$
Ecuția normalizată $R(t) = R_L \cdot e^{-kt} + R_E$	$R_L = 0,4873$ $R_E = 0,5122$ $k = 0,5913 \text{ s}^{-1}$ $\chi^2 = 1,10 \times 10^{-3}$	$R_L = 0,5002$ $R_E = 0,4996$ $k = 0,2061 \text{ s}^{-1}$ $\chi^2 = 6,90 \times 10^{-3}$	$R_L = 0,0317$ $R_E = 0,9682$ $k = 0,0331 \text{ s}^{-1}$ $\chi^2 = 4,12 \times 10^{-5}$

Din valorile lui χ^2 mult mai mici decât 1 se poate afirma faptul că există o bună concordanță între rezultatele experimentale și datele calculate. Conform modelului de retenție în stare instabilă se poate estima capacitatea de sorbție la timpul de scurgere zero

(condiția limită), obținându-o prin însumarea celor doi parametri S_L și S_E [163].

Conform datelor experimentale, capacitatea inițială de sorbție a materialului pe bază de lână brută (determinată la timpul de 0,5 min de scurgere) a fost de 19,77 g/g pentru MO-15W; 16,84 g/g pentru MO-5W și 6,62 g/g pentru dodecan. Conform parametrilor modelului, capacitatea maximă de sorbție (la $t = 0$ min) a aceluiași material, a fost de 22,540 g/g pentru MO-15W; 17,858 g/g pentru MO-5W și 6,648 g/g pentru dodecan.

Conform rezultatelor raportate, cea mai mare valoare a constantei vitezei de scurgere ($k = 0,593 \text{ s}^{-1}$) a fost obținută pentru MO-15W, iar cea mai mică valoare ($k = 0,0352 \text{ s}^{-1}$) a fost pentru dodecan. Deci, vâscozitatea lichidelor a jucat un rol important în sorbția și retenția fazei lichide de către materialul pe bază de lână brută.

III.4.2. Izoterma de desorbție a ciclohexanului

În scopul elucidării mecanismului de reținere a uleiului pe fibrele de lână brută a fost determinată izoterma de desorbție a ciclohexanului (hidrocarbură volatilă). Pe baza acestei izoterme putem stabili contribuția fenomenelor capilare și a celor de adsorbție [45,141]. Pentru determinarea izotermei de desorbție a ciclohexanului am utilizat sorbentul pe bază de lână, experimentul realizându-se la temperatura de $23 \pm 1^\circ \text{C}$. Această metodă se bazează pe ideea că fracția lichidă reținută de forțele capilare în macropori (goluri/spații dintre fibre) se evaporă mai repede decât filmul de lichid adsorbit de-a lungul suprafeței fibrei.

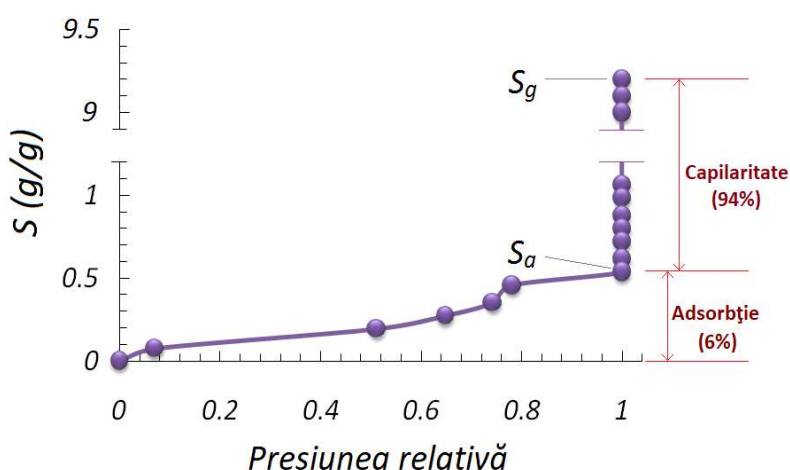


Figura 22. Izoterma de desorbție a ciclohexanului din sorbentul pe bază de lână îmbibat

Din Figura 22 se poate observa că aproximativ 94% din totalul cantității de ciclohexan a fost reținută de fibrele de lână prin forțe capilare (forțe ce acționează în spațiile create între fibre) și 6% a fost reținută prin forțe de adeziune (fenomene de adsorbție). Deci, fenomenele capilare au fost predominante pentru captarea și reținerea ciclohexanului pe suprafața fibrelor de lână.

III.5. Modelarea empirică și optimizarea procesului prin experiment activ

Colectarea uleiului de pe suprafața apei folosind sorbentul pe bază de lână a fost investigată prin programarea experimentelor (DoE) și metodologia suprafeței de răspuns, utilizând ca sorbat uleiul MO-5W.

Matricea programării experimentale a fost stabilită alegând trei factori principali ce controlează procesul de separare (variabile de decizie), și anume: doza de sorbent (DS); grosimea inițială a stratului de ulei de pe suprafața apei (H_0) și timpul de scurgere (t).

În Tabelul 10 este rezumată proiectarea experimentelor, unde fiecărui test îi este raportată o condiție împreună cu răspunsul primit (eficiența de îndepărtare a lichidului uleios (Y , %)).

Tabelul 10. Plan experimental conform matricei programării compozițional centrale de ordinul II

Nr.	Variabile de proiectare (factori)						Eficiența de îndepărtare a uleiului Y (%)
	Doza de sorbent		Grosimea startului de ulei		Timpul de scurgere		
	x_1	DS (g/dm ²)	x_2	H_0 (mm)	x_3	t (s)	
1	-1	0,85	-1	3,0	-1	10	91,86
2	+1	2,83	-1	3,0	-1	10	98,00
3	-1	0,85	+1	8,0	-1	10	42,56
4	+1	2,83	+1	8,0	-1	10	93,24
5	-1	0,85	-1	3,0	+1	30	85,14
6	+1	2,83	-1	3,0	+1	30	97,42
7	-1	0,85	+1	8,0	+1	30	35,00
8	+1	2,83	+1	8,0	+1	30	58,56
9	-1	0,85	0	5,5	0	20	47,56
10	+1	2,83	0	5,5	0	20	88,50
11	0	1,84	-1	3,0	0	20	97,82
12	0	1,84	+1	8,0	0	20	74,12
13	0	1,84	0	5,5	-1	10	86,60
14	0	1,84	0	5,5	+1	30	77,30
15	0	1,84	0	5,5	0	20	81,62
16	0	1,84	0	5,5	0	20	81,81
17	0	1,84	0	5,5	0	20	82,44

După cum se observă în Tabelul 10, au fost utilizate un număr de 17 seturi de date de intrare pentru dezvoltarea și validarea modelului empiric în concordanță cu planul experimental adoptat. Trebuie specificat faptul că fiecare set de date de intrare corespunde unei combinații unice a valorilor factorilor.

Pe baza programării experimentale și a datelor colectate s-a dezvoltat un model matematic empiric, utilizând metoda regresiei multiple [168,169].

Modelul matematic empiric a fost validat statistic prin intermediul analizei de varianță (ANOVA) [168,169]. Testele statistice au sugerat adecvanța modelului dezvoltat. Aplicând tehnica substituției matematice s-a demonstrat modelul empiric final în termeni de factori reali, ce poate fi scris astfel:

$$\hat{Y} = 99,64 + 43,98DS - 18,38H_0 + 0,37t - 12,49DS^2 + 0,91H_0^2 + 2,82DS \cdot H_0 - 0,175H_0 \cdot t \quad (53)$$

cuprins între: $0,85 \leq DS \leq 2,83$ (g/dm²); $3 \leq H_0 \leq 8$ (mm) și $10 \leq t \leq 30$ (s)

unde: DS reprezintă doza de sorbent (g/dm²); H_0 reprezintă grosimea inițială a stratului de ulei ce se află pe suprafața apei; t este timpul de scurgere la eliminarea sorbentului îmbibat din faza lichidă.

Scopul programării experimentale și modelării empirice este de a optimiza procesul experimental. Astfel, s-a efectuat optimizarea bazată pe model pentru a determina condițiile care maximizează eficiența de îndepărtare prezisă.

Rezultatele optimizării bazate pe model, împreună cu rezultatele de confirmare experimentală sunt redate în Tabelul 12.

Tabelul 12. Condițiile optime obținute prin metoda Monte-Carlo și testul de confirmare experimentală

DS (g/dm ²)	H_0 (mm)	t (s)	\hat{Y}_{calc} (estimat, %)	Y_{obs} (experimental, %)
2,80	3,0	10	100	98,28

$\mathbf{x}^* = [0.970, -0.999, -1]^T$ – valorile optime codificate ale variabilelor

Condițiile optime stabilite au fost următoarele: doza de sorbent de 2,80 g/dm²; grosimea inițială a stratului de ulei de 3,0 mm și timpul de scurgere de 10 s. Conform acestor condiții optime, eficiența maximă de îndepărtare a produsului uleios a fost de 98,28% pe baza rezultatelor experimentale.

III.8. Concluzii

Pe baza datelor obținute se pot trage următoarele concluzii:

↳ s-a pus în evidență faptul că fibrele de lână grosiere (care au diametrul de $74 \pm 16 \mu\text{m}$) se pot folosi ca sorbenți de produse uleioase. Avantajele acestui tip de sorbent constau în tehnica simplă de preparare a acestui deșeu de biomasă și un cost redus de obținere. Analiza imaginilor SEM a scos în evidență morfologia specifică fibrelor de lână, asemănătoare solzilor care formează microcanale pe suprafața fibrei, asigurând astfel reținerea produselor uleioase. Modul de atașare a uleiului la fibrele de lână sub formă de pelicule aderente, punți de ulei cu formă neregulată care umplu golurile dintre fibre și picături

elipsoidale a fost vizualizat prin microscopie optică.

↳ Stabilirea mecanismului de reținere a uleiurilor constituie un aspect de originalitate a acestui capitol, evidențiat de analiza microscopică și de izoterma de desorbție a ciclohexanului. S-a stabilit astfel că în procesul de reținere a lichidelor uleioase predomină fenomenele capilare (94% din cantitatea de lichid adsorbită) și doar 6% a fost reținută prin forțe de adsorbție.

↳ Modelarea datelor cinetice ale scurgerii lichidelor din sorbenții îmbibați cu produse uleioase pe baza teoriei retenției în stare instabilă, realizată după cunoștințele noastre pentru prima dată, a evidențiat capacități maxime de retenție a sorbentului de lână brută ce au fost dependente de vâscozitatea uleiului (22,540 g/g pentru MO-15W; 17,858 g/g pentru MO-5W și 6,648 g/g pentru dodecan).

↳ În general, a fost acordată puțină atenție modelării și optimizării proceselor de sorbție a uleiurilor. Din cunoștințele noastre, modelarea sorbției uleiurilor de pe suprafața apei, utilizând sorbenți pe bază de lână, în vederea optimizării procesului, nu a mai fost abordată până la această lucrare. Pentru optimizarea bazată pe model a procesului de sorbție a uleiurilor verificată pe ulei de motor (MO-5W), s-a folosit metoda suprafeței de răspuns (MSR), utilizând ca parametri cantitatea de sorbent, grosimea stratului de ulei și timpul de scurgere. Condițiile optime de retenție stabilite, au fost următoarele: doza de sorbent: 2,80 g/dm²; grosimea inițială a stratului uleios: 3,0 mm; timpul de scurgere: 10 s, obținându-se o eficiență maximă de îndepărtare a produselor petroliere de 98,28% pe baza experimentelor efectuate.

↳ Experimental, din profilele de retenție/scurgere s-a constatat că aproximativ 40 – 50% din cantitatea de ulei reținută de către sorbent se poate colecta prin drenaj în câmp gravitațional și după, recuperare prin centrifugare, sorbentul de lână brută poate fi reutilizat în noi cicluri de sorbție – desorbție.

↳ Pentru o recuperare avansată a lichidelor uleioase, fibrele de lână au fost centrifugate, iar uleiurile au fost recuperate din sorbenții încărcăți cu un randament de 98,33 ± 0,42%.

↳ Utilizarea fibrelor neșesute de lână în aplicații pe scară largă, s-a testat un sorbent mixt realizat prin introducerea fibrelor de lână într-o matrice exterioară hidrofobă, pe bază de polipropilenă, obținându-se o eficiență maximă de îndepărtare a produselor petroliere de 98,74%.

CAPITOLUL IV

MATERIAL COMPOZIT NANOSTRUCTURAT LÂNĂ/MAGNETITĂ/POLISILOXAN FOLOSIT CA SORBENT HIDROFOB ȘI MAGNETIC LA ÎNDEPĂRTAREA SCURGERILOR DE PRODUSE ULEIOASE DE LA SUPRAFAȚA APEI

Obiectivele generale ale studiului au constat în valorificarea superioară a fibrelor grosiere de lână (deseuri) prin inducerea de proprietăți magnetice și în creșterea flotabilității, în vederea obținerii unui material destinat sorbției de produse uleioase și recuperării ușoare a sorbentului încărcat de pe suprafața apelor contaminate. Astfel, s-a preparat un nou compozit (W-Ma-PSi) realizat din fibre de lână (W) încărcate cu nanoparticule de magnetită (Ma), care au fost în final acoperite cu un strat de polisiloxan (PSi). Rezultatele se bazează pe cercetări pluridisciplinare, cuprinzând aspectele de obținere și caracterizare fizico-chimică, dar și testarea performențelor în aplicații de sorbție a produselor uleioase prezente pe suprafața apei. Un aspect de originalitate al acestui capitol îl reprezintă *metoda de obținere a compozitului nanostructurat magnetic, cu proprietăți superhidrofobe*.

Compozitul sintetizat a fost caracterizat folosind metode fizico-chimice instrumentale: XRD, FTIR, SEM, EDX, TEM, VSM și TG. Analizând bucla de histerezis magnetic s-a determinat valoarea saturației magnetice fiind de 5,47 emu/g, care este suficientă pentru a induce proprietăți magnetice materialului nou obținut. Având o valoare a unghiului de contact cu apa de $152 \pm 3^\circ$ s-au dezvoltat proprietățile superhidrofobe ale suprafeței fibrelor compozitului creat. În final, materialul a fost testat cu succes în colectarea uleiurilor de pe suprafața apei.

V.1. Introducere

În ultimele decenii, a crescut interesul pentru dezvoltarea adsorbanților magnetici utilizați la colectarea scurgerilor de petrol de pe suprafața apelor contaminate [182,183]. Avantajul major al sorbenților magnetici constă în faptul că aceste materiale pot fi ușor conduse și colectate după saturarea cu produse petroliere, utilizând un câmp magnetic extern [182]. Utilizarea nanoparticulelor de oxid de fier (magnetită) pentru obținerea materialelor compozite cu proprietăți magnetice a dus la creșterea interesului în domeniul nanotehnologiei și epurării apelor contaminate [183,184].

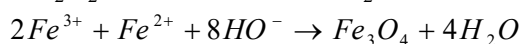
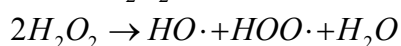
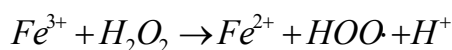
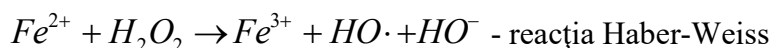
IV.3. Sinteza și caracterizarea intermediarilor

IV.3.1. Particule de magnetită (Fe₃O₄)

Nanocristalele de oxid de fier au atras atenția în ultimii ani datorită potențialului acestora de a fi folosite în aplicații cât mai variate, cum ar fi: dispozitive pentru stocarea informației, detectarea poziției, aplicații farmaceutice și medicale [196].

IV.3.1.1. Chimismul procesului de obținere a particulelor de magnetită

Mecanismul reacțiilor de obținere a particulelor magnetice, se bazează pe reacția Haber-Weiss (propusă în 1932) și reactivul Fenton ca parte specifică a acesteia. În timpul reacției Haber-Weiss, H₂O₂ este descompusă printr-un proces înlănțuit, când se generează radicali hidroxid (•OH) și superoxid (•O₂⁻). Reacția este lentă din punct de vedere cinetic, dar prezența ionilor de fier catalizează acest proces [198].



Fe²⁺ este oxidat de apă oxigenată în Fe³⁺ rezultând un radical și un ion hidroxid. Apoi, Fe³⁺ este redus înapoi la Fe²⁺ de către o altă moleculă de apă oxigenată, rezultând un radical hidroperoxil și un proton. Apa oxigenată suferă o disproporționare, creând două specii diferite de oxigen radical și apă. Acești radicali liberi vor fi angajați în reacții secundare, iar în final se obține magnetită [198].

IV.3.1.2. Caracterizarea structurală a nanoparticulelor de magnetită

Inițial, au fost determinate o serie de caracteristici ale nanoparticulelor de Fe₃O₄ care s-au obținut prin procedeul de oxidare/coprecipitare *in situ*. Figura 31 prezintă difractograma XRD a nanoparticulelor de Fe₃O₄ obținute, comparativ cu fișierul JCPDS standard de magnetită nr. 19-0629 și spectrul FTIR al magnetitei.

Valoarea medie a mărimii cristalitelor pentru magnetita sintetizată a fost de 16,9 nm, în strânsă concordanță cu studiile de literatură raportate anterior [199].

Rezultatele XRD se corelează puternic cu datele spectroscopiei FTIR. Spectrul FTIR (Figura 31b) prezintă benzile de absorbție caracteristice magnetitei în intervalul 600 – 400 cm⁻¹.

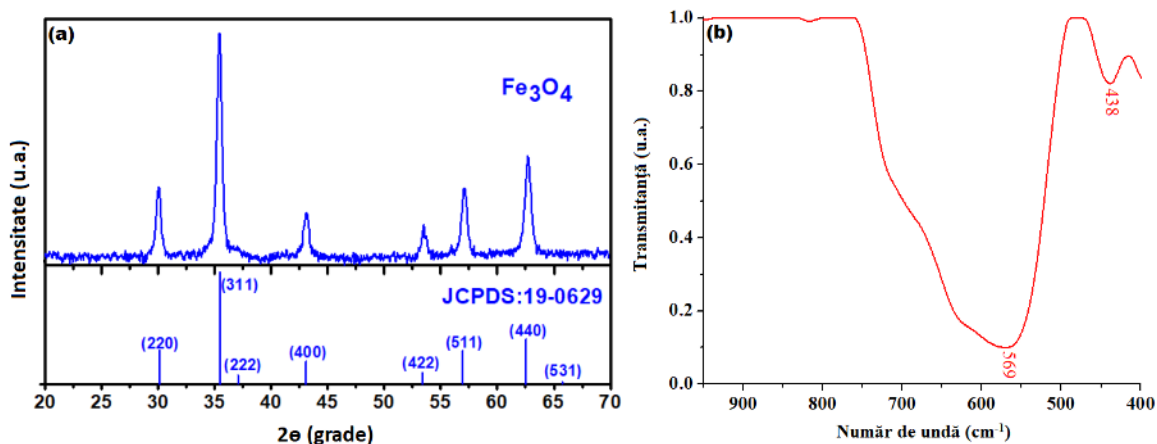


Figura 31. Caracterizarea structurală a magnetitei (Fe_3O_4): (a) difractograma XRD experimentală vs. difractograma pentru magnetita standard conform JCPDS:19-0629 și (b) spectrul FTIR al nanoparticulelor sintetizate în procesul de oxidare/coprecipitare in situ

IV.3.1.3. Proprietățile magnetice și morfologia nanoparticulelor de magnetită

Conform curbei de histerezis, proba investigată prezintă un caracter feromagnetic standard [201]. Valoarea magnetizației de saturație este de $M_S = 70,64$ emu/g, valoarea coercitivității este de $H_C = 2,31$ Oe, iar coercitivitatea intrinsecă este de $H_{CI} = 35,59$ Oe în strânsă legătură cu datele raportate anterior pentru magnetită [201,202].

După cum se poate vedea din Figura 32b, nanoparticulele de magnetită obținute sunt relativ uniforme, prezentând în principal forme sferice sau elipsoidale. Mai mult, nanoparticulele au tendința de aglomerare datorită proprietăților magnetice pe care le posedă. Conform rezultatelor obținute, dimensiunea nanoparticulelor de Fe_3O_4 a variat de la 8 nm până la 36 nm, rezultând o dimensiune medie de $19,4 \pm 4,9$ nm, ce se poate observa din Figura 32c. Analizând histograma cumulativă, reprezentată, a rezultat că 90% din totalul particulelor analizate au dimensiuni mai mici de 26 nm. Aceste constatări sunt în strânsă legătură cu rapoartele anterioare ce se ocupă cu sinteza Fe_3O_4 obținută prin oxidare/coprecipitare [202].

IV.3.2. Sinteza și caracterizarea agentului de hidrofobizare – poli(dimetil-hidrogenmetil)siloxan (H_1 PDMS)

Sinteza poli(dimetil-hidrogenmetil)siloxanului (H_1 PDMS) utilizat ca agent de hidrofobizare decurge print-un mecanism de polimerizare cationică. Polisiloxanii liniari H funcționali au fost obținuți prin reacția de copolimerizare-echilibrare în masă a octametilciclotetrasiloxanului (D_4) cu oligomer hidrogen-metilsiloxanic (L_{31}) și hexametildisiloxan (HMDS) (agent de blocare), catalizată eterogen de copolimer acid stirendivinilbenzen sulfonic uscat în prealabil la vid [203].

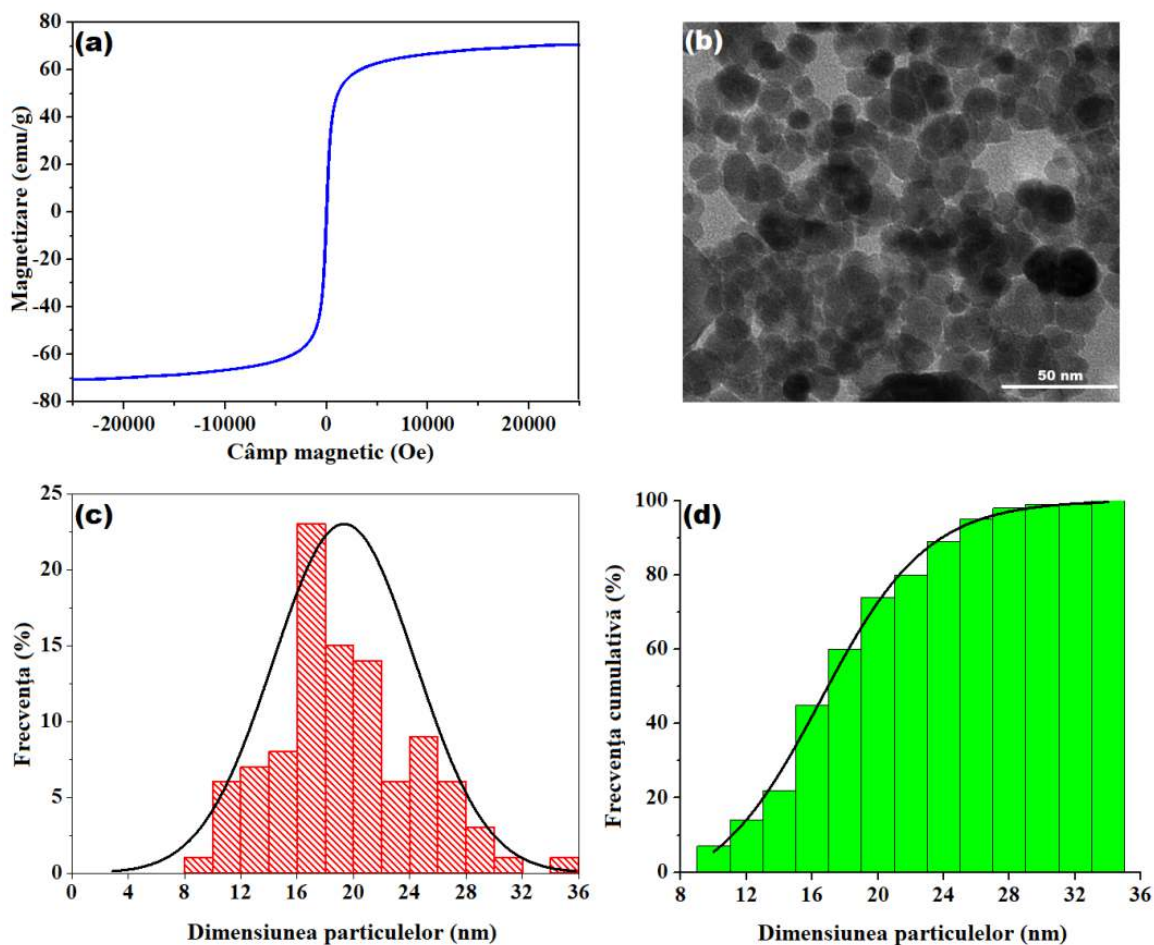
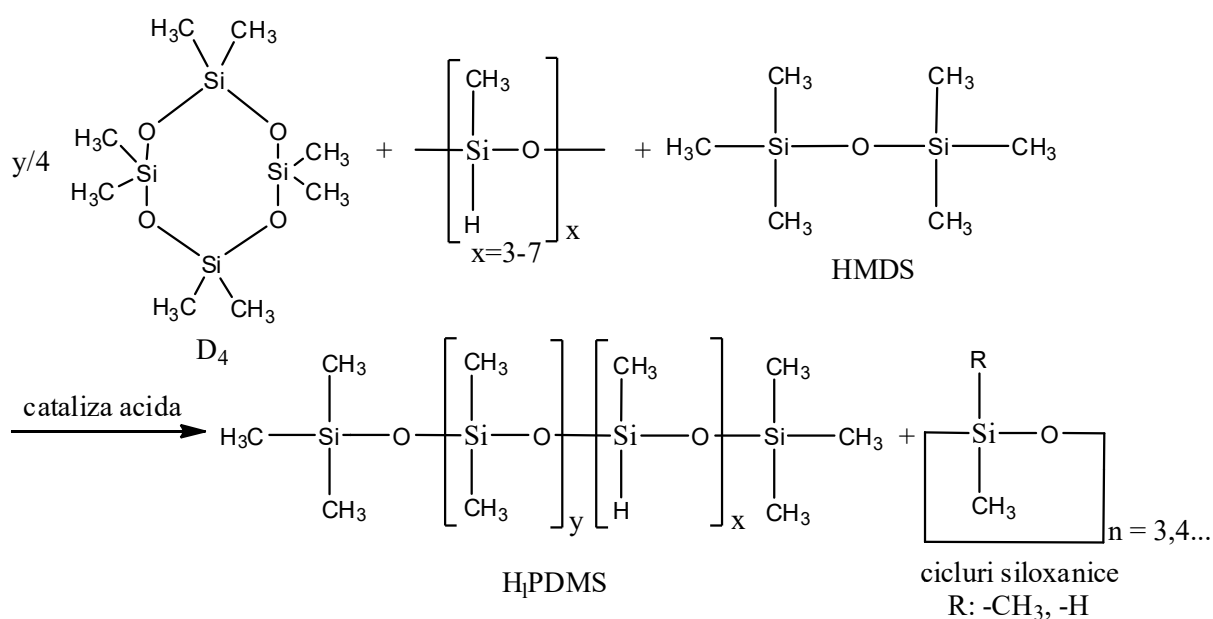


Figura 32. Caracterizarea magnetică și morfologică/dimensională a magnetitei: (a) ciclul de histerezis la temperatura camerei; (b) micrografie TEM reprezentativă; (c) histograma distribuției mărimii particulelor de Fe_3O_4 ; (d) histograma cumulativă a distribuției mărimii particulelor pentru Fe_3O_4



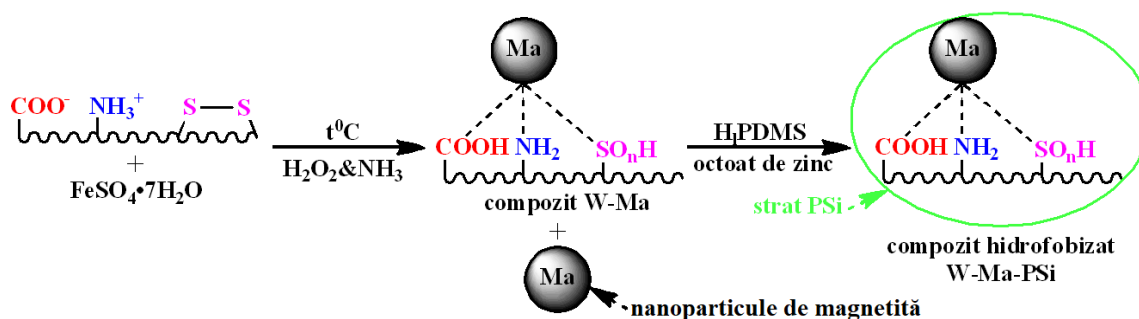
Schema 1. Reacția de obținere a H_1 PDMS [adaptat după [203]]

IV.4. Prepararea și caracterizarea fizico-chimică a compozitului magnetic hidrofobizat

IV.4.1. Mecanismul reacțiilor de obținere a compozitului magnetic hidrofobizat

Pentru a îmbunătăți proprietățile hidrofobe ale compozitelor compuse din lână (W) și particule magnetice (W-Ma) și pentru utilizarea acestora cu succes în colectarea produselor petroliere de pe suprafața apei, s-a realizat hidrofobizarea cu copolimer siloxanic hidrofob (poli(dimetil-hidrogenmetil)siloxan (H₁PDMS)).

Compozitul lână-magnetită (W-Ma) a fost obținut prin procesul de oxidare/co-precipitare in situ. În vederea obținerii unor adsorbanți cu valoare adăugată mare, ce au la bază lână de oaie, o probă de fibre a fost scufundată într-o soluție alcalină de amoniac, unde a avut loc oxidarea in situ a Fe²⁺ la Fe³⁺, în prezența peroxidului de hidrogen.



Schema 3. Modificarea chimică a suprafeței fibrei de lână ca rezultat al proceselor de oxidare/coprecipitare in situ și hidrofobizare

IV.4.2. Analiza morfologică și compozițională (SEM/EDX) a compozitelor fibroase

Caracteristicile morfologice și structurale ale compozitelor fibroase obținute au fost investigate prin utilizarea microscopiei electronice de baleiaj (SEM) și spectroscopiei de raze X cu dispersie de energie (EDX). Rezultatele analizei SEM/EDX sunt prezentate în Figura 33.

Conform Figurii 33a, fibrele compozitului W-Ma prezintă o morfologie de suprafață similară cu cea a precursorului de lână brută, având o rugozitate asemănătoare solzilor (celulele cuticulei), fiind o caracteristică a fibrei de lână [195]. Prin comparație, fibrele compozitului hidrofobizat W-Ma-PSi (Figura 33b), nu prezintă acea rugozitate solzoasă, ceea ce confirmă depunerea fermă a polisiloxanului pe fibre. Mai mult, imaginile SEM au pus în evidență diametre ale fibrelor de 74 – 79 μm pentru W-Ma, și mai mari, 82 – 97 μm pentru proba W-Ma-PSi, creștere datorată depunerii unui strat micrometric de polisiloxan. Spectrele EDX, Figurile 33c,d au confirmat prezența tuturor elementelor chimice așteptate.

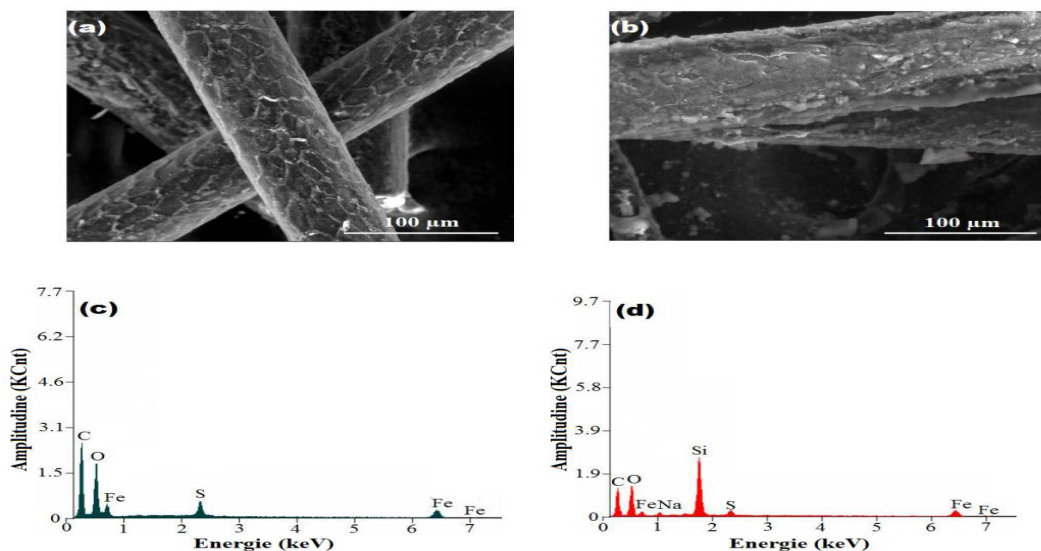


Figura 33. Caracteristicile morfologice și structurale ale compozitelor fibroase rezultate din analiza SEM-EDX: (a) imagine SEM a compozitului fibros magnetic (W-Ma); (b) imagine SEM a compozitului fibros magnetic și hidrofobizat (W-Ma-PSi); (c) spectrul EDX al fibrei hibride (W-Ma); (d) spectrul EDX al fibrei compozite hidrofobizate (W-Ma-PSi)

IV.4.3. Analiza structurală (spectroscopie FTIR) a compozitului magnetic hidrofobizat

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier a fost utilizată pentru evaluarea structurii compozitelor magnetice hidrofobizate. Spectrele FTIR ale compozitelor obținute au fost comparate cu cele ale precursorilor și sunt redate în Figura 34.

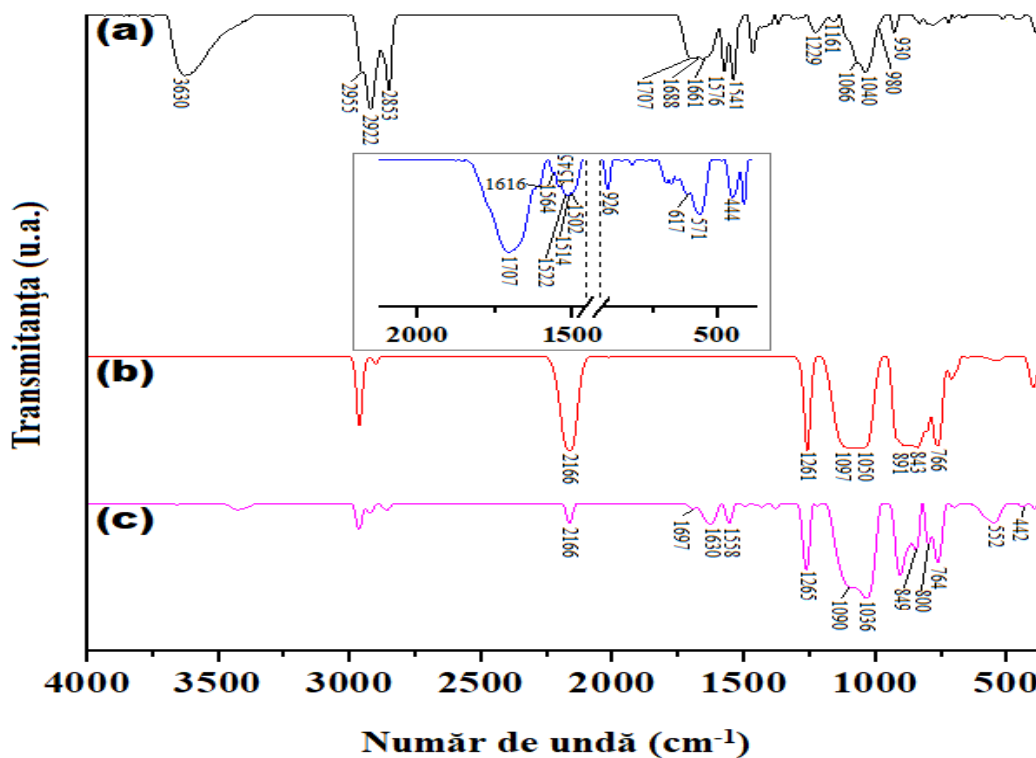


Figura 34. Spectrele FTIR: (a) fibre de lână; (b) H₁PDMS; (c) compozit hidrofobizat W-Ma-PSi; inserție fibre hibride W-Ma

Interpretarea spectrului IR al lânii, s-a efectuat pe baza informațiilor disponibile în literatura de specialitate [158,159,162,204,205]. Astfel, s-au observat următoarele benzi de absorbție caracteristice probei de lână (Figura 34a): o bandă intensă centrată la 3630 cm^{-1} (vibrații O-H); trei benzi la 2955 , 2922 și 2853 cm^{-1} (vibrații C-H); 1707 și 1688 cm^{-1} (COO^- caracteristică regiunii aspartică și glutamică); 1661 cm^{-1} (C=O corespunzătoare amidei I) definitorie pentru structura secundară a cheratinei de lână; 1576 și 1541 cm^{-1} (C-NH aparținând amidei II); 1229 cm^{-1} (N-H din amidă III); benzi largi centrate la 1161 , 1066 , 1040 și 980 cm^{-1} (corespunzătoare întinderi sulfonat S-O, dioxid de cistină); 930 cm^{-1} (C-O din eteri ciclici ai lanolinei) [162]. În insertul din Figura 34, pentru compozitul W-Ma se pot identifica benzilor caracteristice magnetitei în intervalul $617 - 571\text{ cm}^{-1}$ și deplasarea absorbției amidei II a lânii în regiunea $1564-1502\text{ cm}^{-1}$. Modificarea absorbțiilor caracteristice magnetitei și amidei II comparativ cu spectrele precursorilor, indică în mod clar interacțiunile dintre oxidul de fier și fibrele de lână.

După cum s-a arătat în lucrarea [49], polisiloxanul utilizat pentru hidrofobizare prezintă benzi caracteristice la 2166 cm^{-1} (Si-H), 1261 , 891 , 843 și 766 cm^{-1} (vibrații Si- CH_3) și o bandă largă între $1097 - 1050\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si), așa cum se poate vedea în Figura 34b. Spectrul FTIR al compozitului W-Ma-PSi (Figura 34c), este mai mult sau mai puțin o sumă a spectrelor precursorilor. Astfel, benzile atribuite magnetitei sunt clar vizibile în intervalul $600 - 400\text{ cm}^{-1}$, dar deplasate la lungimi de undă mai mici, dovedindu-se interacțiunea polisiloxanului cu suprafața particulelor anorganice. Benzile atribuite polimerului siloxanic (1265 , 849 , 800 , 764 și $1090 - 1036\text{ cm}^{-1}$) împreună cu benzile deplasate corespunzătoare regiunii acidului aspartic/glutamic (1697 cm^{-1}), amidă I (1630 cm^{-1}) și amidă II (1558 cm^{-1}), sunt benzile caracteristice lânii. Trebuie subliniat faptul că, datorită intensității mari de absorbție a benzilor Si-O-Si și Si- CH_3 comparativ cu cele ale lânii, intensitatea benzilor lânii este mult mai mică, decât era de așteptat, ținând cont de raportul lână/polisiloxan din probă. Banda Si-H de la 2166 cm^{-1} este vizibilă și în spectrul compozitului hidrofobizat (W-Ma-PSi, raportul între intensitatea benzii Si-H și Si- CH_3 fiind de $0,9747$), dar de intensitate mai mică în comparație cu precursorul (H₁PDMS, raportul între intensitatea benzii Si-H și Si- CH_3 fiind de $1,0636$), demonstrând faptul că a avut loc doar o transformare parțială a acestei grupe funcționale în timpul reacției de hidrofobizare.

IV.5. Proprietățile magnetice și umectabilitatea compozitelor fibroase

Proprietățile magnetice ale compozitelor, W-Ma și W-Ma-PSi, au fost investigate cu ajutorul magnetometrului cu probă vibrantă (VSM), la temperatura de 25 °C.

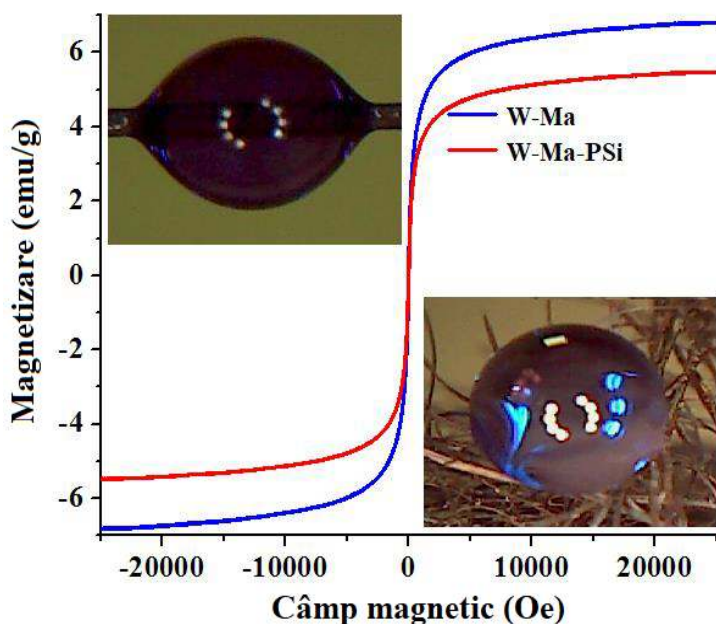


Figura 38. Caracteristici ale compozitelor magnetice W-Ma și W-Ma-PSi; graficul principal prezintă buclele de histererezis derivate din măsurătorile VSM; imaginile inserate prezintă microfotografiile care arată proprietățile de umectare ale materialelor compozite: stanga sus: picătură de apă depusă pe suprafața unei fibre de compozit W-Ma; dreapta: picătură de apă depusă peste compozitul hidrofobizat neșesut W-Ma-PSi

Materialul hibrid, W-Ma, este caracterizat de următoarele valori ale parametrilor magnetici: $H_C = 4,27 \cdot 10^{-2}$ Oe, $H_{CI} = 15,82$ Oe, $M_S = 6,79$ emu/g și $M_R = 0,26$ emu/g. În cazul compozitului hidrofobizat, W-Ma-PSi, parametrii magnetici au avut valori ceva mai mici, datorită prezenței polisiloxanului pe suprafața compozitului magnetic, dar suficient de mari pentru a permite separarea magnetică de faza lichidă ($H_C = 2,78 \cdot 10^{-2}$ Oe, $H_{CI} = 16,78$ Oe, $M_S = 5,47$ emu/g și $M_R = 0,23$ emu/g). Pentru materialul W-Ma-PSi, diminuarea parametrilor magnetici a fost compensată de inducerea caracterului superhidrofob la produsul final. Proprietățile de umectare ale compozitelor obținute sunt evidențiate în imaginile inserate găsindu-se următoarele valori ale unghiului de contact cu apa: $52 \pm 5^\circ$ pentru proba, W-Ma, (Figura 38, stânga sus) dezvăluind o suprafață preponderent hidrofilă. În comparație, și $152 \pm 3^\circ$ proba W-Ma-PSi (Figura 38, dreapta jos), arătând apariția unei suprafețe superhidrofobe.

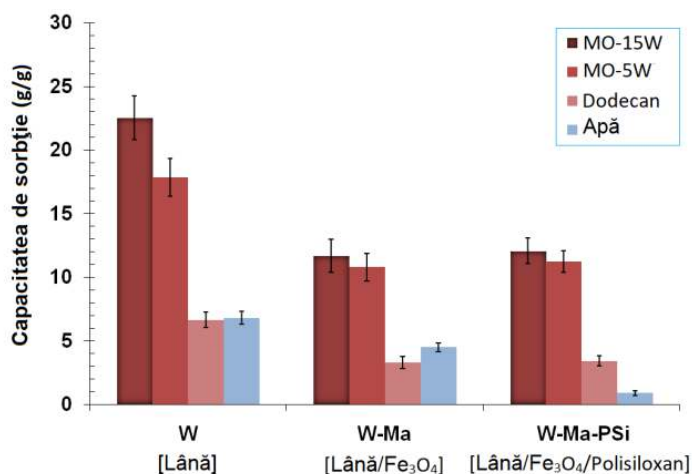
IV.6. Evaluarea performanțelor sorbentului magnetic hidrofobizat

IV.6.1. Capacitatea de adsorbție a uleiurilor

O comparație între performanțele fibrelor de lână brută (W), compozitul magnetic (W-Ma) și compozitul magnetic hidrofobizat (W-Ma-PSi), în ceea ce privește sorbția uleiurilor și a apei este prezentată în Figura 39.

Dezavantajul major al materialului (W) este că adsoarbe o cantitate de apă destul de

mare. Pe de altă parte adăugarea de particule de magnetită (Fe_3O_4) la fibrele de lână a dus la diminuarea capacităților de sorbție al materialelor fibroase W-Ma, ce cresc apoi ușor după hidrofobizare la compozitul W-Ma-PSi. Obiectivul utilizării nanoparticulelor de



Fe_3O_4 a fost însă de a induce materialului compozit final proprietăți magnetice, pentru a facilita recuperarea sorbentului uzat din faza lichidă în prezența unui câmp magnetic extern.

Figura 39. Capacitatea de sorbție a materialelor pe bază de lână utilizate la adsorbția lichidelor (uleiuri de motor, dodecan și apă)

IV.6.2. Profilurile de retenție/scurgere ale produselor uleioase

Curbele cinetice ale procesului de retenție-scurgere Figura 40, descriu dinamica retenției uleiurilor pe sorbentul compozit (W-Ma-PSi). Aceste profile cinetice sunt detaliate atât în termeni de retenție reală (Figura 40a), cât și de retenție normalizată (Figura 40b).

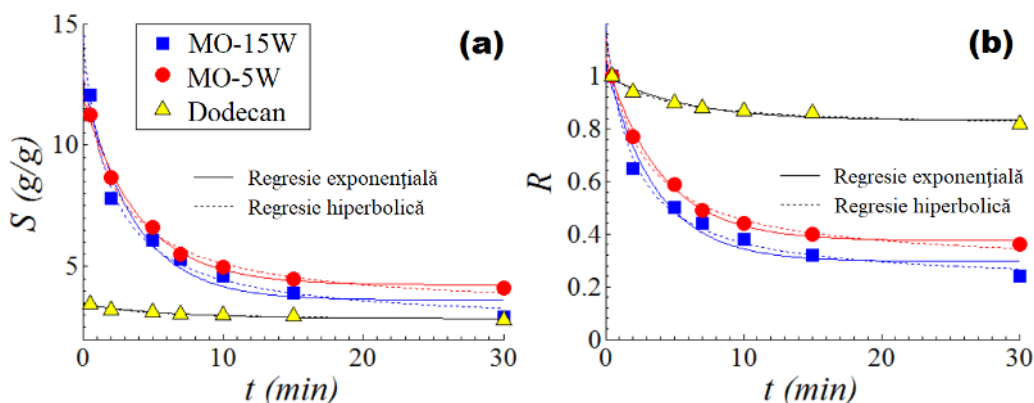


Figura 40. Profile cinetice ale procesului de retenție/scurgere ale uleiurilor pe sorbentul compozit W-Ma-PSi: (a) profilele reale și (b) profilele normalizate: linii continue și punctate – predicții date de modele matematice

Datele experimentale obținute au fost supuse analizei de regresie neliniară, calculându-se parametrii modelului de retenție în stare instabilă propus de Bazargan și colaboratorii [163].

Parametrii modelului în stare instabilă, calculați folosind modelele regresiei neliniare pentru sistemele studiate (W-Ma-PSi/uleiuri), sunt redați în Tabelul 17.

În cazul materialului compozit hidrofobizat (W-Ma-PSi) folosit ca adsorbant de produse uleioase, capacitatea inițială de sorbție determinată experimental la timpul de scurgere de 0,5 min a fost de 12,08 g/g (MO-15W); 11,24 g/g (MO-5W) și 3,43 g/g (dodecan). În schimb, prin însumarea parametrilor modelului de regresie exponențială, capacitatea maximă de sorbție la $t = 0$ min a fost de 12,74 g/g MO-15W; 12,03 g/g MO-5W și 3,45 g/g dodecan (Tabelul 17).

Tabelul 17. Modelele cinetice și parametri aplicați pentru analiza profilurilor de retenție a scurgerii uleiurilor pentru sorbentul W-Ma-PSi

Modelul cinetic și parametrii	Tipul uleiului (lichidul uleios testat)		
	MO-15W	MO-5W	Dodecan
Regresie exponențială (ecuația reală) $S(t) = S_L \cdot e^{-kt} + S_E$	$S_L = 9,132$ g/g $S_E = 3,613$ g/g $S_L + S_E = 12,745$ g/g $k = 0,278$ min ⁻¹ $\chi^2 = 3,652 \times 10^{-1}$	$S_L = 7,795$ g/g $S_E = 4,239$ g/g $S_L + S_E = 12,034$ g/g $k = 0,252$ min ⁻¹ $\chi^2 = 1,201 \times 10^{-1}$	$S_L = 0,595$ g/g $S_E = 2,852$ g/g $S_L + S_E = 3,447$ g/g $k = 0,160$ min ⁻¹ $\chi^2 = 2,601 \times 10^{-3}$
Regresie exponențială (ecuația normalizată) $R(t) = R_L \cdot e^{-kt} + R_E$	$R_L = 0,759$ $R_E = 0,295$ $k = 0,276$ min ⁻¹ $\chi^2 = 2,940 \times 10^{-2}$	$R_L = 0,695$ $R_E = 0,374$ $k = 0,250$ min ⁻¹ $\chi^2 = 1,180 \times 10^{-2}$	$R_L = 0,171$ $R_E = 0,832$ $k = 0,175$ min ⁻¹ $\chi^2 = 8,761 \times 10^{-4}$
Regresie hiperbolică (ecuația reală) $S(t) = \frac{S_A \times \beta}{\beta + t} + S_B$	$S_A = 11,899$ g/g $S_B = 2,587$ g/g $S_A + S_B = 14,486$ g/g $\beta = 1,848$ min $\chi^2 = 9,969 \times 10^{-2}$	$S_A = 9,734$ g/g $S_B = 3,162$ g/g $S_A + S_B = 12,896$ g/g $\beta = 2,504$ min $\chi^2 = 2,888 \times 10^{-2}$	$S_A = 0,748$ g/g $S_B = 2,753$ g/g $S_A + S_B = 3,501$ g/g $\beta = 4,360$ min $\chi^2 = 1,075 \times 10^{-3}$
Regresie hiperbolică (ecuația normalizată) $R(t) = \frac{R_A \times \beta}{\beta + t} + R_B$	$R_A = 0,987$ $R_B = 0,209$ $\beta = 1,888$ min $\chi^2 = 7,569 \times 10^{-3}$	$R_A = 0,869$ $R_B = 0,277$ $\beta = 2,539$ min $\chi^2 = 2,348 \times 10^{-3}$	$R_A = 0,216$ $R_B = 0,805$ $\beta = 3,885$ min $\chi^2 = 3,497 \times 10^{-4}$

În plus, s-au interpolat datele experimentale ale retenției în stare instabilă utilizând ecuația de regresie hiperbolică cu trei parametri din biblioteca de ecuații de regresie

IV.7. Recuperarea sorbentului W-Ma-PSi epuizat sub influența câmpului magnetic extern

Sorbentul compozit magnetic hidrofobizat (W-Ma-PSi) a fost utilizat pentru investigarea aplicării la îndepărtarea unei pete de ulei de motor de pe suprafața apei. Rezultatele acestor teste sunt redată în Figura 41, care prezintă fotografiile realizate în timpul manipulării sorbentului înainte și după adsorbția uleiului de motor MO-5W. În aceste experimente, uleiul de motor a fost colorat cu Sudan IV (un colorant hidrofob, roșu) pentru a induce contrast.

Figura de mai jos evidențiază clar receptivitatea materialului compozit hidrofobizat (W-Ma-PSi) la acțiunea câmpului magnetic extern, putând fi manipulat cu ușurință pe durata procesului de adsorbție a uleiului și de recuperare a sorbentului epuizat. Se poate observa că și după centrifugarea sorbentului epuizat acesta reține fracțiuni de ulei rezidual sub formă de punți de ulei între fibre, puternic atașate de matricea fibroasă de compozit (Figura 42h) prin forțe capilare.

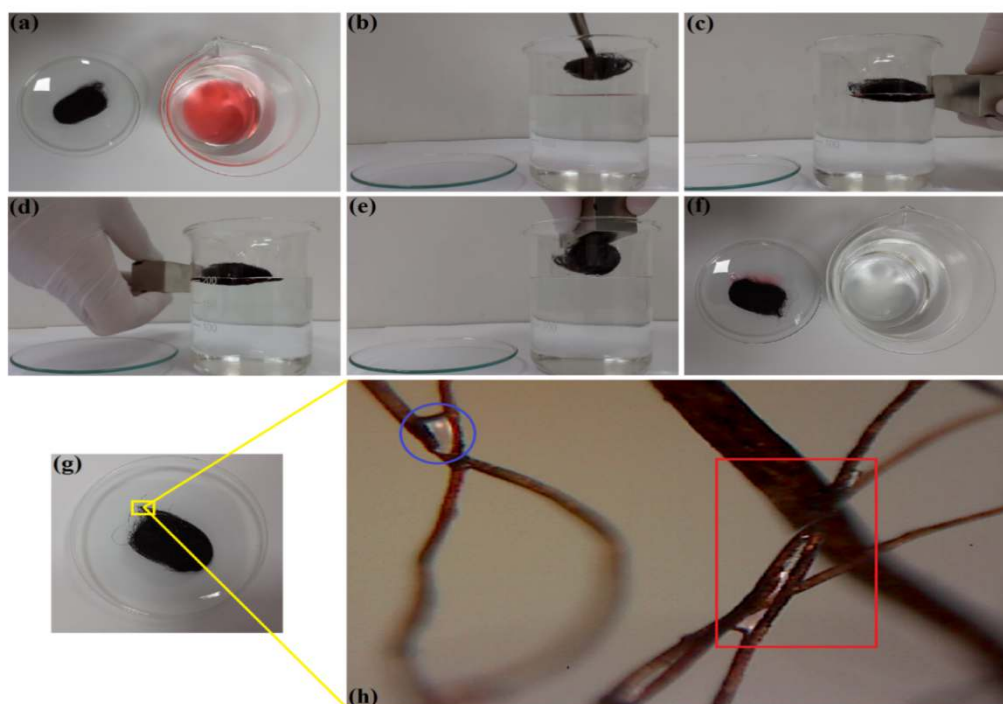


Figura 41. Imagini fotografice ale compozitului W-Ma-PSi în timpul experimentelor de sorbție a uleiului de motor, MO-5W, de pe suprafața apei: (a și b) presorbție – probă de sorbent fibros magnetic hidrofobizat și sistemul ulei/apă (pată de ulei de motor MO-5W colorat cu Sudan IV); (c și d) dirijarea probei de sorbent sub acțiunea câmpului magnetic extern și sorbția; (e) îndepărtarea sorbentului ce a reținut uleiul din faza lichidă sub acțiunea câmpului magnetic; (f) sorbent încărcat și faza apoasă purificată după separare; (g) sorbentul reciclat după centrifugare; (h) micrografie care prezintă fracțiile reziduale de ulei prinse la intersecțiile dintre fibrele sorbentului reciclat după centrifugare

IV.9. Reutilizarea sorbentului W-Ma-PSi epuizat

Reciclarea sorbentului compozit hidrofobizat (W-Ma-PSi) a fost testată în cinci cicluri de utilizare (patru cicluri de reutilizare), așa cum se poate vedea în Figura 42. După fiecare test de sorbție, uleiul reținut a fost recuperat prin centrifugare, iar sorbentul reciclat a fost reutilizat în testul următor.

Experimentele de centrifugare au fost efectuate timp de 1 min la 2000 rpm, obținându-se o eficiență de recuperare totală din adsorbantul încărcăți de $92,41 \pm 0,89\%$ pentru uleiurile de motor și $80,35 \pm 0,30\%$ pentru dodecan.

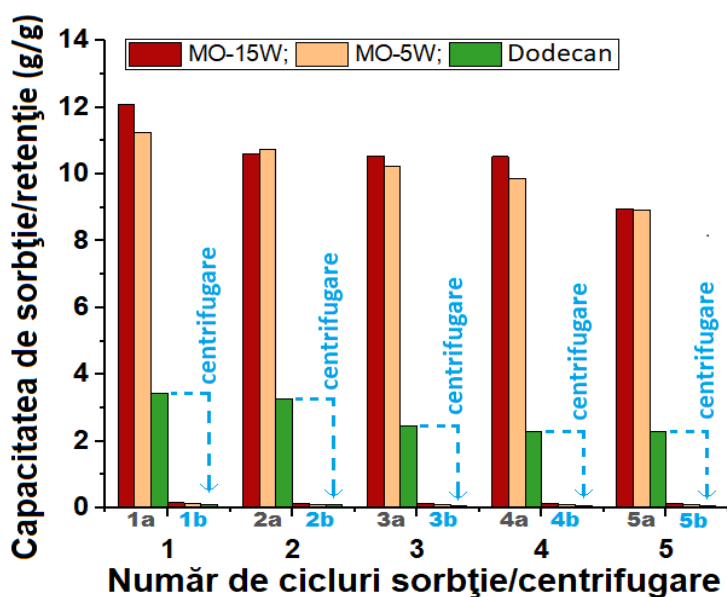


Figura 42. Reutilizarea sorbentului compozit magnetic hidrofobizat (W-Ma-PSi): capacitățile de sorbție după cele cinci cicluri de utilizare: (a) testul de sorbție și (b) testul de centrifugare

IV.11. Concluzii

În acest capitol, lâna (fibre grosiere, diametru de $74 \pm 16 \mu m$) care reprezintă un deșeu a fost transformată într-un compozit magnetic fibros cu morfologia adecvată pentru sorbția uleiurilor de pe suprafața apei. Inițial, a fost preparat un material hibrid (W-Ma) printr-un proces de oxidare/coprecipitare in situ, pe parcursul căruia nanoparticulele de Fe_3O_4 (dimensiuni cuprinse între 8 – 36 nm) formate au fost atașate de fibrele de lână. Ulterior, fibrele hibride au fost acoperite cu un strat de polisiloxan pentru obținerea unui material compozit (W-Ma-PSi) ce prezintă puternice proprietăți hidrofobe și a fost menit pentru aplicații în sorbție de produse petroliere de pe suprafețe acvatice. În final, compozitul obținut a fost caracterizat prin intermediul tehnicilor instrumentale fizico-chimice avansate.

Analiza termogravimetrică cuplată cu analiza FTIR și prin spectrometrie de masă a gazelor de descompunere a stabilit o stabilitate termică bună a materialelor până la cel

puțin 200 °C și evaluarea mecanismelor proceselor de descompunere în funcție de structura produselor volatile emanate în proces.

Măsurătorile VSM au indicat o valoare a magnetizației de saturație egală cu 5,47 emu/g, suficientă pentru a permite extragerea sorbentului încărcat din faza lichidă cu ajutorul unui magnet. Unghiul de contact cu apa (WCA) măsurat pentru acest material a fost de $152 \pm 3^\circ$, dezvăluind o suprafață superhidrofobă a fibrelor compozite obținute.

Compozitul magnetic realizat (W-Ma-PSi) a fost utilizat în testele pentru sorbția a trei produse petroliere (MO-15W; MO-5W și dodecan), cu vâscozități diferite. Capacitatea inițială de sorbție a depins de vâscozitatea uleiului, scăzând de la 12,08 g/g pentru uleiul de motor cu vâscozitatea cea mai mare (MO-15W) la 11,24 g/g pentru MO-5W și la o valoare mult mai mică pentru dodecan (3,43 g/g), hidrocarbură cu viscozitate subunitară. Profilurile cinetice ale procesului de retenție/scurgere au fost determinate experimental și interpolate pe baza modelelor cinetice de regresie exponențială și hiperbolică cu trei parametri, care permit extrapolarea capacității de sorbție la valoarea maximă corespunzătoare timpului de scurgere de zero minute ($t = 0$ min).

Au fost determinate, de asemenea, condițiile optime pentru sorbția uleiului de motor MO-5W (doza de sorbent de 2,80 g/dm²; grosimea inițială a stratului de ulei de 3,0 mm și timpul de scurgere de 10 s).

A fost propus procesul de centrifugare pentru recuperarea avansată a uleiurilor adsorbite din sorbentul epuizat, care a demonstrat în timp scurt și la o viteză de rotație rezonabilă o bună eficiență de separare a produselor uleioase.

A fost demonstrată posibilitatea reutilizării sorbenților epuizați în mai multe cicluri sorbție/desorbție prin centrifugare, fără scăderea dramatică a performanțelor. În ultimă instanță, recuperarea avansată a uleiurilor reținute din sorbentul compozit hidrofobizat a fost realizată prin utilizarea tehnicii de centrifugare. De asemenea, sorbentul W-Ma-PSi a demonstrat capacitatea sa de a fi reciclat în patru cicluri de reutilizare.

CAPITOLUL V

BIOMASA DE LÂNĂ OXIDATĂ UTILIZATĂ CA ADSORBANT PENTRU REȚINEREA IONILOR METALELOR GRELE DIN SOLUȚII APOASE

În zilele noastre, fibrele de lână grosiere sunt considerate deșeuri de biomasă, care pot fi aruncate la întâmplare sau arse. Prin urmare, se impune valorificarea superioară a acestora, prin transformarea deșeurii într-un produs util, pentru reducerea impactului negativ al deșeurii asupra mediului înconjurător. Obiectivul principal al acestui capitol constă în obținerea unui produs cu valoare adăugată mare, ce poate fi utilizat în adsorbția ionilor metalelor grele din apele contaminate. În acest sens, capitolul V al tezei prezintă o *metodă originală, simplă și prietenoasă cu mediul pentru suplimentarea fibrelor de lână cu grupări superficiale anionice, capabile de interacțiune cu cationii metalici*. A fost obținut astfel un nou material adsorbant pe bază de lână oxidată. Materialul a fost caracterizat inițial prin tehnici instrumentale (SEM, EDX și FTIR) și apoi testat în adsorbția ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+} , cunoscuți pentru acumularea și persistența în medii apoase, pentru toxicitatea lor asupra regnului vegetal și animal ca și asupra sănătății omului, în urma ingerării de alimente contaminate. Un alt aspect de originalitate, îl reprezintă *deducerea mecanismului principal de reținere a ionilor metalici de către materialul nou preparat și determinarea capacității de adsorbție a acestuia*, prin urmărirea cineticii și echilibrului procesului de adsorbție. Datele cineticii de adsorbție au fost analizate prin aplicarea modelelor cinetice de pseudo-ordin unu (Lagergren) și pseudo-ordin doi (Ho) pentru formele liniare și neliniare. Echilibrul procesului de adsorbție a fost investigat utilizând modelele izotermelor Freundlich, Langmuir și Redlich–Peterson pentru formele liniare, cât și neliniare. Mai mult, s-au calculat și discutat parametrii termodinamici (energia liberă Gibbs, entalpia și entropia) ale sistemelor investigate. Nu în ultimul rând, s-au testat competitivitatea în procesul de sorbție simultană, eficiența procesului de desorbție a celor trei ioni metalici în soluții apoase ale diferiților eluenți și reutilizarea materialului în mai multe cicluri sorbție/desorbție.

Utilizarea fibrelor de lână oxidate în vederea reținerii ionilor metalelor grele din apele uzate, s-a dovedit a fi un proces ce nu afectează calitatea mediului și constituie o metodă rentabilă pentru obținerea și manipularea acestui nou material adsorbant.

V.1. Introducere

Poluarea antropică cu ioni ai metalelor grele este o problemă majoră de mediu, accelerată odată cu dezvoltarea activităților umane (de exemplu: procesele industriale, emisiile vehiculelor, eliminarea deșeurilor electronice, agricultura și tratarea deșeurilor), care a generat cantități importante de poluanți persistenți, ce includ și ioni ai metalelor grele [73,220,221]. Dezvoltarea industrială a condus la creșterea economică evidentă a societății moderne, provocând, din păcate serioase probleme de mediu [222].

Acest capitol vine în continuarea investigațiilor noastre, care au urmărit și realizat transformarea fibrelor de lână de calitate inferioară (grosieră) în compozite magnetice hidrofobizate cu valoare adăugată ridicată, ce se pot utiliza ca adsorbanti pentru reținerea scurgerilor de hidrocarburi de pe suprafața apei, ușor de colectat în câmp magnetic de intensitate redusă [236].

V.3. Prepararea și caracterizarea structurală a sorbentului de lână oxidată

Fibra de lână brută nu este predispusă la adsorbția cationilor metalici, datorită hidrofobicității cuticulei și a arhitecturii strâns legate a cortexului care limitează accesul la situsurile active prezente pe suprafața fibrei. Prin modificare superficială, acestea au dobândit proprietăți potrivite pentru a deveni adsorbanti utili în reținerea cationilor metalelor grele [23,241–247].

Prin oxidare, rezultă noi grupări hidroxilice, carbonilice și de acizi oxigenați, care cresc conținutul de oxigen al materialelor. Pentru a nu-i afecta proprietățile mecanice, procesul de oxidare s-a realizat în prezența unui amestec oxidant, în mediu slab bazic (H_2O_2 și NH_4OH).

Morfologia suprafeței și caracteristicile structurale ale fibrelor de lână curată și ale fibrelor de lână oxidate au investigate utilizând microscopia electronică de scanare (SEM) cuplată cu spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX) (Figura 43).

Analizând datele furnizate de imaginea SEM (Figura 43a), s-a constatat că lâna curată utilizată este foarte grosieră [32] având un diametrul mediu al fibrei de $66,0 \pm 6,7$ μm . Fibrele de lână brută prezintă morfologie și rugozitate caracteristice, asemănătoare solzilor (celulele cuticulei) [195], care nu se modifică în urma procesului de oxidare (Figura 43c).

Spectrele EDX, ale probelor de lână curată (Figura 43a) și oxidată (Figura 43d), au pus în evidență prezența tuturor elementelor chimice așteptate (C, O, N, S, iar Pt apare datorită metalizării fibrei).

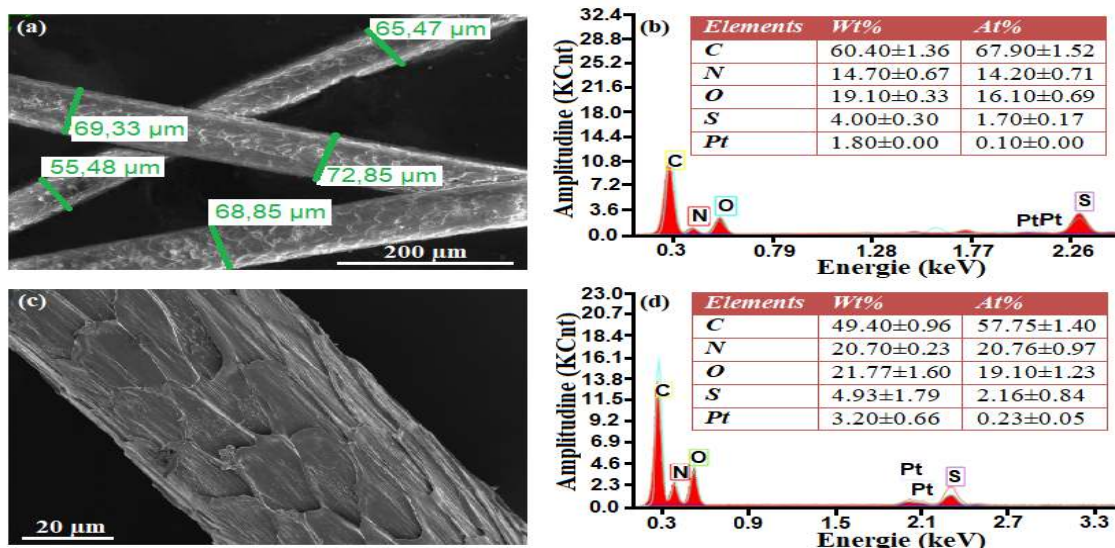


Figura 43. Caracteristicile morfologice și compoziția fibrelor de lână oxidată conform analizei SEM-EDX: imagini SEM: (a) fibre de lână curată, (c) fibre de lână oxidate; spectre EDX și compoziția elementală în procente masice și atomice: (b) fibre de lână curată, (d) fibre de lână oxidată

În Figura 44 se compară absorbțiile IR specifice probelor de lână curată și oxidată. Interpretarea spectrelor FTIR a fost realizată pe baza informațiilor disponibile în literatura de specialitate [41,158,159,162,195,204,207,259].

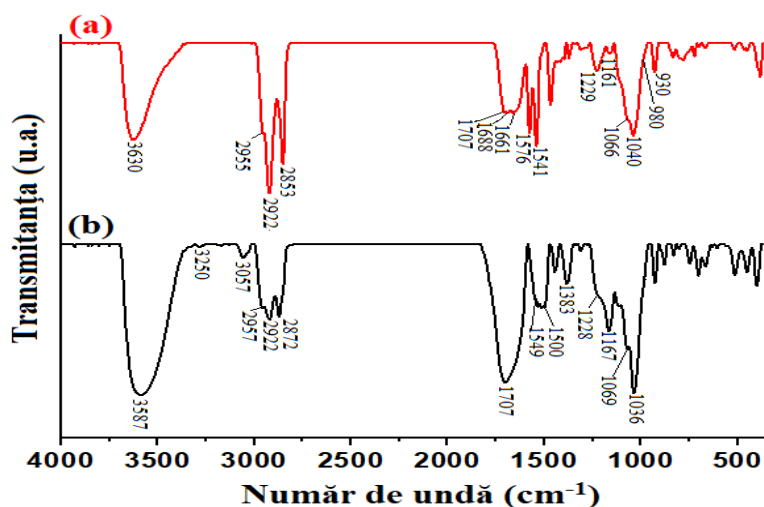


Figura 44. Spectrele FTIR ale fibrelor pe bază de lână: (a) fibre de lână curată; (b) fibre de lână oxidate

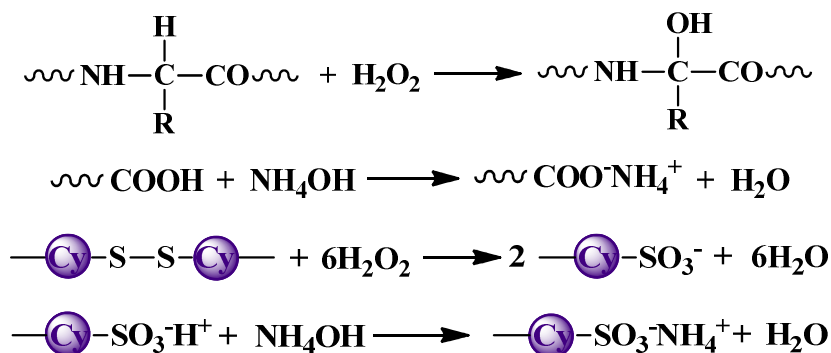
Benzile de absorbție caracteristice lânii spălate au fost detaliate în Capitolul IV, Paragraful IV.4.3.

După oxidarea fibrelor de lână (Figura 44b), absorbțiile amidă A (3250 cm^{-1}); amidă B (3057 cm^{-1}) și amidă III (1228 cm^{-1}) devin mai vizibile, în timp ce vibrațiile amidă II se deplasează în regiunea $1549\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. În plus, este mai bine definită banda centrată la 1383 cm^{-1} , atribuită ionilor amoniu, care există doar ca o bandă slabă, nedefinită și în proba de lână curată, fiind datorată legăturilor ionice ce se stabilesc între unități

structurale ale peptidelor substituie cu grupări carboxilice (resturi de acid aspartic) și aminice (resturi de lizină).

Prezența acestei benzi explică conținutul mai mare de azot al probei oxidate comparativ cu lâna curată, stabilit prin EDX, care apare prin neutralizarea grupărilor acide existente sau nou create ale fibrelor de lână cu hidroxidul de amoniu existent în soluția de oxidare. Mai mult, creșterea intensităților și deplasarea maximului de absorbție spre numere de undă mai mici a benzilor O-H (3587 cm^{-1}), suprapunerea vibrațiilor grupei carboxilat peste benzile amida I, cu formarea unei benzi largi centrate la 1707 cm^{-1} și creșterea intensităților benzilor corespunzătoare oxizilor de cisteină ($1167, 1069, 1036\text{ cm}^{-1}$) comparativ cu cele ale grupelor C-H sunt aspecte ușor vizibile în spectrul FTIR al probei oxidate, confirmând astfel conținutul mai mare de oxigen din proba oxidată, evidențiat și prin analiza EDX.

Creșterea conținutului de oxigen și azot din proba oxidată s-ar datora, în principal, scindării legăturii disulfură din cistină, urmată de oxidare și neutralizarea grupărilor de acid cisteinic rezultat ca și a celor de acid carboxilic cu hidroxid de amoniu, conform reacțiilor următoare (Schema 5):



Schema 5. Reacții chimice principale în procesul de oxidare a lânii cu apă oxigenată, în prezență de hidroxid de amoniu

V.4. Adsorbția/desorbția cationilor metalici pe/din fibrele de lână

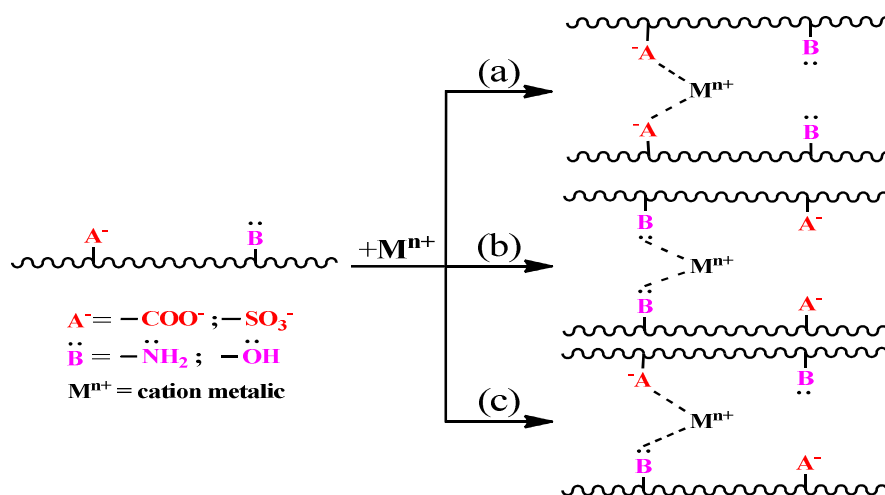
V.4.1. Mecanismul adsorbției cationilor metalici

Compoziția chimică a fibrei de lână este una complexă, prezentând diferite grupe funcționale (carboxil, amino, hidroxil, disulfură și tiol) care prezintă afinități relevante față de ionii diferitelor metale grele [86,245]. Cele mai predispuse situsuri active, capabile să rețină ionii metalelor grele pe suprafața fibrelor de lână sunt atribuite grupărilor carboxil ale acidului aspartic și glutamic din compoziția acesteia [260,261].

Cationii metalelor grele pot realiza atât legături ionice, cât și legături de tip donor-acceptor (formarea combinațiilor complexe) cu lanțurile laterale ale aminoacizilor ce intră

în compoziția fibrelor de lână, în funcție de pH-ul soluției [260,262,263].

S-a propus un scenariu posibil al mecanismului de sorbție a cationilor metalelor grele pe fibrele de lână oxidată (Schema 6), care a fost în continuare investigat pentru Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+} .



Schema 6. *Reprezentarea schematică a posibilului mecanism de adsorbției ionilor metalelor grele pe suprafața fibrelor de lână modificate chimic: (a) promovarea legăturilor ionice; (b) promovarea legăturilor coordinative (donor-acceptor) și (c) promovarea legăturilor mixte ionice/coordinative*

V.4.3. Modelarea cineticilor de adsorbție

Cinetica de adsorbție, a fost investigată prin folosirea a trei ioni reprezentativi ai metalelor grele (Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+}) reținuți pe suprafața fibrelor de lână oxidate pentru sisteme cu un singur component (reținerea fiecărui ion metalic separat), dar și pentru un sistem multicomponent (reținerea competitivă a celor trei ioni metalici simultan).

În Figura 46 sunt reprezentate curbele de evoluție a capacității de sorbție în funcție de timpul de contact.

Capacitățile de adsorbție la echilibru pentru sistemele cu un singur component (Figura 46a) au fost de 8,73 mg/g pentru Pb^{2+} , care atinge și cel mai rapid echilibru de sorbție, 8,30 mg/g pentru Cu^{2+} și 7,29 mg/g pentru Cd^{2+} . În mod surprinzător, în cazul sistemului multicomponent (Figura 46b), rezultatele au dezvăluit că fibrele de lână oxidate au cea mai bună selectivitate pentru ionii de Cd^{2+} (5,65 mg/g), apoi pentru Cu^{2+} (5,07 mg/g), și cea mai scăzută selectivitate pentru ionii de Pb^{2+} (3,84 mg/g), pentru fiecare dintre ioni capacitatea de adsorbție la echilibru fiind inferioară celei obținute pentru sistemele monocomponente, ceea ce se poate explica prin competiția dintre cationi. Datele experimentale au fost interpolate cu ajutorul ecuațiilor matematice ale modelelor de pseudo-ordin unu (PFO) și doi (PSO), atât pentru formele liniare cât și neliniare.

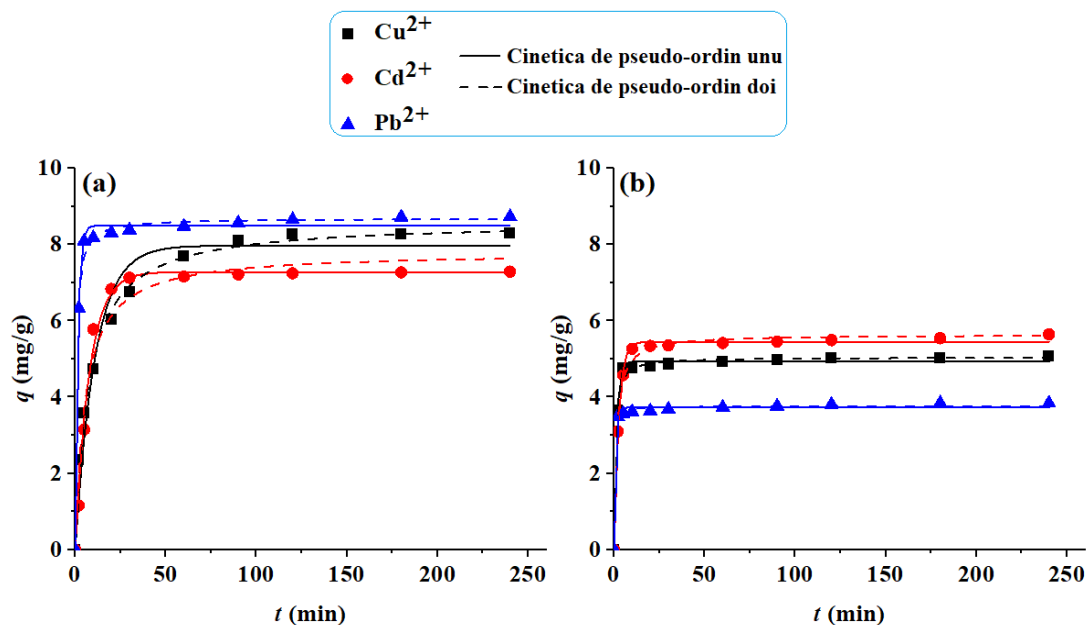


Figura 46. Reprezentarea grafică a cineticii de adsorbție a ionilor metalelor grele (Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+}) pe suprafața solidă a fibrelor de lână oxidată: (a) cinetica de adsorbție în sistem monocomponent (doza de adsorbant 5 g/L; concentrația inițială a ionului metalic $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ și $T = 300\text{K}$); (b) cinetica de adsorbție pentru sistem competitiv sau multicomponent (doza de adsorbant 5 g/L; concentrația inițială a fiecărui ion metalic din sistem $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, însumând o concentrație totală de ioni metalici de 60 mg/L și $T = 300\text{K}$); liniile continue reprezintă predicții date de modelul cinetic de pseudo-ordin unu (Lagergren), iar liniile întrerupte reprezintă predicții date de modelul cinetic de pseudo-ordin doi (Ho)

V.4.4. Termodinamica procesului de adsorbție a cationilor metalici

V.4.4.1. Modelarea izotermelor de adsorbție

În acest studiu, izotermele de adsorbție au fost investigate la două temperaturi diferite (300 K și 323 K), iar capacitatea de adsorbție a fost înregistrată la timpul de contact $t = 240 \text{ min}$, pentru a se asigura atingerea stării de echilibru termodinamic. Figura 48 prezintă izotermele de adsorbție, în formă neliniară, care descriu reținerea cationilor metalici (Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+}) pe suprafața fibrelor de lână oxidate, la temperaturile de 300 K (Figura 48a) și 323 K (Figura 48b).

Abordarea Langmuir (adsorbția monostrat) prezice mai bine distribuția de echilibru a ionilor metalici între fibrele de lână oxidată și faza lichidă.

Capacitățile maxime de adsorbție la temperatura de 300 K sunt de 9,41; 10,42 și 30,71 mg/g pentru reținerea ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} , respectiv Pb^{2+} , substanțial mai mari decât valorile înregistrate experimental pentru capacitățile de adsorbție ale fibrelor de lână curată (2,49; 3,87 și 8,66 mg/g pentru reținerea ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} , respectiv Pb^{2+}). La temperatura de 323 K, capacitățile maxime de adsorbție au fost oarecum mai mari.

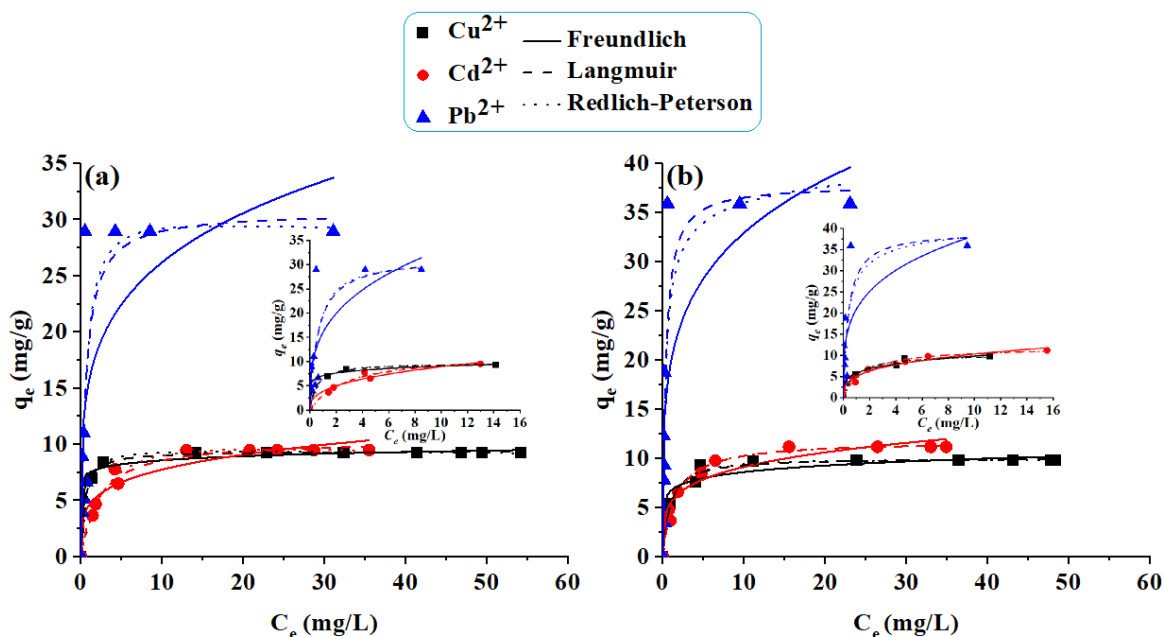


Figura 48. Izoterme de adsorbție ale ionilor metalelor grele (Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+}) pe suprafața solidă a fibrelor de lână oxidată, forme neliniare: (a) izoterme de adsorbție înregistrate la temperatura de 300 K; (b) izoterme de adsorbție înregistrate la temperatura de 323 K

V.4.4.2. Parametrii termodinamici ai adsorbției

Pentru o înțelegere mai aprofundată a naturii procesului de adsorbție, este necesară calcularea parametrilor termodinamici (energia liberă Gibbs, entalpia și entropia) [93].

Valorile parametrilor termodinamici sunt raportați în Tabelul 28.

Tabelul 28. Valorile parametrilor termodinamici

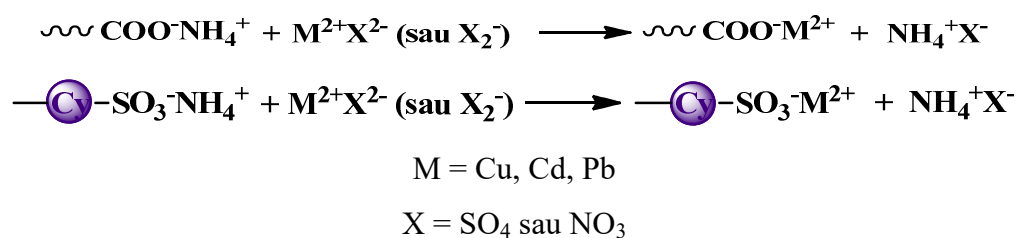
Ionul metalic	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
Cu^{2+}	- 29,94	- 22,20	24,85
Cd^{2+}	- 28,59	12,97	133,44
Pb^{2+}	- 33,74	17,95	165,96

Valorile pozitive ale entropiei (ΔS) ce sunt date în Tabelul 28, indică o creștere a gradelor de libertate sau de dezordine a speciei adsorbite (cationi metalici) la interfața solid-soluție.

După cum se poate vedea din analiza datelor, valorile pozitive ale entalpiei (ΔH) indică procese endoterme pentru îndepărtarea ionilor de Cd^{2+} și Pb^{2+} , adsorbția acestor cationi fiind favorizată de creșterea temperaturii.

Valorile negative ale energiei libere Gibbs (ΔG) indică spontaneitatea proceselor de adsorbție care vizează îndepărtarea ionilor Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} din soluții apoase (Tabelul

28). Conform Tabelului 28, valorile energiei libere Gibbs sunt situate în intervalul -33,74 și -28,59 kJ/mol ceea ce sugerează predominanța interacțiunilor electrostatice (schimb ionic) în procesul de reținere a ionilor metalici pe fibrele de lână oxidate, întărind în acest fel rezultatele furnizate de modelele cinetice. În plus, s-a calculat energia liberă de sorbție ($E_s = 1/\sqrt{2K}$ (KJ/mol), unde K este constanta Dubinin-Radushevich) [275,276]. S-a găsit că energia liberă de sorbție, E_s , se află în intervalul 14,78 – 28,98 KJ/mol, ceea ce sugerează că mecanismul de adsorbție se bazează atât pe schimb ionic, cât și chemisorbție. Astfel, în schema propusă pentru mecanismul de reținere a cationilor metalici (Schema 6), cea mai probabilă cale al mecanismului de retenție a cationilor ar fi cea bazată pe interacțiuni electrostatice, alături de formarea combinațiilor complexe. Grupările acide din structura sorbentului sunt, cel puțin parțial, neutralizate cu grupări amoniu, de fapt, adsorbția cationilor metalici se produce, în principal, prin reacții de schimb ionic între grupări carboxilat sau cisteinat de amoniu și cationii metalici, conform Schemei 7.



Schema 7. Reacții de schimb ionic implicate în adsorbția cationilor metalici pe lână oxidată

V.4.5. Desorbția ionilor metalici și reutilizarea materialului

Experimentele de desorbție s-au realizat în mod discontinuu prin amestecarea probelor de adsorbant uzat (încărcate cu ioni ai metalelor grele), după uscare, cu diferite tipuri de eluenți (H₂O sau soluții de HCl, NaOH și NaCl).

După cum se poate vedea din Figura 52, fazele lichide luate în lucru pentru desorbția cationilor metalelor grele din adsorbantii uzați pot fi ordonate în funcție de eficiența de recuperare a ionilor metalelor grele, astfel HCl>>NaOH>>NaCl>>H₂O. Eliberările maxime de cationi ai metalelor grele se situează în intervalul 67 și 88%, fiind obținute în soluția de electrolit HCl 0,1 M, ca cel mai bun eluent.

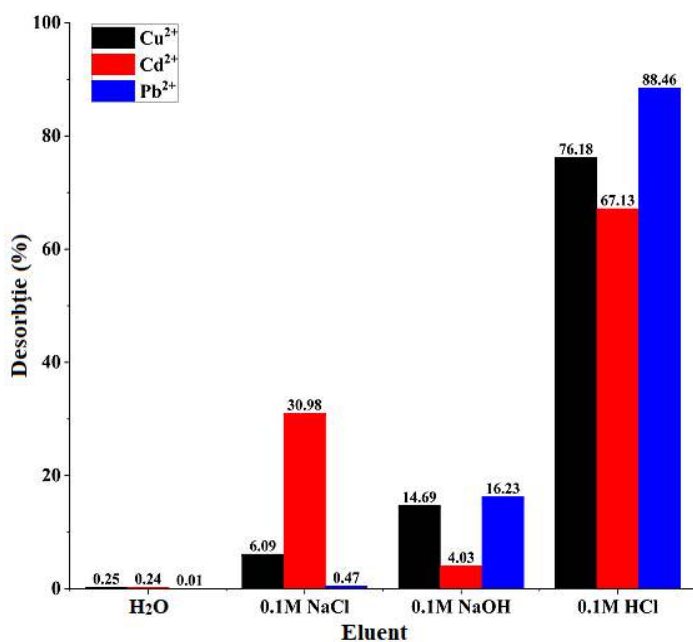


Figura 52. Eficiența desorbției ionilor metalici din adsorbantii uzați (lână oxidată) în diferite medii de eluent (timp de desorbție 1 oră și volum de lucru 15 mL)

Având în vedere datele din Figura 52, probele de adsorbant recuperate din HCl au fost supuse la două cicluri suplimentare de adsorbție-desorbție, urmând același protocol ca și pentru testele inițiale.

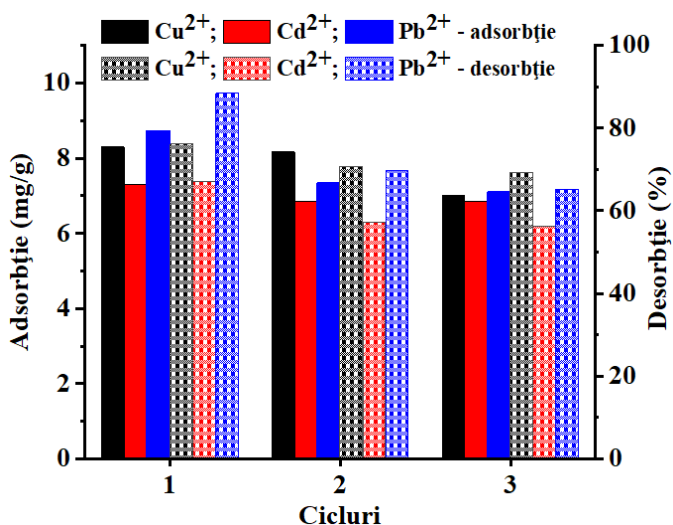


Figura 53. Cicluri consecutive de adsorbție-desorbție a ionilor de metale grele (Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) pe suprafața fibrelor de lână oxidată

Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 53, de unde se poate observa că, adsorbantul din lână oxidată își păstrează capacitatea de adsorbție aproape neafectată timp de cel puțin trei cicluri consecutive de adsorbție-desorbție.

V.6. Concluzii

În acest studiu, am propus o metodă simplă și eficientă de obținere a unui sorbent pentru ioni ai metalelor grele (Cu²⁺, Cd²⁺ și Pb²⁺) din apele contaminate, prin oxidarea de fibre de lână grosiere, care în această etapă sunt aruncate la întâmplare sau arse. Aplicarea acestei metode este sustenabilă, făcând apel la un material obținut din surse regenerabile și,

pe de altă parte, rezolvă probleme stringente de mediu.

Datele cinetice au scos în evidență că echilibrul de adsorbție al ionilor metalici pe fibrele de lână oxidate a fost atins la un timp de contact mai mare de o oră. Observațiile experimentale au fost adaptate pe baza modelelor cinetice de pseudo-ordin unu (PFO) și pseudo-ordin doi (PSO), atât pentru sisteme cu un singur component, cât și pentru sisteme competitive. În cazul sistemului multicomponent (competitiv), rezultatele au dezvăluit o selectivitate mai mare în reținerea ionilor de Cd^{2+} și o selectivitate mai scăzută în îndepărtarea ionilor de Pb^{2+} . Acest comportament ar putea fi pus pe seama faptului că, ionii mai grei (Pb^{2+}) pot difuza mai lent către suprafața adsorbantă în comparație cu ionii mai ușori (Cd^{2+} și Cu^{2+}).

Modelele de echilibru Langmuir, Freundlich și Redlich–Peterson au fost aplicate pentru a explora izotermele de adsorbție la două temperaturi (300 K și 323 K). Modelul izotermei Langmuir a dezvăluit predicții mai bune decât modelele Redlich–Peterson și Freundlich în cazul sistemelor studiate (lână oxidată/ioni de metale grele). Astfel, ecuația modelului Langmuir a explicat mai bine adsorbția cationilor metalici pe fibrele de lână oxidate. La temperatura de 300K, capacitățile maxime de adsorbție pentru reținerea ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+} au fost egale cu 9,41; 10,42, respectiv 30,71 mg/g. Creșterea temperaturii (323K) a dus la obținerea unor capacități de adsorbție ceva mai mari. De asemenea, eficiența de îndepărtare a cationilor metalelor grele din soluțiile apoase utilizând fibrele de lână oxidate a fost de aproximativ 96,80 – 99,70%, în funcție de tipul ionului metalic (Cu^{2+} , Cd^{2+} sau Pb^{2+}). Datele experimentale au sugerat că, adsorbția ionilor de Pb^{2+} și Cd^{2+} a fost favorizată de creșterea temperaturii, iar adsorbția ionilor de Cu^{2+} a fost defavorizată.

Conform calculelor termodinamice efectuate, adsorbția ionilor de Pb^{2+} și Cd^{2+} a fost însoțită de un efect endotermic, iar adsorbția ionilor de Cu^{2+} de un efect exotermic. Valorile negative ale energiei libere Gibbs (ΔG), cuprinse între -33,74 și -28,59 kJ/mol, sugerează o adsorbție spontană, în care interacțiunile electrostatice (fenomene de schimb ionic) ar putea juca un rol dominant. Cu toate acestea, investigarea detaliată prin calcularea energiei libere de sorbție conform ecuației Dubinin-Radushevich (valoarea se situează în intervalul 14,78 – 28,98 KJ/mol), pledează pe un mecanism de adsorbție combinat, atât pe schimb ionic, cât și chemisorbție (formarea de legături coordinative).

Testele de desorbție au pus în evidență eliberările maxime (67 – 88%) de ioni ai metalelor grele din adsorbantii uzați în soluție de electrolit HCl 0,1 M (fiind cel mai bun eluent).

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat se înscrie în preocupările științifice ce răspund la stadiul actual de dezvoltare socio-economică, în căutare de metode sustenabile pentru obținerea de noi materiale și pentru rezolvarea problemelor de mediu. În acest context, s-a luat în studiu un polimer din resurse regenerabile, și anume, lâna de oaie care, datorită grosimilor grosiere, nu își găsește utilizări în industria textilă și constituie un deșeu, ce fie se aruncă la întâmplare, fie este ars, constituind un poluant al mediului înconjurător. Analiza literaturii științifice, bogată în date cu privire la structura cheratinoasă și morfologia fibroasă, la proprietățile și utilizărilor materialelor pe bază de lână a condus la identificarea unor aspecte mai puțin abordate și la stabilirea obiectivelor tezei. Luând în considerare caracterul paradoxal, hidrofob-hidrofil al lânii și grupările funcționale pe care aceasta le conține în stare nativă, ideea centrală a studiului a constat în găsirea soluțiilor pentru utilizarea acestui deșeu în depoluarea apelor contaminate cu produse petroliere și cationi ai metalelor grele.

Teza a fost dezvoltată pe trei planuri principale, centrate pe modificarea fibrelor de lână brută, astfel încât (i) să fie redusă adsorbția apei și, în consecință, să crească flotabilitatea fibrelor (proprietăți esențiale pentru utilizarea ca sorbent al scurgerilor de produse petroliere în medii acvatice), (ii) să li se confere sorbenților pe bază de lână proprietăți magnetice (necesare recuperării facile a sorbenților uzați de pe suprafața apei sub acțiunea unui câmp magnetic exterior), și (iii) să fie mărit gradul de funcționalizare superficială a fibrelor de lână (pentru creșterea performanțelor în sorbția de cationi de metale grele).

O primă abordare a constat în corelarea detaliată a structurii/morfologiei (conținut de unități de cistină oxidate, morfologie fibroasă, dimensiuni grosiere ale fibrelor) (FTIR, SEM-EDX) cu proprietățile fizico-chimice specifice lânii brute (W), de proveniență românească, luată în considerare (umectabilitate/flotabilitate, stabilitate termică (ATG-FTIR-MS), absorbție de produse uleioase investigate trei produse, cu vâscozități diferite: uleiuri de motor MO-15W, MO-5W și dodecan). Au fost stabilite:

- ✓ *mecanismul de reținere a uleiurilor* evidențiat de analiza microscopică și de izoterma de desorbție a ciclohexanului, mecanism în care predomină fenomenele capilare, pe lângă cele de adeziune și coeziune;
- ✓ *cinetica de scurgere* a lichidelor din sorbenții îmbibați cu produse uleioase;
- ✓ *modelarea în premieră a datelor cinetice pe baza teoriei retenției în stare*

instabilă și optimizarea condițiilor procesului de sorbție a uleiurilor, folosind metoda suprafeței de răspuns (MSR), raportate pentru prima dată pentru sorbenți de lână;

✓ un mod de utilizare pentru transpunerea la scară mai mare a rezultatelor de laborator, prin introducerea fibrelor de lână în perne de neșesut hidrofob (polipropenă).

Lâna brută grosieră, a dovedit stabilitate termică bună, până la 200 °C, o flotabilitate în apă limitată la aprox. 15 min și performanțe relativ bune în sorbția/retenția de produse uleioase (22,54 g/g pentru MO-15W, 17,86 g/g pentru MO-5W și 6,65 g/g pentru dodecan), cu menținerea performanțelor de sorbție în mai multe cicluri de utilizarea (sorbție-recuperare avansată a uleiurilor sorbate prin centrifugare).

Ulterior, fibrele de lână au fost transformate într-un compozit magnetic (W-Ma) prin sinteza *in situ* a magnetitei (Ma), proces în care nanoparticulele Ma au aderat fizic și/sau chimic la suprafața fibrelor, urmat de acoperirea compozitului magnetic fibros cu un copolimer puternic hidrofob (poli(dimetil-metilhidrogen)siloxan (PSi), conducând la un *compozit magnetic hidrofobizat (W-Ma-PSi) cu magnetizație suficientă (VSM) (5,47 emu/g) pentru a asigura manipularea cu un magnet, cu proprietăți superhidrofobe* (unghiul de contact cu apa de 152°) și cu adsorbție de apă redusă (0,93 g/g), ceea ce îi permite să plutească deasupra apei. Compozitul W-Ma-PSi conservă stabilitatea termică a lânii, dar reprezintă un compromis între performanțele de sorbție/retenție a produselor uleioase (mai mici decât ale lânii brute: 12,08 g/g pentru MO-15W, 11,24 g/g pentru MO-5W și 3,43 g/g pentru dodecan) și un mai bun comportament (flotabilitate) la utilizare în procese sorbtive pe suprafețe apoase. Rezultate mai bune în sorbția de produse petroliere au fost obținute pe compozite sub formă de fibre sau materiale spongioase, compuse din magnetită și polimeri sintetici (polistiren, melamine, poli(fluorură de viniliden), poliuretane), dar având în vedere sustenabilitatea sorbentului din fibre de lână provenit din resurse regenerabile și impactul redus asupra mediului atât în ceea ce privește metoda de obținere cât și efectul mai puțin malign la sfârșitul duratei de utilizare, se poate considera că sorbentul propus în această lucrare este superior altor produse din această clasă.

Al treilea obiectiv specific al tezei s-a referit la *stabilirea unei metode simple, ușor de transpus la scară largă și nepoluantă pentru obținerea din lână a unui sorbent performant pentru cationi de metale grele*. A fost propusă oxidarea superficială a lânii cu apă oxigenată în prezență de amoniac. S-a demonstrat că natura fibroasă și morfologia solzoasă a lânii rămân neschimbate în urma procesului de oxidare (SEM), că acest proces conduce la creșterea numărului de grupări de cistină oxidate, parțial neutralizate de

hidroxidul de amoniu (EDX, FTIR), iar stabilitatea termică nu se modifică esențial. Lână oxidată (W_{ox}) s-a dovedit un bun sorbent pentru cationi de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} (9,41; 10,42 și 30,71 mg/g pentru reținerea ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} , respectiv Pb^{2+}). Datele cinetice și termodinamice au permis stabilirea unui mecanism preponderent electrostatic (schimb ionic între grupările carboxilat și cisteinat de amoniu și cationii metalici), alături de posibila legare prin coordinare. Performanțele lânii oxidate în sorbția de cationic ai metalelor grele sunt de 3 ori mai mari decât ale lânii brute (2,49; 3,87 și 8,66 mg/g pentru reținerea ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} , respectiv Pb^{2+}) pentru fiecare dintre cei trei cationic studiați, sunt superioare altor sorbenți cheratinoși raportați în literatură, fiind depășite doar de lână sub formă de pulbere sau tratată cu sulfură de sodiu. În plus, s-a dovedit posibilitatea desorbției cationilor de pe sorbent prin tratare cu acid clorhidric și posibilitatea reutilizării sorbentului, cu aproximativ aceleași performanțe în mai multe cicluri sorbție-desorbție.

Pe scurt, teza prezintă următoarele aspecte de originalitate:

- ✓ *modelarea și optimizarea proceselor de sorbție a uleiurilor folosind sorbenți fibroși;*
- ✓ *sinteza unui compozit lână/magnetită/polisiloxan, menit să fie utilizat ca sorbent magnetic în îndepărtarea produselor petroliere de la suprafața apei;*
- ✓ *sinteza unui material pe bază de lână oxidată, ce se poate utiliza în adsorbția cationilor metalelor grele.*

Metodele propuse au permis:

- ✓ *determinarea mecanismului reținerii uleiurilor pe fibrele de lână, care se realizează prin fenomene capilare (94%) și într-un procent mai mic prin forțe de adsorbție;*
- ✓ *determinarea valorii constantei ratei de scurgere și a capacității maxime de reținere la timpul $t = 0$ min; pe baza modelului de retenție în stare instabilă;*
- ✓ *dezvoltarea unui model matematic bazat pe date experimentale pentru precizarea eficienței de eliminare a produselor uleioase în funcție de parametrii de operare, ce a permis determinarea condițiilor optime de operare (doza de sorbent 2,80 g/dm²; grosimea inițială a stratului uleios 3,0 mm și timpul de scurgere 10 s, obținându-se o eficiență maximă de îndepărtare a produselor petroliere de 98,28%);*
- ✓ *obținerea unui compozit magnetic lână/magnetită/polisiloxan, cu proprietăți superhidrofobe ($WCA = 152 \pm 3^{\circ}$); având o magnetizație de saturație egală cu 5,47 emu/g și prezentând bune rezultate în sorbția produselor uleioase;*
- ✓ *descrierea unui mecanism de modificare a fibrelor de lână ca rezultat al*

proceselor de oxidare/coprecipitare in situ, urmată de hidrofobizare cu polisiloxan;

✓ *obținerea unui material pe bază de fibre de lână oxidate ce prezintă bune proprietăți în reținerea ionilor metalici din soluții apoase, fiind selectiv și înregistrând bune capacități de desorbție;*

✓ *descrierea unui posibil mecanism de adsorbție a ionilor metalelor grele, care este guvernată de interacțiunile electrostatice între ionul metalic și suprafața fibrelor de lână oxidate, fapt dovedit de valorile obținute din calcularea parametrilor cinetici și termodinamici.*

În scopul caracterizării intermediarilor și a produselor finale s-au utilizat diferite tehnici (FTIR, SEM, EDX, TEM, VSM, XRD, TG), ce au permis realizarea de conexiuni între rezultatele obținute în vederea înțelegerii mai aprofundate a mecanismelor și fenomenelor care guvernează procesele de reținere a produselor petroliere și a ionilor metalici pe fibrele de lână modificate.

PERSPECTIVE

✓ Metodele originale de preparare a materialelor pe bază de fibre de lână modificate pot fi transferate cu ușurință de la scară de laborator la nivele superioare de producere a noilor sorbenți.

✓ Rezultatele testelor de laborator vor fi aprofundate în domeniul reținerii produselor uleioase și a ionilor metalici în vederea stabilirii de noi modele experimentale sau validarea de tehnologii în propuneri de proiecte.

BIBLIOGRAFIE

- [23] H. Rajabinejad, I.I. Bucişcanu, S.S. Maier, Current approaches for raw wool waste management and unconventional valorization: A review, *Environmental Engineering and Management Journal* (2019), 18(7), 1439-1456, doi.org/10.30638/eemj.2019.136
- [32] U.H. Erdogan, Y. Seki, F. Selli, Wool fibres, *Handbook of Natural Fibres* (2020), 1, 257-278, doi.org/10.1016/B978-0-12-818398-4.00011-6
- [41] N. Chandwani, P. Kikani, V. N. Jain, S. Kumar Nema, S. Mukherjee, Experimental study to improve anti-felting characteristics of merino wool fiber by atmosphere pressure air plasma, *Technical Report*, (2016), doi.org/10.13140/RG.2.1.2818.7281
- [45] C. Cojocaru, M. Macoveanu, I. Cretescu, Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: Application of artificial neural network modeling, *Colloids Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* (2011), 384(1-3), 675-684, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.036
- [49] C. Cojocaru, L. Pricop, P. Samoila, R. Rotaru, V. Harabagiu, Surface hydrophobization of polyester fibers with poly(methylhydro-dimethyl)siloxane copolymers: Experimental design for testing of modified nonwoven materials as oil spill sorbents, *Polymer Testing* (2017), 59, 377-389, doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.02.024
- [73] P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, Heavy Metal Toxicity and the Environment, *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (2012), 101, 133-164, https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [86] Z. Hanzlíková, J. Braniša, K. Jomová, M. Fülöp, P. Hybler, M. Porubská, Electron beam irradiated sheep wool – Prospective sorbent for heavy metals in wastewater, *Separation and Purification Technology* (2018), 193, 345-350, doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.045
- [141] C. Cojocaru, P.P. Dorneanu, A. Airinei, N. Olaru, P. Samoila, A. Rotaru, Design and evaluation of electrospun polysulfone fibers and polysulfone/NiFe₂O₄ nanostructured composite as sorbents for oil spill cleanup, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2017), 70, 267-281, doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.005
- [158] Y. Zhang, W. Huang, C. Hayashi, J. Gatesy, J. McKittrick, Microstructure and mechanical properties of different keratinous horns, *Journal of the Royal Society Interface* (2018), 15(143), 20180093, 1-14, doi.org/10.1098/rsif.2018.0093
- [159] B. Fernández-d'Arlas, Improved aqueous solubility and stability of wool and feather proteins by reactive-extraction with H₂O₂ as bisulfide (–S–S–) splitting agent, *European Polymer Journal* (2018), 103, 187-197, doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.04.010
- [162] B.A. Trofimov, L.M. Sinegovskaya, N.K. Gusarova, Vibrations of the S – S bond in elemental sulfur and organic polysulfides : a structural guide, *Journal of Sulfur Chemistry* (2009), 30(5), 518-554, doi.org/10.1080/17415990902998579
- [163] A. Bazargan, H. Sadeghi, R. Garcia-Mayoral, G. McKay, An unsteady state retention model for fluid desorption from sorbents, *Journal of Colloid Interface Science* (2015), 450, 127-134, doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.036
- [168] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* (2008), 76(5), 965-977, doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019
- [169] M. Mäkelä, Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review, *Energy Conversion and Management* (2017), 151, 630-

- 640, doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.021
- [182] H. Singh, N. Bhardwaj, S.K. Arya, M. Khatri, Environmental impacts of oil spills and their remediation by magnetic nanomaterials, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* (2020), 14, 100305, 1-23, doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100305
- [183] K. Qiao, W. Tian, J. Bai, L. Wang, J. Zhao, Z. Du, X. Gong, Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2019), 97, 227-236, doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.029
- [184] G.E. Rajaei, S. Khalili-Arjaghi, E. Fataei, N. Sajjadi, M. Kashefi-Alasl, Fabrication and characterization of polymer-based nanocomposite membrane modified by magnetite nanoparticles for Cd²⁺ and Pb²⁺ removal from aqueous solutions, *Comptes Rendus Chimie* (2021), 23(9-10), 563-574, doi.org/10.5802/CRCHIM.51
- [195] B.C. Condurache, C. Cojocaru, P. Samoila, M. Ignat, V. Harabagiu, Data-driven modeling and optimization of oil spill sorption by wool fibers: retention kinetics and recovery by centrifugation, *International Journal of Environmental Science and Technology* (2022), 19, 367-378, doi.org/10.1007/s13762-021-03176-7
- [196] M.I. Khalil, Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors, *Arabian Journal of Chemistry* (2015), 8(2), 279-284, doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.008
- [198] F. Haber, J. Weiss, Über die Katalyse des Hydroperoxydes, *Naturwissenschaften* (1932), 20(51), 948-950, doi.org/10.1007/BF01504715
- [201] M. Filippousi, M. Angelakeris, M. Katsikini, E. Paloura, I. Efthimiopoulos, Y. Wang, D. Zamboulis, G. Van Tendeloo, Surfactant effects on the structural and magnetic properties of iron oxide nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* (2014), 118(29), 16209-16217, doi.org/10.1021/jp5037266
- [202] J.A. Fuentes-García, A. Carvalho Alavarse, A.C. Moreno Maldonado, A. Toro-Córdova, M.R. Ibarra, G.F. Goya, Simple Sonochemical Method to Optimize the Heating Efficiency of Magnetic Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia, *ACS Omega* (2020), 5, 26357-26364, doi.org/10.1021/acsomega.0c02212
- [203] V. Hamciuc, L. Pricop, M. Marcu, C. Ionescu, L. Sacarescu, D.S. Pricop, Reaction conditions study in linear H-functional polysiloxane synthesis, *Journal of Macromolecular Science A: Pure and Applied Chemistry* (1998), 35(12), 1957-1970, doi.org/10.1080/10601329808000990
- [204] Z. Zhao, C. Song, J. Zhou, R. Hu, H. Xiao, Y. Liu, M. Lu, An eco-friendly method based on the self-glue effect of keratins for preparing Fe₃O₄-coated wool, *Journal of Applied Polymer Science* (2020), 137, 49179, 1-11, doi.org/10.1002/app.49179
- [205] Z. Hanzlikova, P. Hybler, M. Fülöp, J. Ondruska, K. Jomova, M. Porubska, M. Valko, Irradiated lanoline as a prospective substance for biomedical applications: A spectroscopic and thermal study, *Radiation Physics and Chemistry* (2015), 113, 41-46, doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.04.028
- [220] A. Sayqal, O.B. Ahmed, Advances in Heavy Metal Bioremediation: An Overview, *Applied Bionics and Biomechanics* (2021) 1609149, 1-8, doi.org/10.1155/2021/1609149
- [221] H. Bradl, Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation, Volume 6, Academic Press - London (2002)
- [222] F.S. Hussain, N. Memon, Z. Khatri, S. Memon, Solid waste-derived biodegradable keratin

- sponges for removal of chromium: A circular approach for waste management in leather industry, *Environmental Technology and Innovation* (2020), 20, 101120, doi.org/10.1016/j.eti.2020.101120
- [236] B.-C. Condurache, C. Cojocaru, P. Pascariu, P. Samoila, V. Harabagiu, Innovative nanostructured magnetite/wool/polysiloxane composite as magnetic adsorbent for oil spill removal, *Comptes Rendus Chimie* (2022), 25(S3), 245-260, doi.org/10.5802/crchim.168
- [241] A. Aluigi, A. Corbellini, F. Rombaldoni, G. Mazzuchetti, Wool-derived keratin nanofiber membranes for dynamic adsorption of heavy-metal ions from aqueous solutions, *Textile Research Journal* (2013), 83(15), 1574-1586, doi.org/10.1177/0040517512467060
- [242] P. Lo Nostro, L. Fratoni, B.W. Ninham, P. Baglioni, Water absorbency by wool fibers: Hofmeister effect, *Biomacromolecules* (2002), 3, 1217-1224, doi.org/10.1021/bm0255692
- [243] M. Radetić, D. Radojević, V. Ilić, D. Jocić, D. Povrenović, B. Potkonjak, N. Puač, P. Jovančić, Removal of metal cations from wastewater using recycled wool-based non-woven material, *Journal of Serbian Chemical Society* (2007), 72(6), 605-614, doi.org/10.2298/JSC0706605R
- [244] Y. Sekimoto, T. Okiharu, H. Nakajima, T. Fujii, K. Shirai, H. Moriwaki, Removal of Pb(II) from water using keratin colloidal solution obtained from wool, *Environmental Science and Pollution Research* (2013), 20(9), 6531-6538, doi.org/10.1007/s11356-013-1727-5
- [245] D. Balköse, H. Baltacioğlu, Adsorption of heavy metal cations from aqueous solutions by wool fibers, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (1992), 54(4), 393-397, doi.org/10.1002/jctb.280540414
- [246] P. Taddei, P. Monti, G. Freddi, T. Arai, M. Tsukada, Binding of Co(II) and Cu(II) cations to chemically modified wool fibres: An IR investigation, *Journal of Molecular Structure* (2003), 650(1-3), 105-113, doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00147-9
- [247] R. Naik, G. Wen, D. MS, S. Hureau, A. Uedono, X. Wang, X. Liu, P.G. Cookson, S. V. Smith, Metal ion binding properties of novel wool powders, *Journal of Applied Polymer Science* (2010), 115(3), 1642-1650, doi.org/10.1002/app.31206
- [259] M.N. Ackermann, Infrared Spectrometry Of Inorganic Salts: A general chemistry experiment, *Journal of Chemical Education* (1970), 47(1), 69-70, doi.org/https://doi.org/10.1021/ed047p69
- [260] M. Friedman, C. S. Harrison, W. H. Ward, H. P. Lundgren, Sorption behavior of mercuric and methylmercuric salts on wool, *Journal of Applied Polymer Science* (1973), 17(2), 377-390, doi:10.1002/app.1973.070170205
- [261] C. Yang, L. Guan, Y. Zhao, Y. Yan, Sorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ by natural biomaterial: Duck feather, *Applied Biochemistry and Biotechnology* (2007), 142(2), 168-178, doi.org/10.1007/s12010-007-0015-6
- [262] G. Freddi, T. Arai, G.M. Colonna, A. Boschi, M. Tsukada, Binding of Metal Cations to Chemically Modified Wool and Antimicrobial Properties of the Wool – Metal Complexes, *Journal of Applied Polymer Science* (2001), 82(14), 3513-3519, doi.org/10.1002/app.2213
- [263] M. Goto, K. Suyama, Occlusion of Transition Metal Ions by New Adsorbents Synthesized from Plant Polyphenols and Animal Fibrous Proteins, *Applied Biochemistry and Biotechnology* (2000), 84-86(1-9), 1021-1038, doi: 10.1385/abab:84-86:1-9:1021
- [275] H. Vasylyeva, I. Mironyuk, I. M. Mykytyn, Adsorption of Co²⁺ and radioactive ⁶⁰Co by mesoporous TiO₂, *Chemistry, Physics and Technology of Surface* (2019), 10(4), 446-457,

doi.org/10.15407/hftp10.04.446

- [276] P.S. Kumar, C. Senthamarai, A. Durgadevi, Adsorption kinetics, mechanism, isotherm, and thermodynamic analysis of Copper ions onto the surface modified agricultural waste, *Environmental Progress and Sustainable Energy* (2014), 33(1), 28-37, doi.org/10.1002/ep.11741

Activitatea științifică

Lucrări publicate în reviste științifice de specialitate de circulație internațională care fac subiectul tezei de doctorat (cotate ISI):

1. **B.C. Condurache**, C. Cojocaru, P. Samoila, M. Ignat, V. Harabagiu, *Data-driven modeling and optimization of oil spill sorption by wool fibers: retention kinetics and recovery by centrifugation*, *International Journal of Environmental Science and Technology* (2022), 19:367-378, <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03176-7>, (IF = 2,86)
2. **B.C. Condurache**, C. Cojocaru, P. Pascariu, P. Samoila, V. Harabagiu, *Innovative nanostructured magnetite/wool/polysiloxane composite as magnetic adsorbent for oil spill removal*, *Comptes Rendus Chimie*, (2022), 25, 1-16, 1878-1543, <https://doi.org/10.5802/crchim.168>, (IF = 2,55)
3. **B.C. Condurache**, C. Cojocaru, P. Samoila, F. S. Cosmulescu, G. Predeanu, A.C. Enache, V. Harabagiu, *Oxidized biomass and its usage as adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solutions*, *Molecules* (2022), 17(18), 6119, <https://doi.org/10.3390/molecules27186119>, (IF = 4,927)

Prezentări la conferințe naționale pe teme ce fac subiectul tezei de doctorat:

a) Comunicări orale

1. **Bogdan-Constantin Condurache**, Corneliu Cojocaru, Petrișor Samoilă, Valeria Harabagiu, *Sorption properties of wool-based composites for cleaning oil spills from the water surface*, Sesiunea de comunicări științifice a tinerilor cercetători ICMPP – Poartă deschisă spre Viitor, Ediția I-a, MacroYouth, 2020, Iasi, Romania

b) Postere

1. **Bogdan-Constantin Condurache**, Razvan Rotaru, Corneliu Cojocaru și Valeria Harabagiu, *Sorbenți pe bază de lână pentru îndepărtarea uleiurilor din apele reziduale*, Zilele Academice Ieșene – a XXVII-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, 2019, Iasi, Romania

Lucrări publicate/prezentate la conferințe pe teme în afara subiectului tezei de doctorat

1. A. I. Barzic, A. D. Diaonu, **B. C. Condurache**, M. Soroceanu, R. M. Albu, I. Stoica, *Assessment of optical and thermal properties of polyimide/metal oxide composites for photovoltaic uses*, Bulletin of Materials Science, în curs de revizuire – Numărul manuscrisului BOMS-D-22-00640, (FI = 1,878)

2. A. I. Barzic, M. Albu, M. Soroceanu, A. D. Diaonu, **B. C. Condurache**, I. Stoica, *Effect of the dianhydride moieties on refraction properties of polyimides based on chalcogen elements*, Tehnomus Journal, (2021), 28, 69-73, <http://www.tehnomusjournal.fim.usv.ro/>

Comunicări la conferințe naționale și internaționale pe teme în afara subiectului tezei de doctorat

a) Comunicări orale

1. R. M. Albu, M. Soroceanu, A. D. Diaonu, **B. C. Condurache**, I. Stoica, A. I. Barzic, *Metal oxide filled polyimides for photovoltaics shielding*, International Antalya Scientific Research and Innovative Studies Congress-II, 17-21.03.2022, Antalya, Turkey

2. A. I. Barzic, M. Albu, M. Soroceanu, A. D. Diaonu, **B. C. Condurache**, I. Stoica, *Effect of the dianhydride moieties on refraction properties of polyimides based on chalcogen elements*, 21th Edition of the International Conference Tehnomus new Tehnomus new Technologies and Products in Machine Manufacturing Technologies – on-line edition 2021, 11-13.11.2021, Suceava, Romania

b) Postere

1. Razvan Rotaru, Cristian Peptu, Marcela Savin, **Bogdan-Constantin Condurache**, Marius Soroceanu, Valeria Harabagiu, *Compozite celulozice cu permitivitate dielectrică mare și tensiune electrică de străpungere ridicată*, Zilele Academice Ieșene – a XXVI-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, 2017, Iasi, Romania.

Proiecte naționale – membru în echipa de implementare - în cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași, România

1. Asistent de cercetare în cadrul proiectului „*Nanotehnologii inovative pe bază de polimeri pentru obținerea de noi materiale avansate*” (NAPOLI19), PN-III-P1.2-PCCDI-2017-0428.

2. Asistent de cercetare în cadrul proiectului „Strategii inovatoare pentru reducerea pierderilor optice prin materiale polimerice de protecție pentru dispozitive fotovoltaice mai eficiente” (TPMSOLCEL), PN-III-P1-1.1-TE-2019-1878.

Mobilități

1. Stagiu de pregătire teoretică și practică la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie, NAPOLI19 (PN-III-P1.2-PCCDI-2017-0428), 2019, București, Romania

2. Program Erasmus+ “Joint innovative training and teaching/learning program in enhancing development and transfer knowledge of application of ionizing radiation in materials processing”, Universitatea Reims Champagne-Ardenne, 2016, Reims, Franta.

3. Program Erasmus + “Joint innovative training and teaching/learning program in enhancing development and transfer knowledge of application of ionizing radiation in materials processing”, Universitatea Tehnologica Kaunas, 2016, Kaunas, Lituania.