

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI**



EPURAREA AVANSATĂ A APELOR UZATE PRIN PROCESE DE SORBȚIE PE MATERIALE COMPOZITE ANORGANIC- POLIMERICE

Rezumatul tezei de doctorat

Conducători de doctorat:

Prof. univ. emerit. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Dr. habil. ing. Marcela MIHAI

Doctorand:

Ing. Ramona CIOBANU (căs. LARION)

IAȘI, 2025

UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **15 Septembrie 2025**, la ora **10:00**, în *Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”*, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“EPURAREA AVANSATĂ A APELOR UZATE PRIN PROCESE DE SORBȚIE PE
MATERIALE COMPOZITE ANORGANIC-POLIMERICE”**

elaborată de doamna ing. **Ramona Ciobanu (căs. Larion)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1. Prof.univ.habil. dr.ing. Cezar Florin Catrinescu, Universitatea Tehnică „*Gheorghe Asachi*” din Iași
președinte
2. Prof.univ.emerit dr.ing. Carmen Teodosiu, Universitatea Tehnică „*Gheorghe Asachi*” din Iași
conducător de doctorat
3. Dr.habil. Marcela Mihai, CSI, Institutul de Chimie Macromoleculară „*Petru Poni*” Iași
conducător de doctorat
4. Prof.univ.habil. dr.ing. Florica Manea, Universitatea Politehnica Timișoara
referent oficial
5. Dr.habil. Maria Valentina Dinu, CSII, Institutul de Chimie Macromoleculară „*Petru Poni*” Iași
referent oficial
6. Prof.univ.habil. dr.ing. Gabriela Lisă, Universitatea Tehnică „*Gheorghe Asachi*” din Iași
referent oficial

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

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. Dan Cașcaval

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagîț

Mulțumiri

Cu recunoștință și considerație, îmi exprim sincerele mulțumiri tuturor celor care, prin sprijinul acordat și contribuția lor neprețuită, au facilitat derularea cercetărilor și realizarea acestei teze de doctorat.

În mod special, recunoștința mea profundă se îndreaptă către doamna prof. univ. emerit. dr. ing. **Carmen Teodosiu** pentru îndrumarea atentă, criticile constructive, răbdarea și încurajările constante acordate în calitate de conducător științific, care mi-au permis să îmi rafinez abordările metodologice și să dezvolt o perspectivă critică asupra domeniului de studiu.

În aceeași măsură, mulțumirile mele se îndreaptă și către doamna dr. habil. ing. **Marcela Mihai**, din cadrul Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași pentru acceptul de a co-superviza această teză de doctorat, pentru expertiza și sprijinul acordat, care mi-au permis să îmi dezvolt abilitățile de cercetare și să elaborez această teză.

În continuare, adresez mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare și integritate academică: conf. univ. dr. ing. **Brîndușa Mihaela Slușer**, conf. univ. dr. ing. **George Bârjoveanu**, ș. I. dr. ing. **Daniela Fighir** și dr. **Florin Bucătariu** pentru observațiile și sugestiile utile, care au condus la validarea și îmbunătățirea cercetării mele.

De asemenea, mulțumesc colegilor din grupul de cercetare al doamnei dr. habil. ing. **Marcela Mihai**, pentru mediul stimulant și colaborativ și, îndeosebi domnului dr. **Florin Bucătariu** pentru discuțiile utile, susținerea și sprijinul acordat în elaborarea articolelor de cercetare.

Totodată, adresez mulțumiri cadrelor didactice și colegilor mei din cadrul Departamentului de Ingineria și Managementul Mediului, al Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu” pentru contribuțiile aduse la dezvoltarea mea atât personală, cât și profesională pe parcursul stagiului doctoral.

În final, adresez cele mai sincere mulțumiri familiei mele pentru dragostea și sprijinul necondiționat de-a lungul acestor ani, în special soțului și fiului meu, a căror înțelegere și susținere au fost vitale pentru finalizarea acestei teze.

Fără sprijinul, încurajările și colaborarea tuturor celor menționați mai sus, finalizarea acestei teze de doctorat nu ar fi fost posibilă. Vă mulțumesc!

CUPRINS

INTRODUCERE.....	6
CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND ELIMINAREA POLUANȚILOR PRIORITARI ȘI EMERGENȚI DIN APELE UZATE MUNICIPALE PRIN PROCESE DE SORBȚIE	10
CAPITOLUL 2. MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE	12
2.1. <i>Teste de sorbție/desorbție în sistem mono-component</i>	12
2.1.1. <i>Teste de sorbție în regim static</i>	13
2.1.2. <i>Teste de sorbție în regim dinamic</i>	13
2.1.3. <i>Teste de sorbție în sistem bi-component</i>	14
2.2. Metodologia evaluării ciclului de viață (ECV)	14
CAPITOLUL 3. TESTAREA MATERIALELOR COMPOZITE ANORGANIC-POLIMERICE ÎN REGIM STATIC	15
3.1. Sorbția ionilor metalici în regim static	15
3.1.1. <i>Influența concentrației inițiale a speciei poluante</i>	15
3.1.2. <i>Influența timpului de contact</i>	16
3.1.3. <i>Izoterme de adsorbție</i>	17
3.1.4. <i>Modelarea matematică a proceselor de sorbție</i>	17
3.1.4.1. <i>Modelarea cineticilor de adsorbție</i>	18
3.1.4.2. <i>Modelarea matematică a izotermelor de adsorbție</i>	18
3.1.5. <i>Mecanismul de adsorbție</i>	20
3.1.6. <i>Desorbția și regenerarea materialelor compozitelor anorganic-polimerice</i>	21
3.2. Sorbția diclofenacului sodic în regim static	21
3.2.1. <i>Influența concentrației inițiale</i>	21
3.2.2. <i>Influența timpului de contact</i>	22
3.2.3. <i>Izoterme de adsorbție</i>	23
3.2.4. <i>Modelarea matematică a procesului de sorbție</i>	23
3.2.4.1. <i>Modelarea cineticilor de adsorbție</i>	23
3.2.4.2. <i>Modelarea izotermelor de adsorbție</i>	24
3.2.5. <i>Mecanismul de adsorbție</i>	25
3.2.6. <i>Desorbția și regenerarea materialelor compozitelor anorganic-polimerice</i>	26
3.3. Sorbția ionilor metalici în sistem bi-component.....	27
3.3.1. <i>Sorbția simultană a ionilor metalici</i>	27
3.3.2. <i>Sorbția secvențială a ionilor metalici</i>	27
CAPITOLUL 4. TESTAREA MATERIALELOR COMPOZITE ANORGANIC-POLIMERICE ÎN REGIM DINAMIC.....	27
4.1.3. <i>Evaluarea curbelor de străpungere</i>	30
4.1.4. <i>Modelarea matematică a curbelor de străpungere</i>	31

4.2.	Sorbția diclofenacului de sodiu în regim dinamic.....	34
4.2.1.	<i>Influența pH-ului de activare a compozitelor</i>	34
4.2.2.	<i>Influența concentrației inițiale a diclofenacului de sodiu asupra curbei de străpungere</i>	35
4.2.3.	<i>Evaluarea curbei de străpungere</i>	36
4.2.4.	<i>Modelarea matematică a curbei de străpungere</i>	37
4.3.	Desorbția și regenerarea materialelor compozitelor anorganic-polimerice în coloană.....	39
4.4.	Mecanismul de sorbție.....	40
4.5.	Sorbția secvențială în coloană a ionilor metalici și a diclofenacului de sodiu	41
CAPITOLUL 5. EVALUAREA CICLULUI DE VIAȚĂ A MATERIALELOR COMPOZITE ANORGANIC-POLIMERICE		43
5.1.	Studiul ECV privind sinteza materialelor compozite anorganic-polimerice.....	43
5.1.1.	<i>Definirea scopului și a obiectivelor ECV</i>	43
5.1.2.	<i>Inventarul ciclului de viață (ICV)</i>	44
5.1.3.	<i>Evaluarea impactului asupra mediului</i>	44
5.1.4.	<i>Eco-scenarii</i>	46
5.2.	Studiul ECV privind testarea materialelor compozite anorganic-polimerice	48
5.2.1.	<i>Definirea scopului și a obiectivelor ECV</i>	48
5.2.2.	<i>Inventarul ciclului de viață</i>	49
5.2.3.	<i>Evaluarea impactului ciclului de viață</i>	49
5.2.4.	<i>Eco-scenarii</i>	50
CONCLUZII GENERALE		51
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ		57
PREZENTAREA ACTIVITĂȚII ȘTIINȚIFICE		60

INTRODUCERE

În contextul actual, în care tendințele societății sunt caracterizate de creșterea calității vieții, sistemele de producție și consum nesustenabile, fenomenele de urbanizare, schimbările climatice, diminuarea biodiversității, deșertificarea și altele, au condus la o creștere a cerinței de apă la nivel global. Astfel, se imprimă amprenta dezvoltării sistemelor socio – economice asupra celorlalte componente ale ecosferei, una dintre acestea fiind resursele de apă (UNESCO, 2021).

Apele uzate industriale și municipale sunt parțial sau total deversate fără a fi epurate în resursele de apă de suprafață și pe soluri. Ca rezultat, râurile, solurile și apele subterane sunt poluate, concentrațiile poluanților depășind în cele mai multe situații valorile standardelor de calitate a apei.

Utilizarea de către populație, la scară largă, a substanțelor chimice, produselor de îngrijire personală și farmaceutice, pesticidelor, îngrășămintelor, insecticidelor în sectorul agricol și a solvenților în diferite industrii, au condus la deteriorarea calității resurselor naturale de apă, apariția unor poluanți noi (emergenți) și adoptarea unor reglementări legislative cu privire la restricționarea concentrației limită a poluanților (Rodriguez-Narvaez și colab., 2017). De aceea, necesitatea adoptării unor tehnologii avansate de epurare a apelor uzate (TAE) este obligatorie pentru majoritatea efluenților municipali și industriali (Teodosiu și colab., 2018).

În ultimul timp, au fost dezvoltate multe tehnologii avansate de epurare a apei uzate în vederea eliminării poluanților emergenți. Acestea se pot clasifica în procese fizice, chimice și biologice, după natura procesului care stă la baza eliminării poluanților emergenți. Cele mai utilizate și studiate de către cercetători sunt reprezentate de *procesele de membrană* (microfiltrarea, ultrafiltrarea, nanofiltrarea, osmoză inversă, electrodializa) (Kim și colab., 2018; Abtahi și colab., 2019; Parida și colab., 2021), *procesele de adsorbție* pe diferite substraturi (carbon activat, biochar, nanomateriale, biomateriale, polimeri) (Aguillar-Pérez și colab., 2020; Rathi și Kumar, 2021), *procesele de oxidare* (ozonizare, peroxid de hidrogen, radiația UV, procese de oxidare Fenton) (Du și colab., 2020; Maniakova și colab., 2020) și *procesele de biodegradare* (bioreactoare cu nămol activ) (Bolzonella și colab., 2010; de la Varga și colab., 2013).

Întregul studiu de cercetare efectuat în scopul elaborării prezentei tezei de doctorat, a condus la consolidarea percepției asupra utilizării resurselor de apă și importanța acestora atât pentru oameni cât și pentru ecosisteme. Epurarea avansată a apelor uzate prin procese de sorbție pe materiale compozite anorganic-polimerice este o direcție promițătoare în

domeniul epurării apelor uzate. Aceasta nu doar că îmbunătățește calitatea apei epurate, dar contribuie și la dezvoltarea unor soluții sustenabile pentru provocările ecologice actuale. Investițiile în cercetare și dezvoltare în acest domeniu sunt esențiale pentru a valorifica pe deplin potențialul acestor tehnologii inovatoare.

Prezenta teză de doctorat reprezintă rezultatul unui acord de cotutelă încheiat între Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, coordonator științific prof. univ. emerit. dr. ing. Carmen Teodosiu și Școala de Studii Avansate a Academiei Române prin Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, coordonator științific dr. habil. ing. Marcela Mihai.

Scopul și obiectivele tezei

Lucrarea de față cu titlul „**Epurarea avansată a apelor uzate prin procese de sorbție pe materiale compozite anorganic-polimerice**”, are caracter interdisciplinar și abordează o tematică de mare interes, deoarece creșterea cerinței de apă din ultimii ani a devenit o problemă majoră de importanță mondială.

Problema creșterii consumului de apă la nivel global este exacerbată de caracterul limitativ a resurselor de apă dulce împreună cu deversarea în mediu de ape insuficient sau deloc epurate și utilizarea pe scara largă a substanțelor chimice periculoase (poluanți prioritari și emergenți) în majoritatea domeniilor de activitate. Prin urmare, în condițiile actuale ale dezvoltării sistemelor socio – economice, este subliniată necesitatea integrării conceptului de epurare a apelor uzate într-un sistem cu funcționare durabil, cu impact minim al proceselor tehnologice asupra componentelor ecosferei, fără a compromite obiectivul stațiilor de epurare.

Îndepărtarea poluanților prioritari și emergenți reprezintă o provocare pentru tehnologiile avansate de a readuce apele contaminate la o calitate corespunzătoare. Astfel, materialele inovative compozite anorganic – polimerice utilizate în tehnologiile avansate de epurare răspund acestei provocări cu rezultate eficiente în eliminarea acestor poluanți dăunători.

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat îl constituie evaluarea potențialului materialelor inovative adsorbante de tip compozit (multistraturi polielectrolitice – MPE) pentru eliminarea simultană a poluanților prioritari și emergenți din apele uzate prin procese de sorbție.

Pentru atingerea acestui obiectiv, au fost dezvoltate următoarele **obiective specifice**:

- ✚ Analiza studiilor realizate la scară reală sau pilot prezentate în literatura de specialitate cu privire la sursa, apariția, evoluția, impactul și procesele de eliminare a poluanților prioritari/emergenți;
- ✚ Monitorizarea poluanților prioritari și emergenți și evaluarea performanțelor tehnice și de mediu în epurarea avansată a apelor uzate;
- ✚ Testarea în regim static a sorbenților multifuncționali, de tip compozit, cu miez anorganic și înveliș polimeric pentru îndepărtarea poluanților prioritari și emergenți din apele uzate și modelarea procesului de sorbție;
- ✚ Testarea în regim dinamic a sorbenților multifuncționali, de tip compozit, cu miez anorganic și înveliș polimeric pentru îndepărtarea poluanților prioritari și emergenți din apele uzate și modelarea procesului de sorbție;
- ✚ Studiarea și elucidarea mecanismelor implicate în procesul de sorbție;
- ✚ Optimizarea procesului de sorbție cu scopul de economisi timp, resurse și costuri;
- ✚ Studiarea procesului de desorbție și regenerare pentru recuperarea sorbenților;
- ✚ Evaluarea performanțelor de mediu (studii ECV) asociate sintezei și testării sorbenților multifuncționali, de tip compozit, cu miez anorganic și înveliș polimeric, precum și propunerea și analiza unor scenarii privind reducerea impactului de mediu;
- ✚ Diseminarea rezultatelor cercetării la nivel național și internațional.

Structura tezei

Teza de doctorat este alcătuită dintr-un capitol introductiv în care sunt prezentate scopul și obiectivele tezei de doctorat, 5 capitole în care este prezentat stadiul actual al cercetărilor existente în literatura de specialitate, materiale, metodologii și proceduri experimentale aplicate pentru îndeplinirea obiectivelor specifice și trei capitole care cuprind rezultatele cercetării și anume **Capitolul 3**, **Capitolul 4** și **Capitolul 5**. Ultimul capitol conține concluzii generale, recomandări și direcții viitoare de cercetare privind testarea și evaluarea performanțelor de mediu a proceselor de sorbție utilizate pentru epurarea apelor uzate.

Teza de doctorat are un număr de 197 pagini, conține 35 tabele, 70 figuri și un număr de 180 referințe bibliografice dintre care 14 sunt referințe web.

În capitolul de **Introducere** este prezentat contextul în care a fost realizată teza de doctorat, motivația cercetării, precum și obiectivele și structura tezei de doctorat.

Capitolul 1 prezintă un studiu bibliografic referitor la sursele de generare, comportamentul, efectele asupra sănătății și mediului, eliminarea poluanților prioritari și emergenți prin tehnologii avansate de epurare a apelor uzate, în special procese de sorbție. Acest capitol prezintă noțiuni teoretice fundamentale cu privire la procesul de sorbție și a factorilor care influențează acest proces, împreună cu multitudinea și eficiența diferitelor

materiale adsorbante utilizate. De asemenea, este prezentată și o sinteză cu privire la evaluarea impactului generat de sinteza și utilizarea de materiale adsorbante de tip compozit în procese de sorbție, prin intermediul metodologiei ECV.

În **Capitolul 2** este prezentată metodologia experimentală, metodele de analiză și necesarul de reactivi și materiale utilizate în cadrul acestei teze de doctorat. În cadrul aceluiași capitol sunt descrise și ecuațiile cinetice, izotermele de adsorbție utilizate în modelarea datelor experimentale obținute în urma testelor în regim static și respectiv, dinamic. De asemenea, este descrisă metodologia de optimizare ale proceselor de sorbție.

Capitolul 3 a fost alocat rezultatelor experimentale obținute în urma studierii capacității de sorbție a materialelor compozite anorganic-polimerice pentru eliminarea ionilor de metale grele și a diclofenacului de sodiu prin procese de sorbție în regim static. A fost urmărit efectul concentrației inițiale și al timpului de contact pentru a stabili condițiile favorabile în determinarea capacității maxime de sorbție. În acest sens, s-au aplicat 4 izoterme de echilibru: Langmuir, Freundlich, Sips, și Tóth și 2 modele cinetice: modelul de ordin pseudo-unu și modelul de ordin pseudo-doi. Alegerea modelului matematic care a descris cel mai bine datele experimentale a fost realizată prin aplicarea sumei erorilor normate (SEN). Pe baza datelor cinetice și de echilibru s-au stabilit interacțiunile principale care au intervenit în procesul de sorbție. De asemenea, au fost prezentate și rezultatele procesului de desorbție și reenerare a sorbenților. Capitolul se finalizează cu rezultatele procesului de sorbție în sistem bi-component atât secvențială, cât și simultană a ionilor de metale grele.

Capitolul 4 conține rezultatele testelor în regim dinamic a sorbției ionilor de metale grele și a diclofenacului de sodiu pe materialele compozite anorganic-polimerice. S-a urmărit efectul următorilor parametri asupra capacității de sorbție și a curbei de străpungere: pH-ul de activare al sorbenților, înălțimea stratului de sorbent în coloană și concentrația inițială a soluției influente de diclofenac. Procesul de sorbție dinamică a fost descris de modelele cinetice Thomas și Yoon-Nelson. Acest studiu a vizat determinarea parametrilor caracteristici ai curbelor de străpungere, dar și capacitatea de sorbție în cazul unei coloane cu strat fix de sorbent, aspecte importante pentru funcționarea la scară pilot sau industrială. S-au observat capacități de sorbție mai mari în cazul testelor efectuate în coloană decât în cazul testelor în regim static prin aceleași mecanisme. De asemenea, au fost prezentate rezultatele procesului de desorbție și regenerare a sorbenților în coloană, de această dată. Capitolul se finalizează cu procesul de sorbție secvențială în coloană a ionilor de metale grele și a diclofenacului.

Evaluarea performanțelor de mediu asociate atât sintezei, cât și testării în coloană a materialelor compozite anorganic-polimerice sunt discutate în **capitolul 5**. Astfel,

metodologia ECV a fost aplicată în două direcții principale: evaluarea performanței de mediu la sinteza materialelor compozite anorganic-polimerice, inclusiv comparativ cu o altă metodă de obținere și evaluarea performanței de mediu în etapa de utilizare a acestora, și anume la testarea în regim dinamic în vederea eliminării unor poluanți prioritari și emergenți.

Finalul tezei de doctorat conține **concluziile generale, contribuțiile originale și recomandările** acestei cercetări, fiind urmată de lista referințelor bibliografice consultate pentru elaborarea tezei de doctorat și de prezentarea activității științifice.

În consecință, **originalitatea** reiese din utilizarea în procesul de sorbție a unor materiale compozite anorganic-polimerici, relativ noi și mai puțin investigați în domeniul epurării apelor uzate. În afara faptului că, studierea sorbției unor poluanți prioritari și emergenți oferă contribuții importante în eliminarea acestora din apele uzate, dar evaluarea impactului generat atât prin sinteza sorbenților, cât și prin testarea acestora aduce un aport benefic în înțelegerea performanței de mediu a acestor procese, facilitând dezvoltarea unor tehnologii sustenabile, cu amprentă ecologică redusă și contribuind la optimizarea ciclului de viață al materialelor utilizate în epurarea apelor uzate.

Rezultatele obținute pe durata stagiului de studii doctorale au fost diseminate în 4 articole publicate în jurnale internaționale cu factor de impact cotate ISI și 7 lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale, din care 2 au fost acceptate și urmează a fi prezentate.

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND ELIMINAREA POLUANȚILOR PRIORITARI ȘI EMERGENȚI DIN APELE UZATE MUNICIPALE PRIN PROCESE DE SORBȚIE

În urma studiului bibliografic efectuat în cadrul acestui capitol, au fost considerați în efectuarea studiilor experimentale, următoarele specii poluante: **ioni de metale grele** (Pb^{2+} și Ni^{2+}) – prezintă toxicitate mare, sunt compuși prioritari anorganici și un compus farmaceutic de uz general, **diclofenac de sodiu** – compus organic, reactiv și refractar, inclus recent pe lista poluanților emergenți (PE). Ambele specii poluante selectate prezintă importanță datorită riscului ridicat asupra mediului și sănătății umane.

Îndepărtarea metalelor grele și/sau compușilor farmaceutici a fost investigată și prin procedee convenționale de epurare, dar au obținut eficiențe moderate, neputând fi eliminați în totalitate. Pentru a îmbunătăți calitatea efluentului, implementarea proceselor de epurare terțiară (ex.: eliminarea nutrienților) și a proceselor avansate (ex.: procese de membrană, oxidare avansată, dezinfecție) reprezintă soluția cea mai eficientă pentru îndepărtarea poluanților prioritari și emergenți.

În acord cu multitudinea de studii din literatura de specialitate, procesul de sorbție este cel mai frecvent utilizat pentru îndepărtarea micropoluantilor organici și anorganici din efluenți lichizi.

În cadrul stațiilor de epurare, alături de biodegradare, sorbția este unul dintre mecanismele dominante prin care PE sunt reținuți din ape, și se regăsește, încă din etapele primare și secundare de epurare. Este important de reținut că sorbția este un proces de transfer de fază, unde PE se deplasează din faza lichidă (apa uzată) pe faza solidă (sorbent); prin urmare, poate oferi o soluție temporară de reducere a riscurilor. Mecanismele de eliminare a PE sunt încă neclare, nu se știe cu exactitate care mecanism îl precedă pe celălalt, dacă adsorbția este urmată de degradare sau invers, astfel necesită investigații suplimentare. Pentru a crește eficiența procesului de eliminare a poluanților emergenți, cercetările s-au axat pe îmbunătățirea structurii unor materiale organice sau anorganice la nivel nano, și obținerea unor nanomateriale adsorbante (Jangid și Inbaraj, 2021). Nanomaterialele utilizate ca adsorbanti în procesele de epurare pot fi grupate astfel (Jangid și Inbaraj, 2021; Sivarethnamohan și Sujatha, 2021):

- Nanomateriale cu conținut de cărbune (nanotuburi de carbon, nanofibre de carbon, fulerene, grafene și derivați, materiale compozite carbonice cu structură amorfă);
- Metale și oxizi de metale (TiO_2 , Ag și ZnO);
- Nano/micro particule compozite cu nucleu magnetic din fier, nichel, cobalt sau oxizi și aliaje cu proprietăți feromagnetice și superparamagnetice.

În ultimele decenii, polielectrolitii au fost intens studiați datorită potențialului lor mare de aplicare în domeniul tehnologiilor avansate. Compozitele cu miez anorganic și înveliș complex de poliioni (multistraturi polielectrolitice – MPE) prezintă numeroase aplicații în domenii precum industria farmaceutică, industria cosmetică, în biomedicină și medicină, industria chimică și industria polimerilor (Meka și colab., 2017; Gheorghita și Mihai, 2021). În ultima perioadă, aceste materiale compozite și-au dovedit utilitatea și în domeniul protecției mediului, pentru: fabricarea membranelor compozite, a membranelor de desalinizare și ca micro/nano sorbenți, capabili să rețină sau să respingă poluanții prioritari și emergenți din apele uzate sau apele de suprafață (Abtahi și colab., 2019; Gheorghita și Mihai, 2021; Petrilă și colab., 2021). Astfel se obțin materiale compozite cu proprietăți îmbunătățite, cum ar fi: capacitate de sorbție ridicată, suprafață specifică mare, stabilitate, selectivitate și capacitate de reutilizare (El-sayed și colab., 2020; Jawed și colab., 2020). Procesele de sorbție studiate, care utilizează materiale compozite anorganic-polimerice, s-au dovedit eficiente în eliminarea diferitelor tipuri de poluanți din apă, inclusiv a metalelor grele și a substanțelor organice.

Cu privire la sinteza noilor nanoadsorbanti, performanța lor de mediu nu a fost suficient studiată. Există o lipsă de cunoștințe privind fezabilitatea producției, performanța de mediu, emisiile și deșeurile, impactul asupra sănătății umane, liniile directoare de dezvoltare a acestor materiale inovatoare. Sinteza acestor nanomateriale ar trebui să fie în conformitate cu principiile dezvoltării durabile și ale chimiei "verzi" (prevenirea deșeurilor, proiectarea și utilizarea substanțelor chimice mai sigure, utilizarea energiei regenerabile și a materiilor prime, utilizarea substanțelor chimice mai puțin periculoase) (Bârjoveanu et al., 2020; García- Quintero și colab., 2021). Pentru a susține aceste principii și pentru a evalua performanțele de mediu, ar putea fi aplicată evaluarea ciclului de viață (ECV).

CAPITOLUL 2. MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE

Îndeplinirea obiectivului principal al acestei lucrări a implicat desfășurarea unor activități specifice respectând metodologiile de lucru privind identificarea poluanților prioritari și emergenți, a evaluării și identificării impacturilor asupra mediului și resurselor. În acest capitol sunt descrise materialele, metodele de cercetare și etapele de lucru parcurse pentru: (I) sinteza materialelor compozite anorganic- polimerice prin tehnica depunerii de coacervat; (II) determinarea capacității de sorbție a compușilor de tip compozit în regim static și dinamic; (III) investigarea echilibrului de sorbție și modelarea metamatică a izotermelor de sorbție; (IV) determinarea concentrațiilor poluanților prioritari și emergenți (metale grele și diclofenac); (V) studiul cinetic al sorbției și modelarea matematică a procesului cinetic de sorbție; (VI) evaluarea performanței de mediu prin aplicarea metodei evaluării ciclului de viață (ECV).

2.1. Teste de sorbție/desorbție în sistem mono-component

. Strategia experimentală utilizată pentru testarea materialelor compozite anorganic- polimerice pentru reținerea ionilor de metale grele și a diclofenacului, în sistem mono- component, atât în regim static cât și în regim dinamic este ilustrată în Figura 2.11.

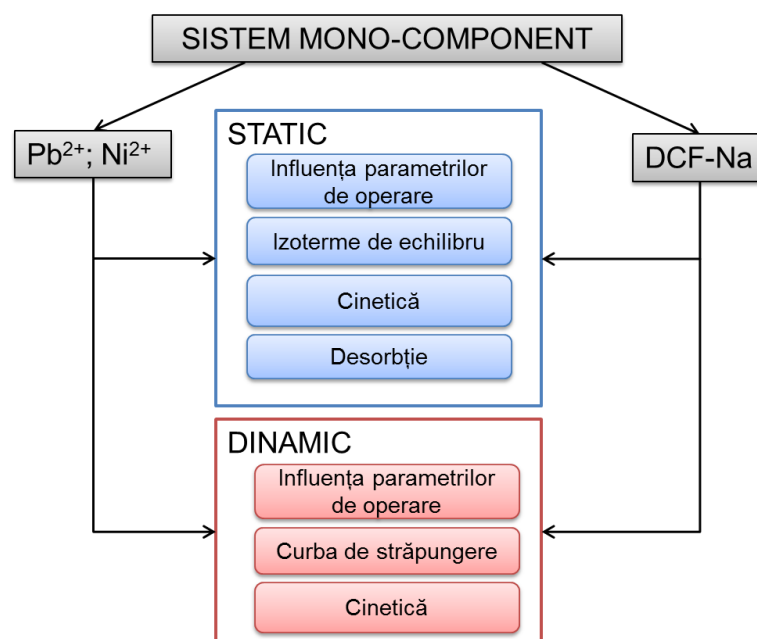


Fig. 2.11: Strategia experimentală pentru testele de sorbție în sistem mono-component

2.1.1. Teste de sorbție în regim static

Experimentele de sorbție în regim static a ionilor metalelor grele Pb^{2+} și Ni^{2+} și a diclofenacului au fost efectuate la scară de laborator, la temperatura camerei (20 ± 2 °C), pentru eșantioane de material compozit de 100 mg (cu excepția experimentelor pentru determinarea influenței dozei de sorbent) echilibrate cu 10 mL soluție de poluant de concentrație inițială stabilită. pH-ul soluției în timpul experimentelor nu a fost controlat. După o perioadă determinată de timp, cu agitare intermitentă, fazele au fost separate prin decantare. Concentrația ionilor metalici în supernatant (Pb^{2+} și Ni^{2+}) s-a determinat prin metoda spectrometriei cu absorbție atomică (Analytik Jena contraAA 800), iar a diclofenacului prin metoda spectrofotometriei la lungimea de undă $\lambda_{max} = 276$ nm (Analytik Jena Specord 210 Plus).

2.1.2. Teste de sorbție în regim dinamic

Studiul sorbției în regim dinamic a fost realizat în scopul îndepărtării ionilor metalici și a diclofenacului din soluții apoase cu ajutorul materialelor compozite anorganic-polimerice. Instalația experimentală include o coloană cromatografică OMNIFIT (Labware) cu diametrul interior de 6,6 mm și o pompă peristaltică (Shenchen LabV6-III) (Fig. 2.13).

În coloană s-au introdus, în strat fix, aproximativ 700 mg de material compozit obținându-se o înălțime a stratului de sorbent de ~4 cm. Testele de sorbție au fost efectuate folosind cele patru tipuri de materiale compozite obținute prin depunere de coacervat (Tabelul 2.2). Coloana de sorbție a funcționat în mod de curgere în contra-curent, utilizând

soluții de lucru de concentrații diferite, cu un debit constant de 2 mL/min, la temperatura camerei (20 ± 2 °C) și la pH-ul natural al soluțiilor.

2.1.3. Teste de sorbție în sistem bi-component

Testele experimentale de sorbție în sistem bi-component a ionilor metalici au fost realizate atât secvențial, prin punerea în contact a celor 4 sorbenți pe rând cu fiecare dintre ionii metalici, cât și simultan, prin punerea în contact a sorbenților cu o soluție echimolară a ambilor ioni metalici, în regim static.

Testele de sorbție în sistem bi-component efectuate în regim dinamic au fost realizate secvențial, prin punerea în contact celor 4 sorbenți mai întâi cu o soluție echimolară de ioni metalici și ulterior cu o soluție de diclofenac.

Procedura experimentală a studiului sorbției în sistem bi-component este prezentată în Figura 2.14.

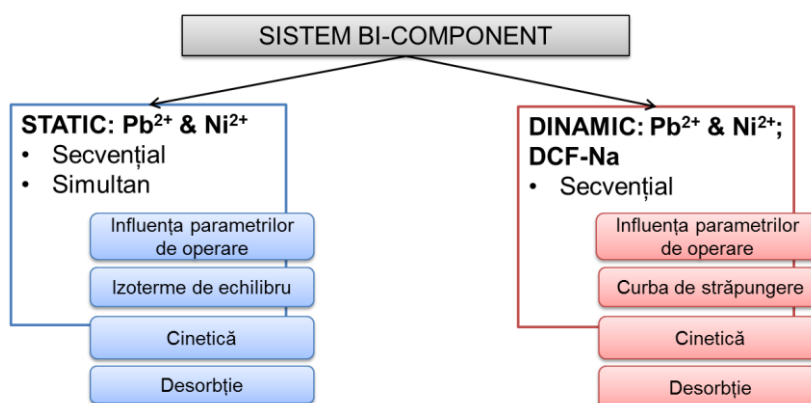


Fig. 2.14: Strategia experimentală pentru testele de sorbție în sistem bi-component

2.2. Metodologia evaluării ciclului de viață (ECV)

Evaluarea ciclului de viață (ECV) este o metodologie standardizată pentru analiza impactului asupra mediului al unui produs, proces sau serviciu pe parcursul întregului său ciclu de viață. Standardul ISO 14040 oferă cadrul general pentru desfășurarea ECV, iar acesta include patru etape principale:

- Definirea scopului și a domeniului de aplicare;
- Inventarul ciclului de viață;
- Evaluarea impactului ciclului de viață;
- Interpretarea rezultatelor.

Conform ISO 14040:2006, fazele ECV sunt detaliate pe scurt în Figura 2.15. Fazele sunt adesea interdependente prin faptul că rezultatele unei faze vor informa modul în care sunt finalizate celelalte faze.

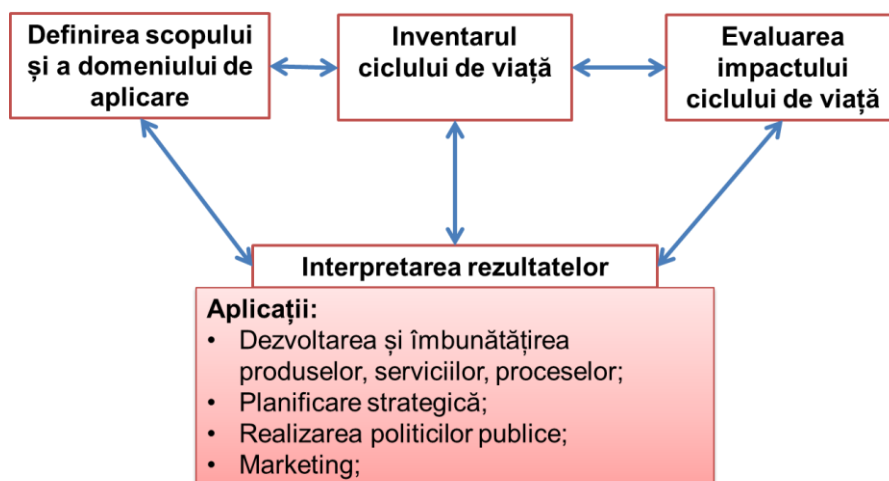


Fig. 2.15: Metodologia ECV (Adaptat după ISO 14040:2006)

CAPITOLUL 3. TESTAREA MATERIALELOR COMPOZITE ANORGANIC-POLIMERICE ÎN REGIM STATIC

Studiul proceselor de sorbție a ionilor metalici Pb^{2+} și Ni^{2+} precum și a diclofenacului pe materialele compozite anorganic-polimerice au fost realizate conform strategiilor experimentale prezentate în Subcapitolul 2.3.2.

Planificarea experimentelor în laborator în regim static au presupus determinarea efectului individual al parametrilor de operare (aciditatea și concentrația inițială a soluțiilor, cantitatea de material compozit, temperatura și timpul de contact al fazelor solid-lichid). Pentru descrierea procesului de sorbție la echilibru au fost aplicate 4 izoterme: Langmuir, Freundlich, Sips și Tóth. Corelarea datelor experimentale cu datele obținute în urma modelării empirice a fost verificată cu ajutorul analizei sumei erorilor normate (SNE). Studiul cinetic a inclus aplicarea modelelor cinetice de ordin pseudo-unu și ordin pseudo-doi. A fost investigată și posibilitatea de regenerare a materialelor compozite prin teste de desorbție.

3.1. Sorbția ionilor metalici în regim static

3.1.1. Influența concentrației inițiale a speciei poluante

Pentru a investiga efectul concentrației inițiale de ioni metalici din faza lichidă asupra capacității de sorbție a materialelor compozite anorganic-polimerice, concentrațiile inițiale de Pb^{2+} și Ni^{2+} au variat între 5 – 100 mg/L și respectiv 1 – 26 mg/L. După cum se observă din Fig. 3.1, capacitatea de reținere a celor 2 ioni metalici (plumb și nichel) pe cei 4 sorbenți

utilizați este dependentă de concentrația inițială, crescând cu creșterea concentrației ionilor din soluțiile de lucru.

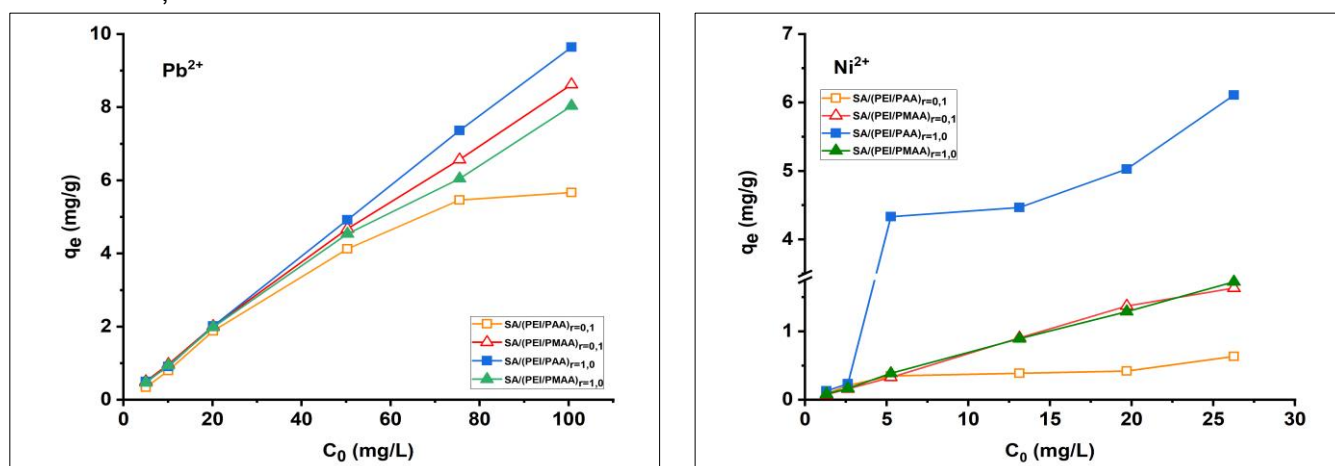


Fig. 3.1: Influența concentrației inițiale a ionilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} asupra capacității de sorbție a celor 4 materiale compozite ($m_{\text{sorbent}}=100$ mg; $C_0=0,5$ mM; pH=5,2; $T\approx 22^\circ\text{C}$; $t=3$ h)

3.1.2. Influența timpului de contact

Rata de sorbție reprezintă un parametru esențial în proiectarea oricărui sistem de sorbție, fiind determinată prin analiza evoluției procesului de sorbție în timp. Influența timpului de contact asupra capacității de sorbție a materialelor compozite anorganic-polimerice a fost studiată pentru reținerea ionilor de Pb^{2+} și este reprezentată în Fig. 3.2. Profilul curbelor este asemănător pentru cele 4 materiale compozite, caracterizându-se printr-o pantă abruptă în primele faze ale procesului.

Timpul de contact scurt necesar pentru reținerea plumbului de către materialele compozite anorganic-polimerice are o importanță practică semnificativă, deoarece permite proiectarea reactoarelor cu un volum mai mic, ceea ce duce la creșterea eficienței și reducerea costurilor.

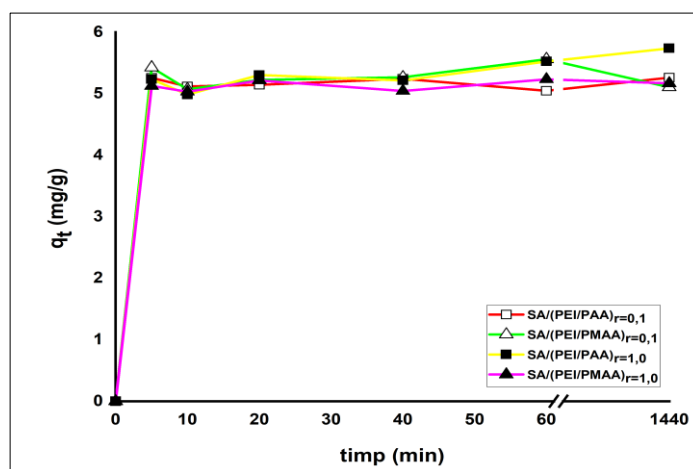


Fig. 3.2: Influența timpului de contact asupra sorbției ionilor de Pb^{2+} de către materialele compozite ($m_{\text{sorbent}} = 100$ mg; pH=5,2; $T\approx 22^\circ\text{C}$; $C_0=100$ mg/L)

3.1.3. Izoterme de adsorbție

Un aspect important privind testarea capacității de sorbție a materialelor compozite anorganic-polimerice este atribuit analizei la echilibru a procesului de sorbție prin intermediul izotermelor de adsorbție obținute experimental, în condiții bine precizate.

Izotermele de adsorbție se obțin prin reprezentarea grafică a valorilor lui q_e (mg/g) în funcție de valorile concentrației la echilibru a ionilor metalici din soluția apoasă (C_e , mg/L), și practic reprezintă distribuția ionilor metalici între cele două faze ale sistemului de adsorbție. Se poate observa din Fig. 3.3 că izotermele obținute experimental pentru adsorbția cationilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} pe materialele compozite anorganic-polimerice sunt neliniare pentru domeniul de concentrație studiat: $C_0Pb^{2+} = 5 - 100$ mg/L, respectiv $C_0Ni^{2+} = 1 - 26$ mg/L.

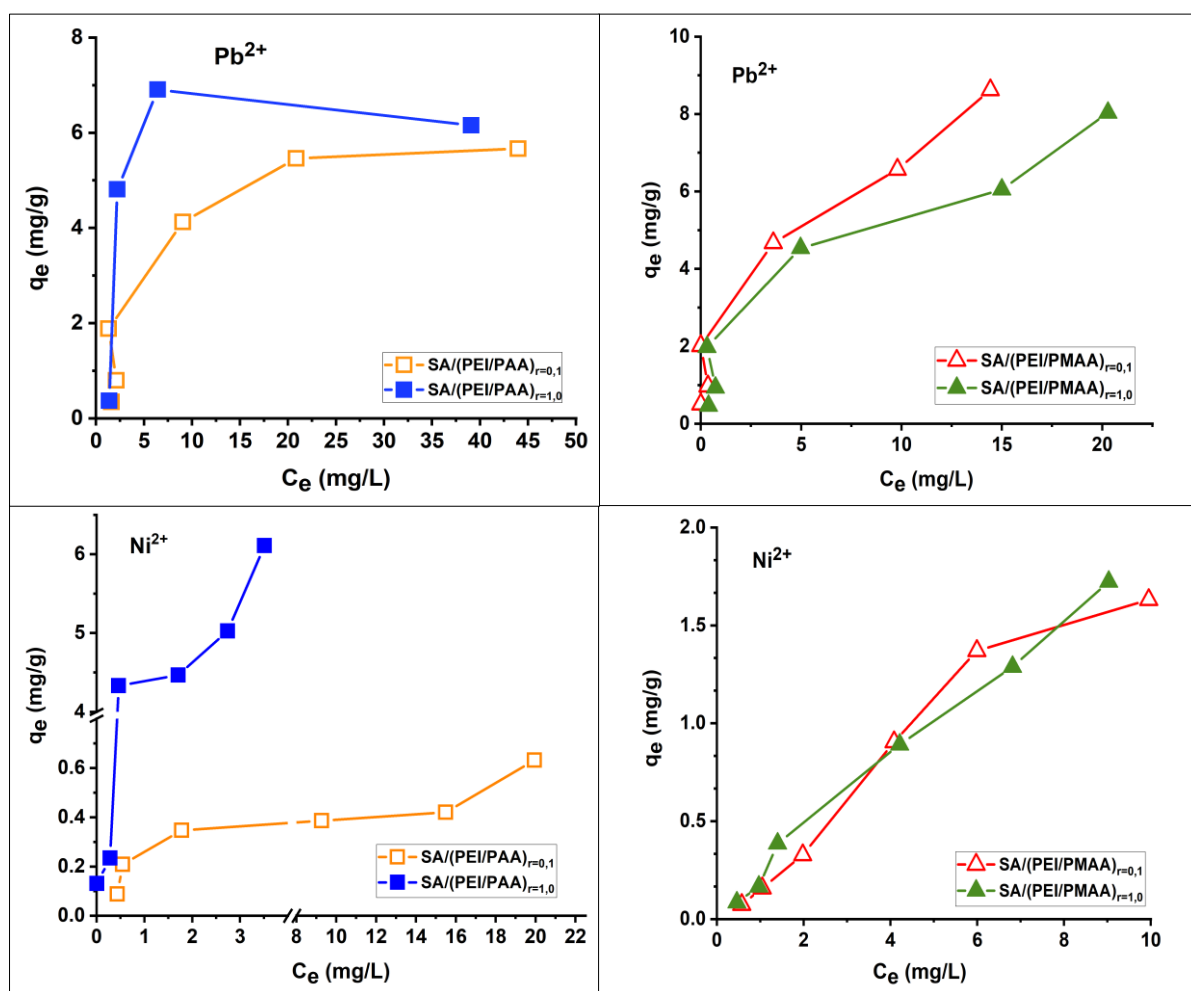


Fig. 3.3: Izoterme obținute experimental pentru adsorbția ionilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} pe cele 4 materiale compozite anorganic-polimerice ($m_{sorbent}=100$ mg; $C_0=0,5$ mM; pH=5,2; $T\approx 22^\circ C$; $t=3$ h)

3.1.4. Modelarea matematică a proceselor de sorbție

Modelarea matematică a proceselor de sorbție, atât modelarea izotermelor de adsorbție, cât și modelarea cinetică a respectat aceeași procedură de optimizare prin reducerea la minimum a 4 funcții de eroare: Suma pătratelor erorilor (SSE), Testul statistic

(χ^2), Funcția hibridă de eroare fracționară (HYBRID) și Media erorilor relative (ARE) cu ajutorul extensiei "Solver-in" din programul Excel (Microsoft Office, 2019).

3.1.4.1. Modelarea cineticilor de adsorbție

Viteza procesului de sorbție determină timpul de reținere a efluentului în reactor și este direct corelat cu eficiența eliminării poluanților din mediul apos. Astfel, cunoașterea detaliată a cineticii procesului devine esențială pentru proiectarea optimă a sistemelor de epurare. Pentru a elucida mecanismul și etapele limitative de viteză în procesul de sorbție, materialele compozite anorganic-polimerice au fost puse în contact cu ionii de Pb^{2+} , iar datele obținute au fost modelate utilizând modele cinetice bazate pe ordinul reacției chimice: modelul de ordin-pseudo-unu și modelul de ordin-pseudo-doi.

Valorile q_e calculate folosind modelul cinetic de ordin-pseudo-unu au oferit o potrivire bună cu capacitățile de echilibru obținute experimental. Astfel, capacitățile de sorbție obținute la echilibru au fost în jurul valorii de 5,2 mg Pb^{2+} /g de compozit. Parametrul k_1 a ecuației de ordin-pseudo-unu este constanta vitezei de adsorbție și indică cât de repede poate fi atinsă starea de echilibru.

3.1.4.2. Modelarea matematică a izotermelor de adsorbție

Modelarea datelor de echilibru obținute experimental cu scopul de a evalua performanțele de sorbție ale materialelor compozite anorganic-polimerice prin adsorbția cationilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} din soluții apoase, a fost realizată cu ajutorul izotermelor neliniare cu 2 parametri (Langmuir și Freundlich), respectiv cu 3 parametri (Sips și Tóth). În Figurele 3.5 și 3.6 sunt reprezentate datele experimentale împreună cu izotermele neliniare obținute pentru Pb^{2+} și Ni^{2+} .

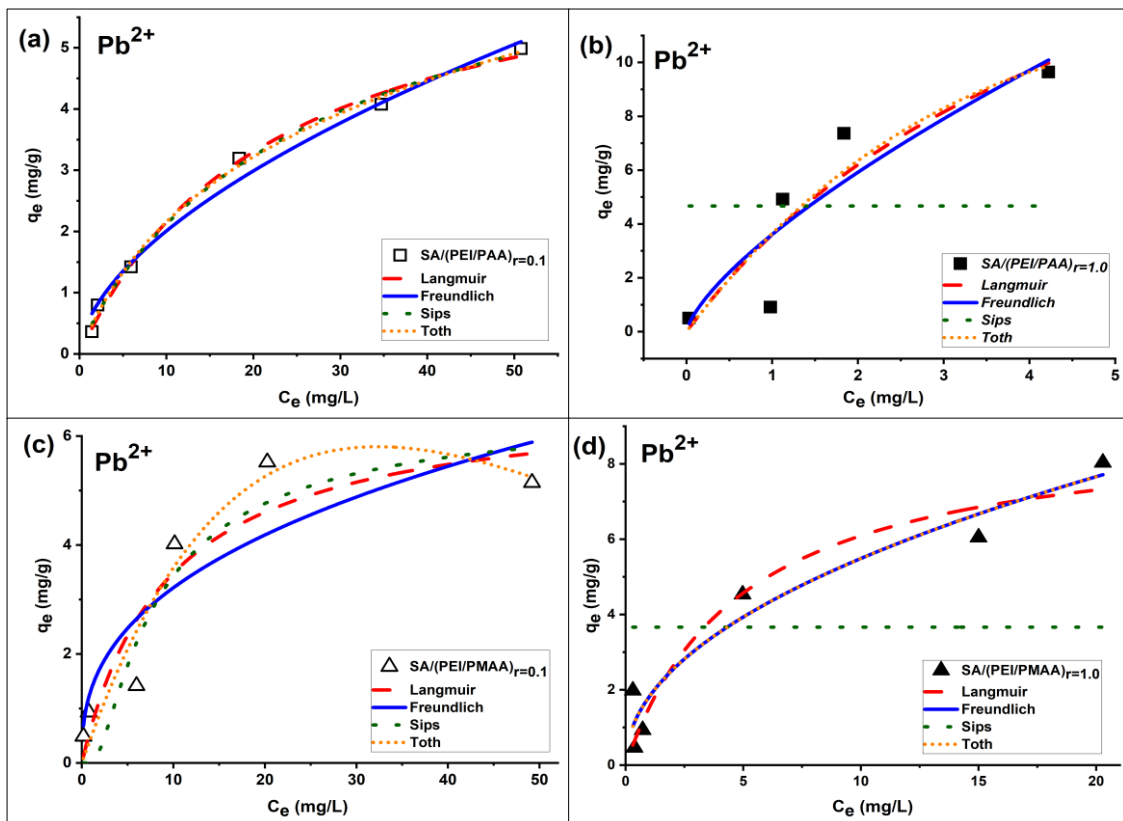


Fig. 3.5: Adsorbția ionilor de Pb^{2+} la echilibru pe SA/(PEI/PAA) și SA/(PEI/PMAA) conform izotermelor neliniare utilizate ($C_0 Pb^{2+} = 5 - 100$ mg/L; $m_{\text{sorbent}} = 100$ mg; pH=5,2; $T \approx 22$ °C; $t = 3$ h)

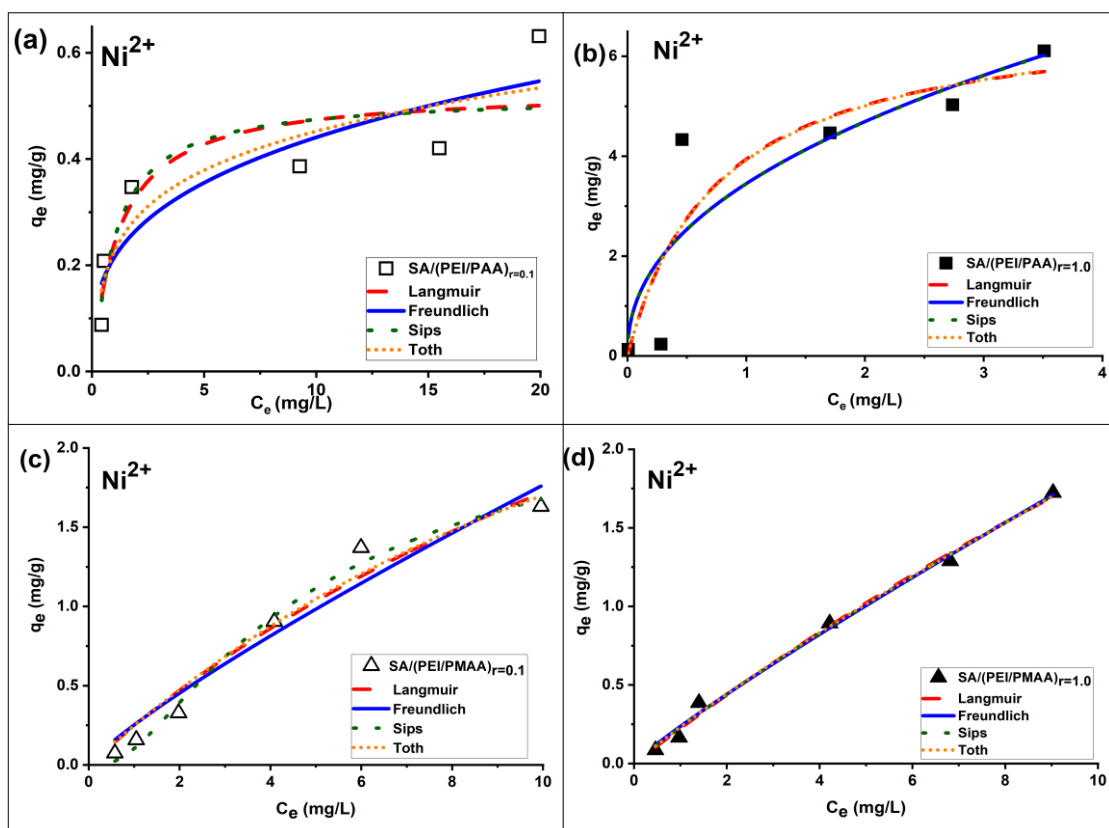


Fig. 3.6: Adsorbția ionilor de Ni^{2+} la echilibru pe SA/(PEI/PAA) și SA/(PEI/PMAA) conform izotermelor neliniare utilizate ($C_0 Ni^{2+} = 1 - 26$ mg/L; $m_{\text{sorbent}} = 100$ mg; pH=5,2; $T \approx 22$ °C; $t = 3$ h)

Conform izotermei Freundlich, capacitățile maxime de sorbție înregistrate de materialele compozite anrganic-polimerice sunt:

- Sorbentul SA/(PEI/PAA)_{r=0,1} a adsorbit 5,26 mg Pb²⁺/g compozit și 0,54 mg Ni²⁺/g compozit;
- Sorbentul SA/(PEI/PAA)_{r=1,0} a adsorbit 10,4 mg Pb²⁺/g compozit și 0,54 mg Ni²⁺/g compozit;
- Sorbentul SA/(PEI/PMAA)_{r=0,1} a adsorbit 5,8 mg Pb²⁺/g compozit și 1,85 mg Ni²⁺/g compozit;
- Sorbentul SA/(PEI/PMAA)_{r=1,0} a adsorbit 7,9 mg Pb²⁺/g compozit și 1,74 mg Ni²⁺/g compozit.

Valorile capacităților maxime de sorbție estimate folosind izoterma Freundlich au fost apropiate de valorile obținute experimental a cantităților maxime de ioni metalici adsorbiți pe fiecare sorbent compozit în parte. Capacitățile maxime de sorbție au fost situate între **5 – 10 mg Pb²⁺/g compozit** și **1 – 6 mg Ni²⁺/g compozit**.

Următoarea izotermă care a oferit o fitare bună cu datele experimentale a fost modelul Tóth.

3.1.5. Mecanismul de adsorbție

Datele cinetice și de echilibru au permis stabilirea unui mecanism preponderent electrostatic (schimb ionic între grupările carboxil și cationii metalici), alături de formarea de legături coordinative (dative) între grupările amină și cationii metalici, așa cum se poate observa din Figura 3.8.

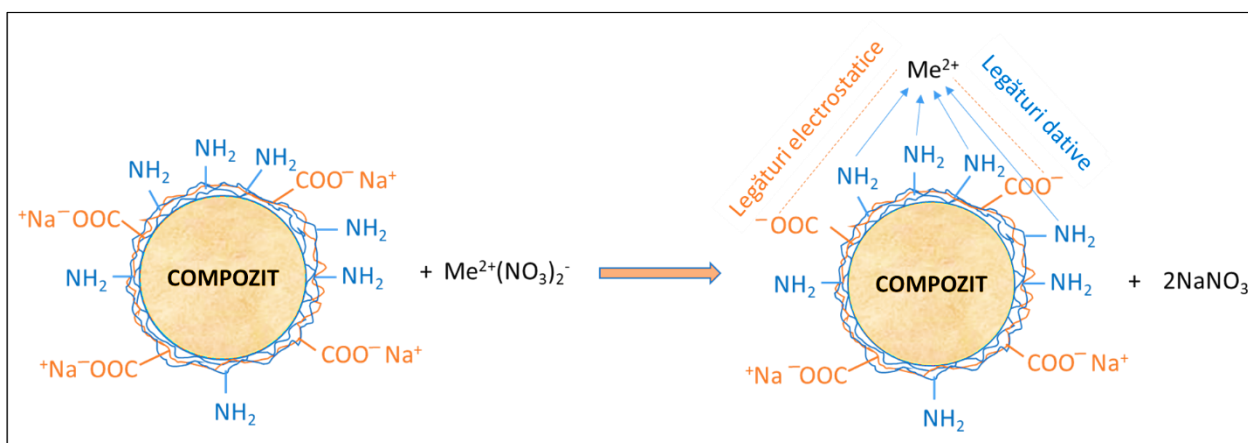


Fig. 3.8: Principalele tipuri de interacțiuni dintre ionii metalelor grele (Me²⁺) și materialele compozite după activare cu NaOH (1 M)

În ansamblu, modelul cinetic de ordin pseudo-unu reprezintă difuzia în procesul de adsorbție, iar izoterma Freundlich descrie procesele fizice de adsorbție care stau la baza mecanismului de reținere a ionilor metalici în acest studiu.

3.1.6. Desorbția și regenerarea materialelor compozitelor anorganic-polimerice

Din punct de vedere practic, o caracteristică importantă a unui sorbent este capacitatea sa de regenerare, motiv pentru care a fost investigat potențialul de reutilizare a sorbenților. Desorbția metalelor grele a fost efectuată folosind o soluție de HNO_3 (1 M) pentru o cantitate de sorbent de 100 mg și un timp de contact de 3 h.

Eficiența de îndepărtare a ionilor de Pb^{2+} de pe cele patru composite după trei cicluri de adsorbție-desorbție este prezentată în Figura 3.9.

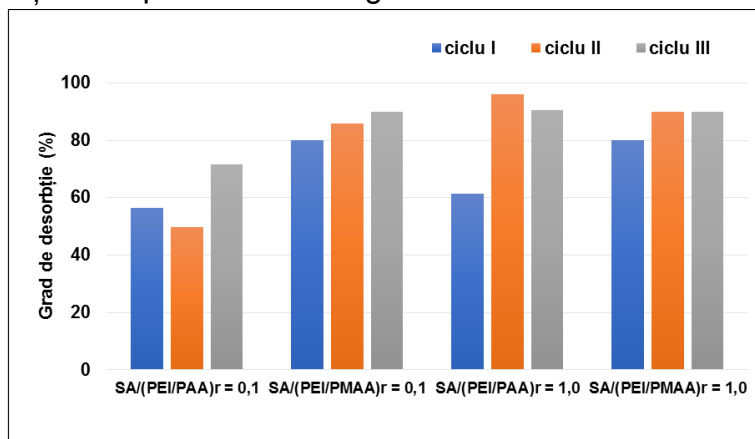


Fig. 3.9: Cicluri consecutive de sorbție-desorbție ale materialelor compozite anorganic-polimerice pentru îndepărtarea ionilor de Pb^{2+} ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$)

Pe baza rezultatelor ilustrate în Figura 3.9, se poate observa că materialul proaspăt supus primului ciclu de sorbție a avut o capacitate mai mică decât cea a celorlalte două cicluri. Un motiv este că după mai multe cicluri de sorbție-desorbție, rețeaua structurală a materialului devine flexibilă astfel încât poluantul să poată pătrunde cu ușurință în adâncimea sa, iar în acest fel, sorbția are loc printr-o difuzie mai bună în material.

3.2. Sorbția diclofenacului sodic în regim static

3.2.1. Influența concentrației inițiale

Efectul concentrației inițiale de diclofenac sodic (DCF-Na) asupra performanței de adsorbție a materialelor compozite anorganic-polimerice: SA(PEI/PAA) și SA(PEI/PMAA) este reprezentat în Figura 3.10. Rezultatele au indicat o creștere notabilă a capacității de adsorbție de la 1,4 la 28,6 mg/g pentru un interval de concentrații între 7,5 și 150 mg/L. În cazul de față, dependența dintre capacitatea de adsorbție și concentrația inițială a soluției de DCF-Na este liniară, o dată cu creșterea concentrației, crește și capacitatea de adsorbție pentru cele 4 materiale compozite (Ciobanu și colab., 2025a).

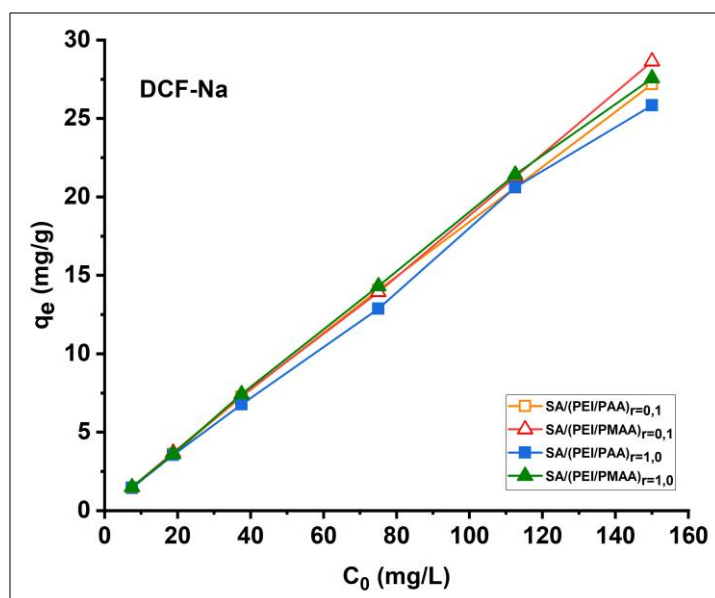


Fig. 3.10: Efectul concentrației inițiale a soluției de DCF-Na asupra capacității de adsorbție a celor 4 sorbenți (pH=5,2; $m_{\text{sorbent}}=100$ mg; $T=22$ °C; $t = 3$ h)

3.2.2. Influența timpului de contact

Influența timpului de contact asupra capacității de sorbție a materialelor compozite anorganic-polimerice a fost studiată pentru reținerea DCF-Na și este reprezentată în Fig. 3.11. Profilul curbelor este asemănător pentru cele 4 materiale compozite, caracterizându-se printr-o pantă abruptă la începutul timpului de reacție. Acest comportament se poate explica prin disponibilitatea mare a centrilor activi care pot fi accesați (Ciobanu și colab., 2024). Se observă din primele 5 minute cum capacitatea de reținere a DCF-Na este similară atât pentru sorbenții slab reticulați, cât și pentru cei puternic reticulați (14 mg DCF-Na/ g compozit). Apoi, capacitatea de adsorbție a oscilat între 13 și 15 mg /g până la atingerea echilibrului (24 ore au fost considerate suficiente).

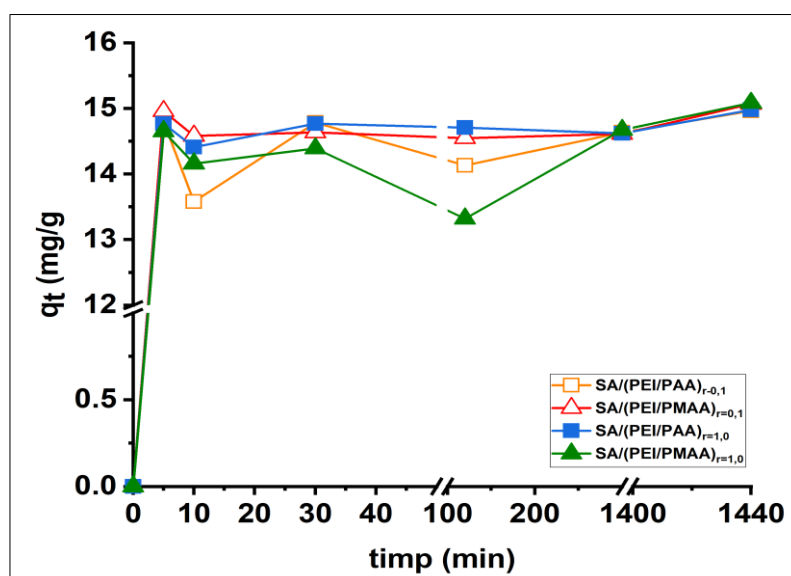


Fig. 3.11: Influența timpului de adsorbție a celor 4 sorbenți pentru reținerea DCF-Na ($C_0= 150,5$ mg/L; $m_{\text{sorbent}}= 100$ mg; pH=5; $T= 22$ °C; $t=24$ h)

3.2.3. Izoterme de adsorbție

Analiza la echilibru a datelor experimentale obținute pentru adsorbția diclofenacului sodic (DCF-Na) a fost reprezentată grafic ca dependența dintre q_e (mg/g) în funcție de concentrația la echilibru a DCF-Na din faza lichidă (C_e , mg/L) (Figura 3.12).

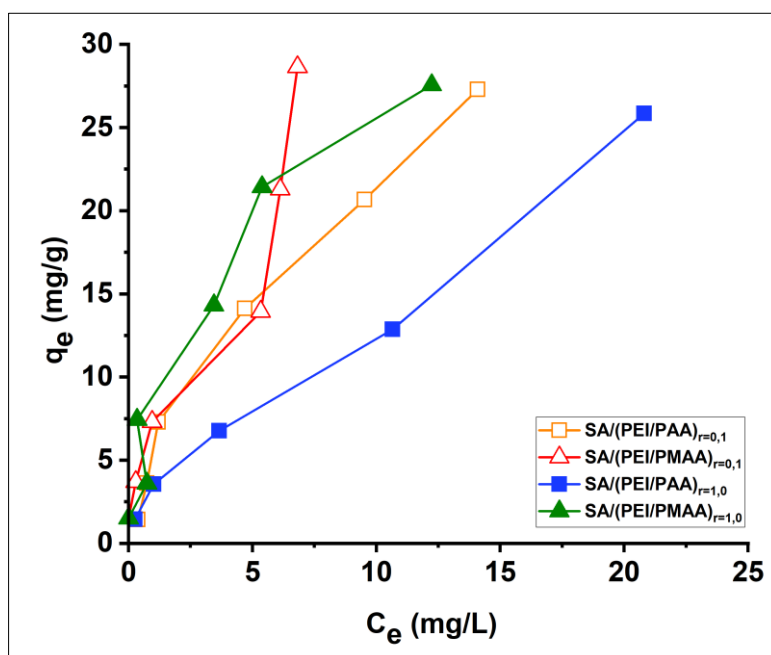


Fig. 3.12: Izoterme de sorbție a DCF-Na pe cele patru materiale compozite anorganic-polimerice ($C_0 = 7,5 - 150,5$ mg/L; $m_{\text{sorbent}} = 100$ mg; pH=5; $T \approx 22^\circ\text{C}$; $t = 3$ h)

Se poate observa din Fig. 3.12 că izotermele obținute experimental pentru adsorbția DCF-Na pe materialele compozite anorganic-polimerice sunt neliniare pentru domeniul de concentrație studiat: $C_0\text{DCF-Na} = 7,5 - 150,5$ mg/L. Forma generală a izotermelor indică o creștere rapidă a adsorbției la concentrații scăzute, urmată de o creștere aproape liniară fără atingerea stării de echilibru la concentrații mai mari (**Ciobanu și colab., 2025a**). Acest comportament este specific izotermelor de tip I și tip II, conform clasificării IUPAC (1985).

3.2.4. Modelarea matematică a procesului de sorbție

3.2.4.1. Modelarea cineticelor de adsorbție

Pentru a stabili etapele limitative de viteză în procesul de sorbție, materialele compozite anorganic-polimerice au fost puse în contact cu o soluție de diclofenac sodic de concentrație cunoscută, iar datele obținute au fost modelate utilizând modele cinetice bazate pe ordinul reacției chimice: modelul de ordin-pseudo-unu și modelul de ordin-pseudo-doi.

În ansamblu, se observă că ambele modele matematice oferă o fitare bună la datele experimentale, fapt dovedit și de valorile criteriului AIC care sunt similare. Însă, cu o mică diferență, cele mai scăzute valori au fost găsite pentru modelul cinetic ordin-pseudo-doi pentru toți sorbenții. De asemenea, valorile q_e calculate folosind modelul cinetic de ordin-pseudo-unu au oferit o potrivire bună cu capacitățile de echilibru obținute experimental.

Astfel, capacitățile de sorbție obținute la echilibru s-au situat în jurul valorii de 15 mg DCF-Na/g de compozit.

3.2.4.2. Modelarea izotermelor de adsorbție

Modelarea datelor de echilibru obținute experimental cu scopul de a evalua performanțele de sorbție ale materialelor compozite anorganic-polimerice prin adsorbția diclofenacului sodic, a fost realizată cu ajutorul a 4 izoterme neliniare: Langmuir, Freundlich, Sips și Tóth.

În Figura 3.15 sunt reprezentate datele experimentale împreună cu izotermele neliniare obținute pentru DCF-Na.

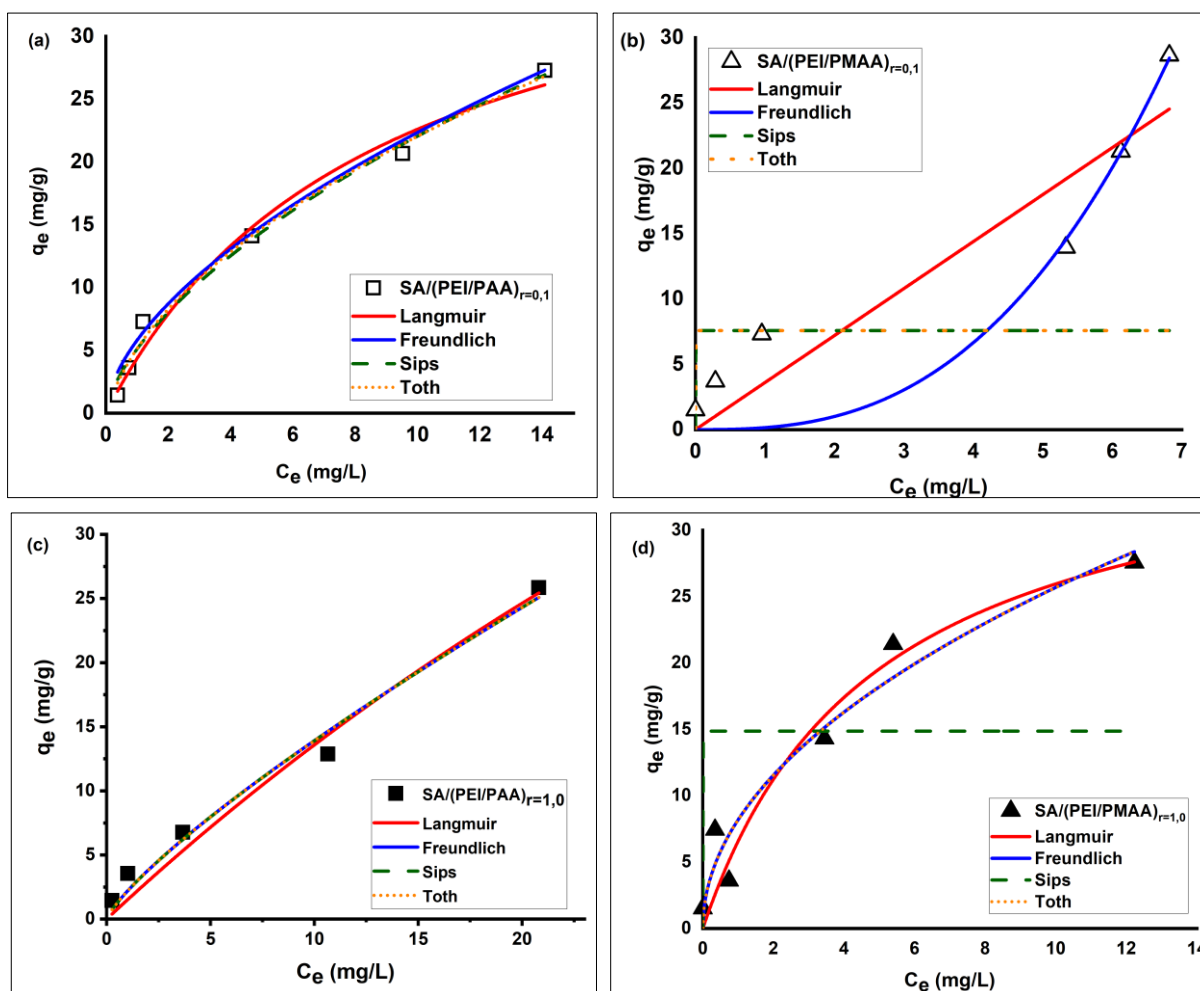


Fig. 3. 15: Adsorbția DCF-Na la echilibru pe SA/(PEI/PAA) și SA/(PEI/PMAA) conform izotermelor neliniare utilizate (C_0 DCF-Na = 7,5 – 150,5 mg/L; $m_{\text{sorbent}}=100$ mg; pH=5; $T \approx 22^\circ\text{C}$; $t = 3$ h)

Din graficul (a) (Fig. 3.15) se observă că sorbentul SA/(PEI/PAA) $_{r=0,1}$ prezintă toate izotermele matematice potrivite cu punctele experimentale obținute din studiile de adsorbție, însă analizând valorile din Tabelul 3.5 observăm că modelele Tóth și Langmuir descriu cel mai bine datele experimentale, diferențele dintre ele fiind mici. În schimb, același sorbent, dar puternic reticulat (graficul (b)), arată clar că izoterma Tóth este nepotrivită, având erorile foarte mari. Majoritatea indicatorilor analizați (SSE, χ^2 , HYBRID, ARE)

favorizează modelul Freundlich cu toate că Langmuir are o valoare AIC mai bună, dar nu compensează, având erorile mai mari față de izoterma Freundlich (**Ciobanu și colab., 2025a**).

În ansamblu, izotermele s-au fitat rezonabil cu datele experimentale, dar modelul cel mai bun depinde de fiecare tip de compozit. În cele mai multe situații, Freundlich oferă o potrivire bună (erori mici, parametri plauzibili), în timp ce Tóth funcționează bine doar în cazul sorbentului SA/(PEI/PAA)_{r=0,1}. Langmuir și Sips pot fi utile, dar uneori conduc la capacități maxime nerealiste sau la erori prea mari pentru anumite rapoarte. Capacitățile maxime de sorbție au fost situate în intervalul **25 – 27 mg DCF-Na/g** compozit, iar cele calculate au înregistrat fie valori mai mari, fie foarte mici.

3.2.5. Mecanismul de adsorbție

Diclofenacul sodic, fiind un compus organic cu proprietăți amfipatice (partea aromatică hidrofobă și gruparea carboxilat ionizată), prezintă un comportament interesant și complex în procesele de sorbție pe materiale compozite anorganic-polimerice. Astfel, analiza datelor cinetice și de echilibru a permis stabilirea unui mecanism complex și combinat din interacțiuni electrostatice, legături de hidrogen și legături hidrofobe. Fiecare proces eficient de sorbție necesită un echilibru optim între toate tipurile de interacțiuni. Prin urmare, toate grupările funcționale aminice au fost activate în prealabil cu soluție apoasă de HCl (1 M).

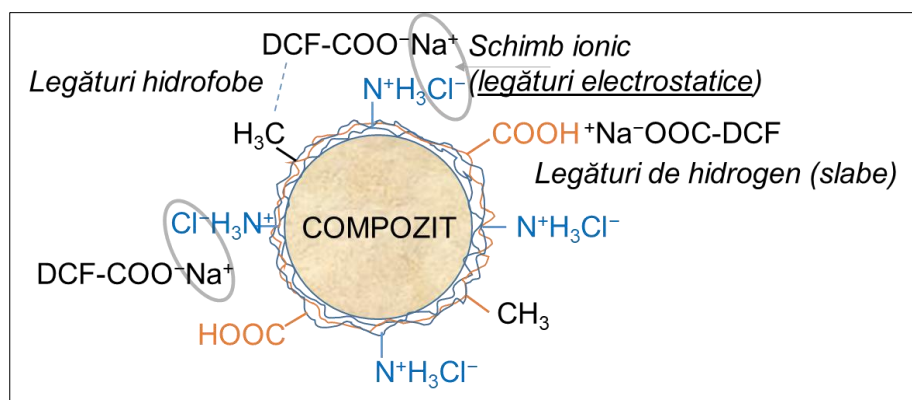


Fig. 3.16: Principalele tipuri de interacțiuni dintre diclofenacul sodic și materialele compozite după activare cu HCl (1 M)

În cazul sorbenților SA/(PEI/PAA), diclofenacul sodic este reținut printr-o combinație sinergică de interacțiuni electrostatice (atracția dintre grupările carboxilat ionizate ale diclofenacului și grupările amino protonate ale compozitelor), legături de hidrogen (implicând grupările din diclofenac, PEI, PAA și silanol de pe silice) și prin interacțiuni hidrofobe, așa cum este ilustrat în Figura 3.16.

În schimb, pentru sorbenții SA/(PEI/PMAA), interacțiunile cu diclofenacul sodic sunt asemănătoare ca în cazul sorbenților pe bază de PAA, însă cu câteva particularități datorate acidului polimetacrilat (PMAA), cum ar fi:

- ✓ Atracții electrostatice între diclofenacul anionic și gruparea protonată amino din PEI;
- ✓ Legături de hidrogen între grupările carboxil din PEI, PMAA și silanol de pe silice cu grupările funcționale din diclofenac;
- ✓ Interacțiuni hidrofobe intensificate de prezența grupărilor metil din PMAA, care favorizează asocierea cu nucleul aromatic din structura diclofenacului.

3.2.6. Desorbția și regenerarea materialelor compozitelor anorganico-polimerice

Din punct de vedere practic, o caracteristică importantă a unui sorbent este capacitatea sa de reutilizare și regenerare. Desorbția diclofenacului sodic a fost efectuată folosind o soluție de NaOH (1 M) pentru o cantitate de sorbent de 100 mg și un timp de contact de 3 h.

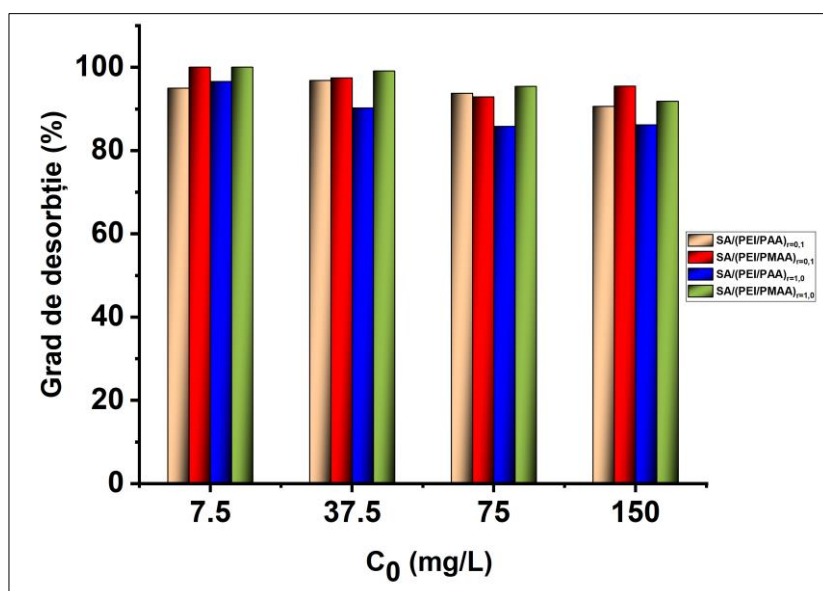


Fig. 3.17: Eficiența de îndepărtare a DCF-Na de către cele patru compozite

Se observă că toate cele 4 tipuri de sorbenți prezintă, în general, valori cuprinse între 80% și 95%, ceea ce indică o eliberare substanțială a diclofenacului în etapa de desorbție. Acest lucru înseamnă că marea majoritate a diclofenacului reținut poate fi îndepărtată de pe sorbent, ceea ce este esențial pentru a putea elimina/imobiliza diclofenacul și pentru a regenera materialul. În ansamblu, toate cele patru variante de sorbenți prezintă o desorbție foarte bună, cu un ușor avantaj pentru combinațiile SA/(PEI/PAA)_{r=0,1} și SA/(PEI/PMAA)_{r=1,0}, care ating cele mai mari valori de desorbție la majoritatea concentrațiilor testate.

3.3. Sorbția ionilor metalici în sistem bi-component

3.3.1. Sorbția simultană a ionilor metalici

În cazul proceselor de sorbție simultană a doi poluanți, cele patru materiale compozite au fost puse în contact cu un amestec de soluție echimolară formată din cei doi ioni metalici ($C_{Ni^{2+}} = C_{Pb^{2+}} = 0,5 \text{ mM}$) (Figura 3.18). Testele au avut loc pe aceeași cantitate de compozit, respectiv 100 mg, la temperatura camerei (de $20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$), timp de 3 h și la pH-ul natural al soluțiilor. Competiția simultană face ca Ni^{2+} să fie parțial „ecranat” de Pb^{2+} , deci valorile q_e ale ionilor de Ni^{2+} rămân la valori mai mici.

3.3.2. Sorbția secvențială a ionilor metalici

În cazul sorbției secvențiale a ionilor metalici, cele 4 materiale compozite au fost puși în contact pe rând, cu o soluție de ioni de Pb^{2+} de concentrație inițială de 100 mg/L, în condițiile optime din punct de vedere experimental. După atingerea timpului de echilibru, sorbenții încărcăți cu ioni de Pb^{2+} au fost recuperați în urma separării de faza lichidă prin decantare și supuși unui nou proces de sorbție cu o soluție de ioni de Ni^{2+} cu o concentrație inițială de 26 mg/L, în condițiile optime din punct de vedere experimental.

În sistemul secvențial, fiecare metal beneficiază, cel puțin parțial, de absența competiției simultane, rezultând capacități de adsorbție mai mari decât în sistemul simultan, în special pentru Pb^{2+} .

CAPITOLUL 4. TESTAREA MATERIALELOR COMPOZITE ANORGANIC-POLIMERICE ÎN REGIM DINAMIC

Studiile de sorbție realizate în regim static furnizează date valoroase despre echilibrul și cinetica proceselor investigate. Totuși, la scară pilot sau industrială, unde operarea se desfășoară în regim continuu și timpul de contact este limitat, aceste informații devin insuficiente (**Figbir și colab., 2024**). Astfel, testele realizate în regim dinamic simulează condițiile reale de operare ale unui sistem de epurare bazat pe procede de sorbție. Particularitatea studiilor desfășurate în condiții dinamice este reprezentată de construirea și evaluarea curbei de străpungere, care oferă informații cu privire la comportamentul și capacitatea de sorbție a sorbentului la reținerea speciilor poluante.

Evaluarea curbelor de străpungere implică calcularea următorilor parametri caracteristici (Harripersadth și Musonge, 2022; **Figbir și colab., 2024**):

— Timpul de străpungere (t_b) și volumul de străpungere (V_b), care reprezintă momentul în care concentrația poluantului în efluent atinge 10% din concentrația inițială ($C_t/C_0 = 0,1$). În cazurile în care V_b este considerat punctul inițial al curbei, aproximarea este $C_t/C_0 = 0,2$.

— Timpul de saturație (t_s) și volumul de saturație (V_s) descriu timpul și volumul la care concentrația poluantului în efluent se stabilizează la o valoare constantă de 90% din concentrația inițială ($C_t/C_0 = 0,9$).

4.1. Sorbția ionilor metalici în regim dinamic

4.1.1. Influența pH-ului de activare a compozitelor

Studierea influenței pH-ului de activare asupra curbei de străpungere s-a efectuat pentru sorbenții SA/(PEI/PMAA) la ambele grade de reticulare. Pentru stabilirea mediului acid și a celui bazic, s-au utilizat soluții de HNO₃ (1 M) și respectiv NaOH (1 M), care au fost trecute prin coloana umplută cu sorbentul studiat înainte de fiecare experiment.

Din Figura 4.1 se observă diferențe semnificative în forma curbelor, ceea ce sugerează o influență majoră a pH-ului de activare asupra procesului de sorbție. Sorbția ionilor de Pb²⁺ și Ni²⁺ pe coloana activată în mediul acid este scăzută, iar concentrația relativă C_t/C_0 rămâne aproape de valoarea 1 pe toată durata experimentului, indicând o retenție slabă a cationilor din cauza repulsiilor electrostatice dintre ionii metalelor grele și grupele amoniu ale PEI de pe suprafața compozitului. În schimb, în mediul bazic, curba de străpungere este mai graduală, ceea ce sugerează o reținere mai eficientă a ionilor Pb²⁺ și Ni²⁺ prin formare de complecși coordinativi dintre ionii metalelor grele și grupele aminice ce conțin electroni p neparticipanți.

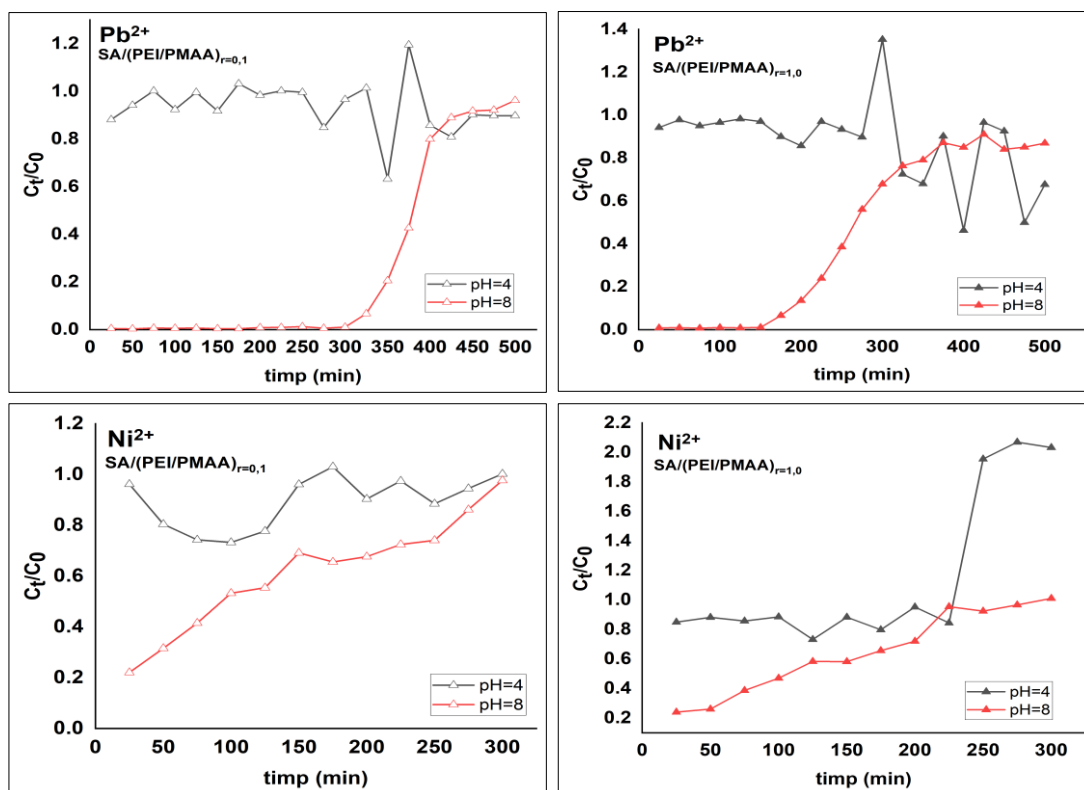


Fig. 4.1: Influența pH-ului asupra curbelor de străpungere a ionilor Pb²⁺ și Ni²⁺ pentru sorbenții SA/(PEI/PMAA) ($C_0\text{Pb}^{2+} = 41 \text{ mg/L}$; $C_0\text{Ni}^{2+} = 12 \text{ mg/L}$; $Q = 2 \text{ mL/min}$; $T = \sim 21^\circ \text{C}$; $h = 4 \text{ cm}$)

4.1.2. Influența înălțimii stratului de sorbent din coloană

Pentru studierea influenței înălțimii stratului de sorbent asupra curbei de străpungere, compozitul SA/(PEI/PAA)_{r=0,1} a fost străbătut de o soluție de concentrație cunoscută (12 mg/L) de Ni²⁺ cu un volum total de 600 mL la un debit constant de 2mL/min. Rezultatele experimentale înregistrate la sorbția ionilor de Ni²⁺ la diferite înălțimi ale stratului de sorbent SA/(PEI/PAA)_{r=0,1} sunt prezentate în Figura 4.2, iar parametrii caracteristici curbelor de străpungere obținute sunt prezentați în Tabelul 4.2.

Coloana de adsorbție a fost umplută pe rând până la atingerea înălțimii stratului de sorbent (h) de 3, respectiv 4 cm, corespunzător unor cantități de 0,6 și 0,7 g de sorbent.

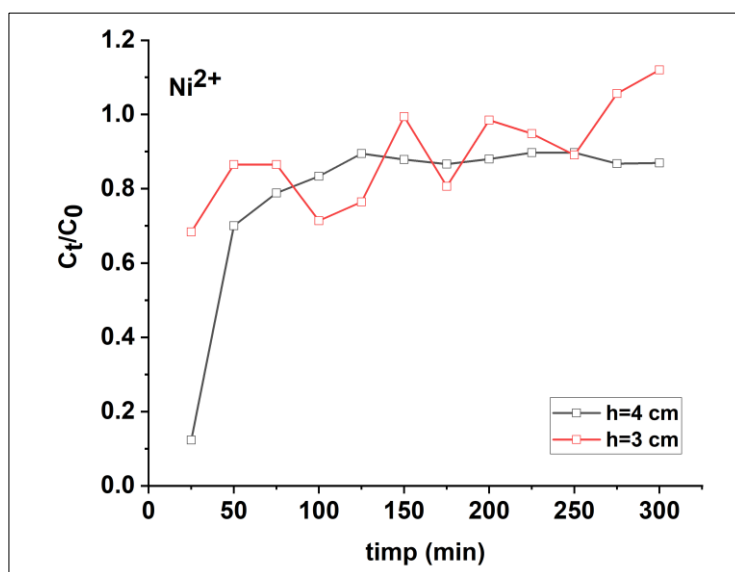


Fig. 4.2: Curba de străpungere pentru sorbția ionilor de Ni²⁺ pe sorbentul SA/(PEI/PAA)_{r=0,1} la diferite înălțimi ai stratului fix (Q=2 mL/min; V = 600 mL; C₀ = 12 mg/L; pH=8; T ~ 21 °C)

Coloana ajunge la saturație pentru un volum de soluție tratată mai mare într-un timp mai îndelungat corespunzător cantității de 0,7 g sorbent, comparativ cu un volum de 3 ori mai mic în cazul unei cantități de 0,6 g sorbent (Tabelul 4.2).

Practic, un strat mai înalt de sorbent oferă o disponibilitate mai mare a centrilor activi, rezultând astfel și o creștere a zonei de transfer de masă, precum și a capacității totale de sorbție (q_t) (Kebir și colab., 2023).

Tabel 4.2: Parametrii experimentali ai curbelor de străpungere pentru sorbția ionilor de Ni²⁺ în coloană cu înălțime variată a stratului de SA/(PEI/PAA)_{r=0,1}

h (cm)	V _b (min)	t _b (L)	t _s (min)	V _s (L)	q _{din} (mg/g)	ZTM (cm)
3	50	25	75	150	1,17	2,33
4	50	25	229	458	3,46	3,11

Notații: V_b, mL – volum de străpungere; t_b, min – timp de străpungere; V_s, mL – volum de saturare; t_s, min – timp de saturare; q_{din} mg/g – capacitatea de adsorbție în regim dinamic; ZTM – zona de transfer de masă.

4.1.3. Evaluarea curbelor de străpungere

Cu scopul de a determina eficiența materialelor compozite anorganic-polimerice și a capacității de reținere a cationilor metalici, s-au efectuat teste de sorbție în regim dinamic, care au condus la construirea curbelor de străpungere. Reprezentarea grafică a concentrației soluției de ioni metalici la ieșirea din coloana de sorbție (C_t/C_0) în funcție de timpul de operare (t) este prezentată în Figura 4.3.

Așa cum se observă din Fig. 4.3, curbele de străpungere obținute pentru sorbția cationilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} pe cele 4 materiale compozite studiate sunt dependente de concentrația influentului. Totodată, curbele de străpungere obținute pentru ionii Pb^{2+} prezintă forma tipică a literei „S” (Harripersadth și Musonge, 2022) în toate situațiile, rezultând timpi de străpungere mai mari în comparație cu ionii de Ni^{2+} și capacități de sorbție mai mari. Aceste capacități se încadrează în intervalul 22,3 și 41,44 mg/g de compozit pentru reținerea ionilor de Pb^{2+} , respectiv între 3 și 6,7 mg/g compozit pentru reținerea ionilor de Ni^{2+} indicând o afinitate crescută a materialelor compozite pentru ionii Pb^{2+} . Ionii de Pb^{2+} sunt reținuți mai eficient decât ionii de Ni^{2+} , în toate cazurile.

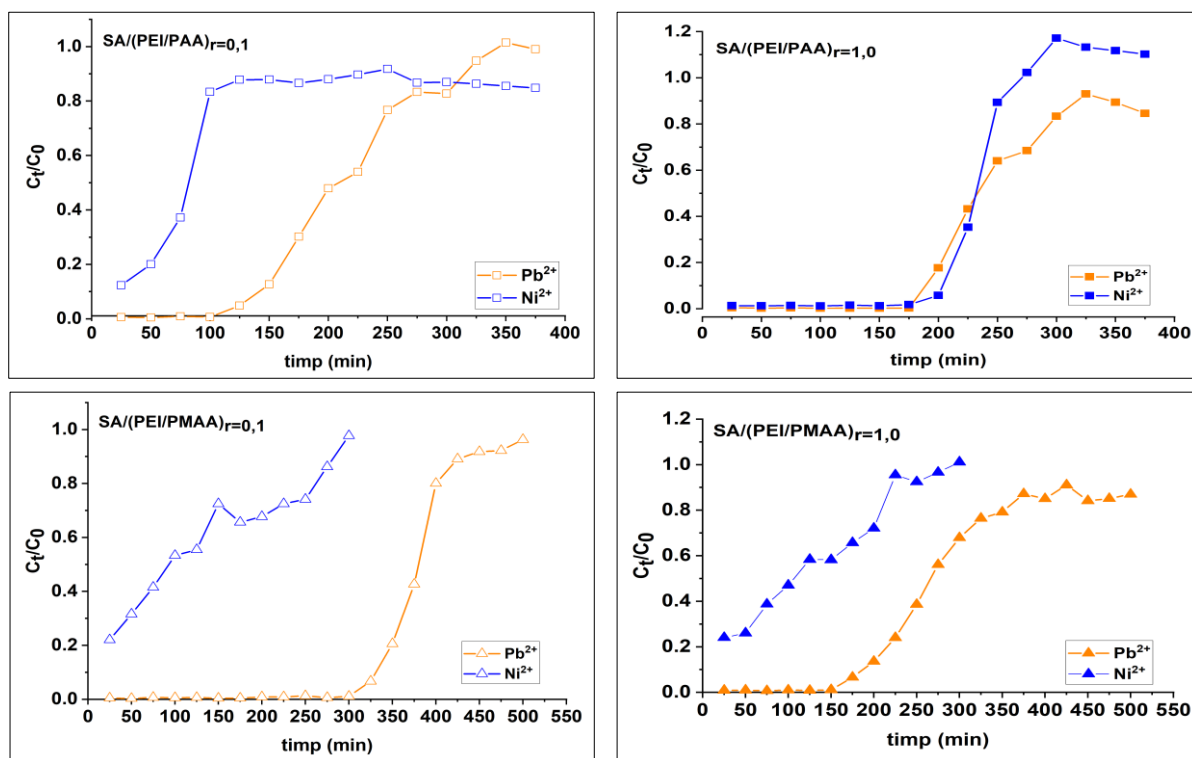


Fig. 4.3: Curbele de străpungere ale celor 4 compozite studiate pentru reținerea ionilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} ($C_0Pb^{2+} = 41$ mg/L; $C_0Ni^{2+} = 12$ mg/L; $Q = 2$ mL/min; pH=8 cm; $T \sim 21$ °C; $h = 4$ cm)

Parametrii caracteristici ai curbelor de străpungere împreună cu valoarea ZTM aferentă fiecărui test și capacitatea dinamică de sorbție (q_{din}) sunt prezentate în Tabelul 4.3.

Tabel 4.3: Parametrii experimentali ai curbelor de străpungere pentru reținerea ionilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} pe cele 4 materiale compozite studiate

Sorbent	Cation	V_b (mL)	t_b (min)	V_s (mL)	t_s (min)	q_{din} (mg/g)	ZTM (cm)
SA/(PEI-PAA) $_{r=0,1}$	Pb^{2+}	282.9	141.5	630.1	315.05	22.33	2.20
	Ni^{2+}	50	25	458	229	3.466	3.11
SA/(PEI-PMAA) $_{r=0,1}$	Pb^{2+}	661.9	331	867.1	433.6	41.44	0.95
	Ni^{2+}	50	25	556.8	278.4	4.23	3.64
SA/(PEI-PAA) $_{r=1,0}$	Pb^{2+}	378	189	625	312.5	25.73	1.58
	Ni^{2+}	407.2	204	458.9	229	6.70	0.45
SA/(PEI-PMAA) $_{r=1,0}$	Pb^{2+}	374.5	187.2	841,5	420.7	29.98	2.22
	Ni^{2+}	50	25	438.35	219.2	3.85	3.54

Notații: V_b , mL – volum de străpungere; t_b , min – timp de străpungere; V_s , mL – volum de saturare; t_s , min – timp de saturare; q_{din} mg/g – capacitatea de adsorbție în regim dinamic; ZTM – zona de transfer de masă.

Sorbenții SA/(PEI/PMAA) prezintă un timp de străpungere mai mare și o saturație mai întârziată, indicând o capacitate de sorbție mai mare față de sorbenții SA/(PEI/PAA). Acest lucru sugerează că PMAA are o influență mai favorabilă sorbției, comparativ cu PAA, prin asigurarea unei mai bune accesibilități a poluantului la centri activi de pe suprafața compozitului. De asemenea, sorbenții care posedă un grad de reticulare mai mare ($r = 1,0$), momentul de străpungere a curbei este întârziat semnificativ. La $r = 0,1$, sorbția este mai puțin eficientă, iar ionii metalici se regăsesc mai rapid în efluent, ceea ce indică o capacitate mai mică de reținere a poluanților. Un grad de reticulare mai mare ($r = 1,0$) crește stabilitatea rețelei polimerice și poate îmbunătăți selectivitatea pentru metale grele, dar poate reduce accesibilitatea centrilor activi din cauza structurii mai rigide a rețelei polimerice (Moroșanu și colab., 2022).

4.1.4. Modelarea matematică a curbelor de străpungere

Modelarea procesului de sorbție în regim dinamic este utilă pentru evaluarea performanțelor în cazul operării la scară industrială. Astfel, modelele neliniare Thomas și Yoon-Nelson au fost utilizate pentru a fi datele experimentale obținute pentru sorbția ionilor de metale grele și apoi pentru a calcula parametrii cinetici specifici: k_{Th} și q_{max} pentru modelul Thomas și k_{YN} și τ pentru modelul Yoon-Nelson, așa cum sunt prezentate în Tabelele 4.4 și 4.5, împreună cu coeficienții de corelare. Corelarea cu datele experimentale s-a efectuat prin analiza coeficientului de corelare redus (R^2) și a coeficientul χ^2 . Constantele formelor neliniare au fost obținute folosind Origin 2019b software (OriginLab Inc., Northampton, MA, SUA, 2019).

În Figurele 4.4 și 4.5 sunt ilustrate datele experimentale corelate cu modelele matematice pentru sorbția dinamică a ionilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} pe cele 4 materiale compozite anorganico-polimerice studiate.

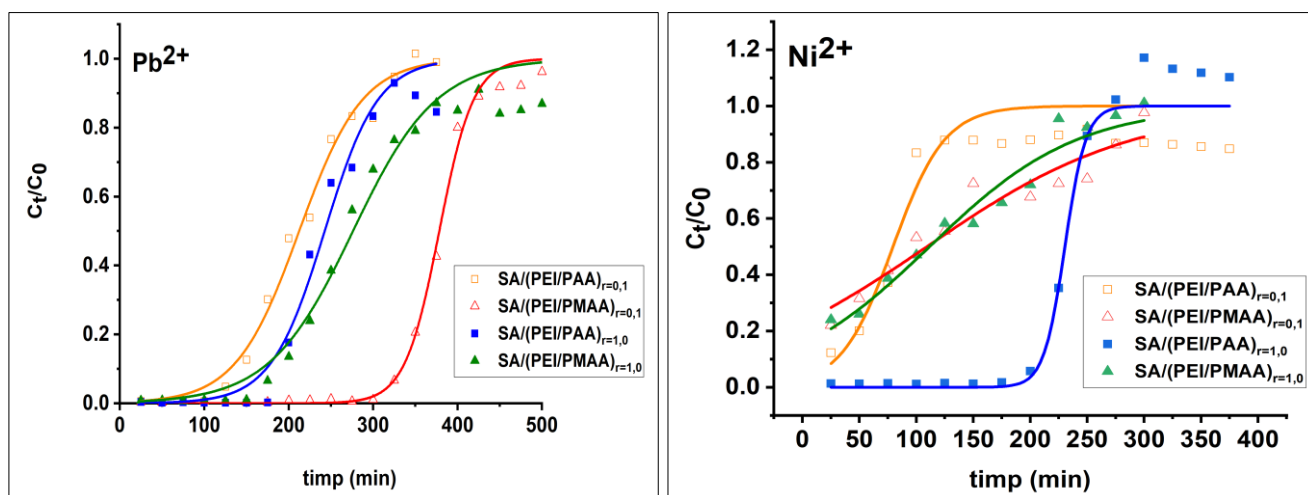


Fig. 4.4: Modelarea curbelor de străpungere a ionilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} pe cele 4 compozite studiate după modelul Thomas ($C_0Pb^{2+} = 41,4$ mg/L; $C_0Ni^{2+} = 12$ mg/L; $Q = 2$ mL/min; $h = 4$ cm; pH=8 cm; $T = 21$ °C)

Pentru procesele de sorbție a ionilor de Pb^{2+} , capacitatea de sorbție (q_{max}) este semnificativ mai mare pentru Pb^{2+} decât pentru Ni^{2+} , indiferent de sorbent. De exemplu, pentru $SA/(PEI-PMAA)_{r=0,1}$, valoarea q_{max} pentru Pb^{2+} este 44,74 mg/g, comparativ cu 3,746 mg/g pentru Ni^{2+} . Modelul Thomas se potrivește mai bine pentru Pb^{2+} , având în general valori $R^2 > 0,97$ și χ^2 mai mici, ceea ce sugerează o cinetică de sorbție mai clar definită și un mecanism de interacțiune mai favorabil cu centrul activi ai sorbentului.

Tabel 4.4: Parametrii modelului Thomas și a coeficienților de corelare pentru sorbția ionilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} în regim dinamic

Sorbent	Cation	k_{Th} L/mg·min	q_{max} mg/g	χ^2	R^2
$SA/(PEI-PAA)_{r=0,1}$	Pb^{2+}	$6,436 \cdot 10^{-4}$	25,116	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,990
	Ni^{2+}	$3,660 \cdot 10^{-3}$	2,725	$1,31 \cdot 10^{-2}$	0,820
$SA/(PEI-PMAA)_{r=0,1}$	Pb^{2+}	$1,210 \cdot 10^{-3}$	44,740	$4,96 \cdot 10^{-4}$	0,995
	Ni^{2+}	$9,158 \cdot 10^{-4}$	3,746	$4,22 \cdot 10^{-3}$	0,913
$SA/(PEI-PAA)_{r=1,0}$	Pb^{2+}	$7,634 \cdot 10^{-4}$	28,686	$4,15 \cdot 10^{-3}$	0,973
	Ni^{2+}	$9,010 \cdot 10^{-3}$	7,900	$5,69 \cdot 10^{-3}$	0,979
$SA/(PEI-PMAA)_{r=1,0}$	Pb^{2+}	$5,086 \cdot 10^{-4}$	32,549	$2,75 \cdot 10^{-3}$	0,980
	Ni^{2+}	$1,290 \cdot 10^{-3}$	3,827	$3,47 \cdot 10^{-3}$	0,954

Notații: k_{Th} (L/(min·mg)) – constanta modelului Thomas; q_{max} (mg/g) – capacitatea maximă de adsorbție în coloană; χ^2 – factor statistic; R^2 – coeficientul de ajustare.

În cazul sorbției ionilor de Ni^{2+} , capacitățile de sorbție sunt mai reduse (2 – 8 mg/g), iar valorile R^2 sunt ușor mai mici, uneori $< 0,90$, indicând o variabilitate mai mare a datelor și/sau o interacțiune mai slabă cu sorbentul.

Analiza datelor oferită de modelul Yoon-Nelson prezintă valori ai coeficienților de corelare cu datele experimentale asemănătoare cu modelul Thomas, adică valori mari ale lui R^2 și valori mici ale lui χ^2 . Chiar și alura curbelor este asemănătoare cu cea a curbelor redade de modelul Thomas.

Deși modelul Yoon-Nelson nu furnizează direct o capacitate maximă de sorbție, parametrii k_{YN} și τ pot fi folosiți pentru a compara rezultate cu modelul Thomas, oferind o imagine de ansamblu asupra mecanismului și a cineticii sorbției. Caracteristica acestui model este reprezentată de parametrul τ care indică momentul în care 50% din poluant a trecut prin coloană sau când concentrația în efluent ajunge la jumătate din cea inițială (Omitola și colab., 2022).

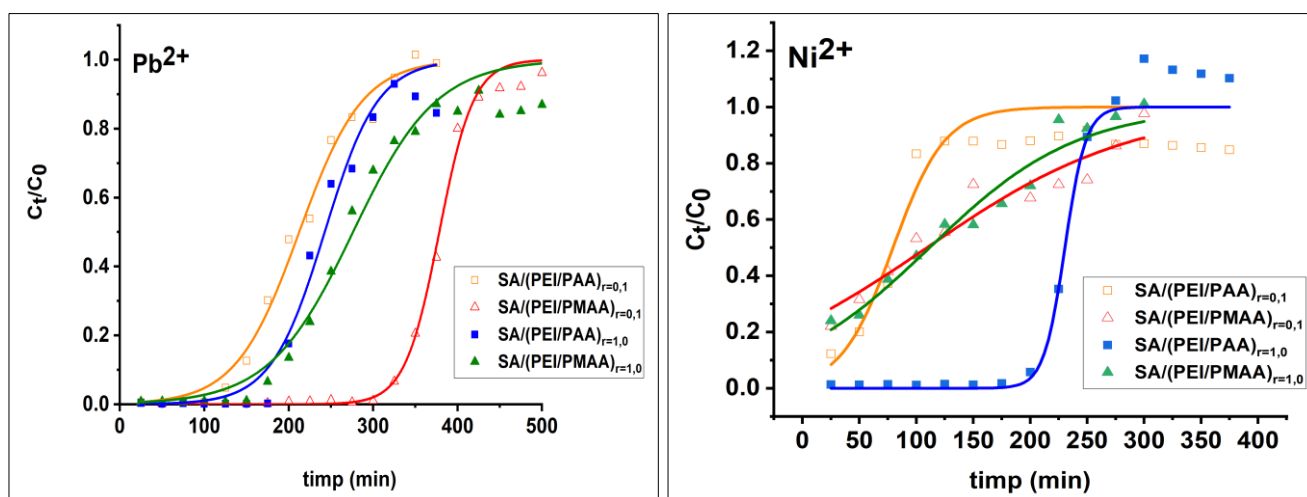


Fig. 4.5: Modelarea curbelor de străpungere a ionilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} pe cele 4 compozite studiate după modelul Yoon-Nelson ($C_0Pb^{2+} = 41,4$ mg/L; $C_0Ni^{2+} = 12$ mg/L; $Q = 2$ mL/min; $h = 4$ cm; $pH=8$ cm; $T \sim 21$ °C)

Dacă un sorbent are τ mai mare la aceeași concentrație inițială și același debit, înseamnă că oferă un timp mai lung de reținere înainte de străpungere. Dacă un alt sorbent prezintă k_{YN} mare, înseamnă că procesul de saturație este rapid; poate fi avantajos la debit redus, dar va duce la atingerea mai rapidă a punctului de străpungere la debit mare (Omitola și colab., 2022).

Tabel 4.5: Parametrii modelului Yoon-Nelson și a coeficienților de corelare pentru sorbția ionilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} în regim dinamic

Sorbent	Cation	k_{YN} 1/min	τ , min	χ^2	R^2
SA/(PEI-PAA) _{r=0,1}	Pb^{2+}	$2,665 \cdot 10^{-2}$	212,335	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,990
	Ni^{2+}	$4,387 \cdot 10^{-2}$	79,83	$1,31 \cdot 10^{-2}$	0,820
SA/(PEI-PMAA) _{r=0,1}	Pb^{2+}	$5,030 \cdot 10^{-2}$	378,238	$4,96 \cdot 10^{-4}$	0,995
	Ni^{2+}	$1,099 \cdot 10^{-2}$	109,256	$4,22 \cdot 10^{-3}$	0,913
SA/(PEI-PAA) _{r=1,0}	Pb^{2+}	$3,161 \cdot 10^{-2}$	242,515	$4,15 \cdot 10^{-3}$	0,973
	Ni^{2+}	$1,081 \cdot 10^{-1}$	230,412	$5,69 \cdot 10^{-3}$	0,979
SA/(PEI-PMAA) _{r=1,0}	Pb^{2+}	$2,106 \cdot 10^{-2}$	275,170	$2,75 \cdot 10^{-3}$	0,980
	Ni^{2+}	$1,543 \cdot 10^{-2}$	111,622	$3,47 \cdot 10^{-3}$	0,954

Notații: k_{YN} (1/min) – constanta modelului Yoon-Nelson; τ (minute) – timpul la care concentrația ionilor metalici din efluent este 50% din concentrația inițială; χ^2 - factor statistic; R^2 - coeficient de ajustare.

Valorile relativ mari ale coeficientului R^2 și valorile scăzute ale factorului χ^2 au condus la concluzia că modelul Yoon-Nelson validează datele obținute experimental (Tabel 4.5). Coeficienții de corelare au variat de la 0,820 la 0,990 indicând o potrivire bună între datele experimentale, întocmai ca modelul Thomas.

Sorbenții care dețin un grad de reticulare slab au tendința să ofere capacități mai mari de reținere pentru ionii de Pb^{2+} , iar sorbenții puternic reticulați asigură o retenție mai bună a ionilor de Ni^{2+} .

4.2. Sorbția diclofenacului de sodiu în regim dinamic

4.2.1. Influența pH-ului de activare a compozitelor

Efectul activării asupra curbei de străpungere și, implicit al comportamentului sorbtiv a sorbentului $SA/(PEI/PAA)_{r=1,0}$, a fost investigat pe compozitele activate atât în mediul acid cât și în mediul bazic la o concentrație inițială de 31,8 mg/L de DCF-Na și o înălțime a stratului fix de 4 cm (0,7 g). Rezultatele experimentale sunt ilustrate în Figura 4.6 și indică o variație a eficienței procesului de sorbție în funcție de tipul de activare.

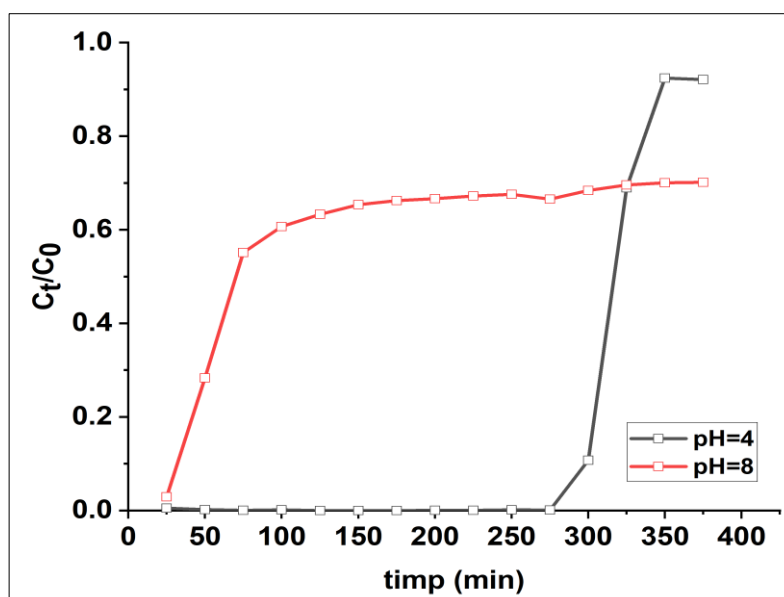


Fig. 4.6: Curba de străpungere pentru sorbția DCF-Na pe sorbentul $SA/(PEI/PAA)_{r=1,0}$ activat în mediu acid, respectiv bazic ($Q=2$ mL/min; $V = 750$ mL; $C_0 = 31,8$ mg/L; $T \sim 21$ °C; $h = 4$ cm)

Comparând cele două curbe, se vede clar că activarea compozitului în mediul acid influențează sorbția ulterioară a DCF-Na, aceasta fiind mai eficientă pe o perioadă lungă (pâna la 300 minute).

Se observă că pH-ul bazic de activare oferă un compozit cu o capacitate slabă încă de la început, care rămâne scăzută pe tot parcursul experimentului. Aceasta înseamnă că o parte considerabilă din diclofenac rămâne în soluție, iar adsorbția este relativ slabă.

Prin urmare, reținerea DCF-Na este mult mai eficientă pe compozitul activat în mediu acid.

4.2.2. Influența concentrației inițiale a diclofenacului de sodiu asupra curbei de străpungere

Efectul concentrației inițiale diclofenacului de sodiu (DCF-Na) asupra curbei de străpungere a fost studiat pe sorbentul SA/(PEI/PAA)_{r=1,0} menținând constante înălțimea stratului fix (4 cm), tipul de activare (acid) și debitul de 2 mL/min. Soluțiile utilizate au avut concentrațiile inițiale de 31,8 mg/L, 60 mg/L și respectiv 100 mg/L. Curbele de străpungere sunt prezentate în Figura 4.7, iar valorile parametrilor specifici se regăsesc în Tabelul 4.6.

Efectul concentrației inițiale a jucat un rol semnificativ în adsorbția dinamică a DCF-Na, rezultând o dependență a capacității de sorbție față de concentrația influentului.

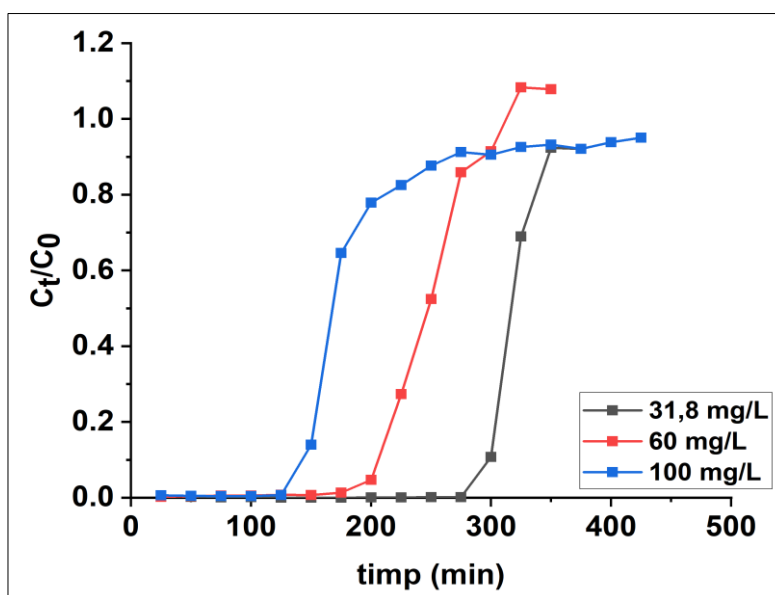


Fig. 4.7: Curba de străpungere pentru sorbția DCF-Na pe sorbentul SA/(PEI/PAA)_{r=1,0} la diferite concentrații inițiale ($Q = 2$ mL/min; $h = 4$ cm; $T \sim 21$ °C; $pH = 4$)

Pe măsură ce concentrația inițială de DCF-Na crește atât volumul, cât și timpul de străpungere care scade. Cu alte cuvinte pentru aceeași cantitate de sorbent este atribuită o cantitate mai mare de substanță organică, rezultând un volum mai mic de apă tratată înainte de saturarea coloanei. Acest fenomen este atribuit ocupării mai rapide a centrilor activi de pe compozitul SA/(PEI-PAA)_{r=1,0} de către moleculele substanței organice (**Fighir și colab., 2024**).

Tabel 4.6: Parametrii experimentali ai curbelor de străpungere pentru reținerea DCF-Na de SA/(PEI/PAA)_{r=1,0} la diferite concentrații

Sorbent	DCF-Na mg/L	V_b , mL	t_b , min	V_s , mL	t_s , min	q_{din} mg/g	ZTM
SA/(PEI/PAA) _{r=1,0}	31,8	559,70	279,84	694,89	347,44	26,52	0,78
	60	411,78	205,89	600,67	300,33	41,17	1,25
	100	284,93	142,46	532,68	266,34	44,41	1,86

Notații: V_b , mL – volum de străpungere; t_b , min – timp de străpungere; V_s , mL – volum de saturare; t_s , min – timp de saturare; q_{din} mg/g – capacitatea de adsorbție în regim dinamic; ZTM – zona de transfer de masă.

4.2.3. Evaluarea curbei de străpungere

Datorită faptului că, în urma experimentelor precedente s-a stabilit concentrația și tipul de activare favorabil pentru procesul de sorbție a diclofenacului de sodiu pe materialele compozite anorganic-polimerice, curbele de străpungere au fost construite la o concentrație inițială de 100 mg DCF-Na/L și compozit activat în mediu acid. Restul parametrilor de operare s-au păstrat constanti. Astfel, evoluția raportului C_t/C_0 (unde C_t este concentrația de DCF-Na în soluție la momentul t , iar C_0 este concentrația din soluția inițială) în timp (t) este reprezentată în Figura 4.8, iar parametrii experimentali sunt redați în Tabelul 4.7.

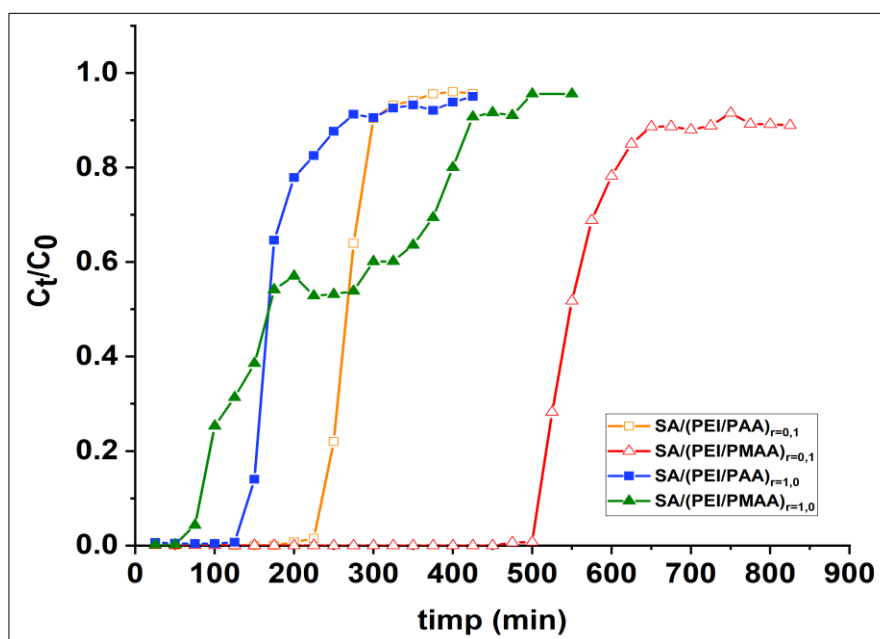


Fig. 4.8: Curbele de străpungere pentru sorbția DCF-Na pe sorbenții SA/(PEI/PAA) și SA/(PEI/PMAA) (C_0 DCF-Na= 100 mg/L; Q = 2 mL/min; h = 4 cm; T ~ 21 °C; pH = 4)

Trebuie menționat faptul că DCF-Na a fost trecut prin coloană după experimentele efectuate pentru reținerea cationilor de metale. În general, din datele din Tabelul 4.7, se poate observa că sorbția DCF-Na are timpi mari de străpungere, variind între 81 și 508 minute. În consecință, capacitățile de sorbție sunt foarte mari. În plus, pentru sorbentul SA/(PEI/PMAA)_{r=0,1}, a fost necesar un volum mai mare de soluție pentru străpungere, care a avut loc la un volum de 1016,81 mL și un timp de 508 minute. Acest fenomen poate fi atribuit structurii PMAA, care este mai hidrofobă în comparație cu PAA, datorită prezenței grupării metil în fiecare unitate structurală a lanțului polimeric PMAA. De asemenea, caracterul hidrofob favorizează sorbția moleculelor amfifile de DCF-Na pe suprafața compozitului. Cantitatea totală reținută în partea organică a compozitului ar putea fi rezultatul sinergic între două tipuri de interacțiuni, electrostatice și hidrofobe, care pot fi stabilite în același timp (Fighir și colab., 2024).

Tabel 4.7: Parametrii experimentali ai curbelor de străpungere pentru reținerea DCF-Na pe cele 4 materiale compozite studiate

Sorbent	V_b (mL)	t_b (min)	V_s (mL)	t_s (min)	q_{din} (mg/g)	ZTM (cm)
SA/(PEI-PAA) $_{r=0,1}$	470,73	235,36	597,61	298,80	88,319	0,74
SA/(PEI-PMAA) $_{r=0,1}$	1016,81	508,41	1471,40	735,70	230,90	0,93
SA/(PEI-PAA) $_{r=1,0}$	284,94	142,47	532,69	266,34	44,41	1,86
SA/(PEI-PMAA) $_{r=1,0}$	163,47	81,74	843,25	421,63	72,09	3,22

Notații: V_b , mL – volum de străpungere; t_b , min – timp de străpungere; V_s , mL – volum de saturare; t_s , min – timp de saturare; q_{din} mg/g – capacitatea de sorbție în regim dinamic; ZTM – zona de transfer de masă.

În ansamblu, se remarcă faptul că prezența unui grad de reticulare puternic ($r=1,0$) conferă sorbentului o capacitate superioară de a reține DCF-Na pe durate mai lungi de timp. Totodată, PMAA pare să ofere un avantaj suplimentar față de PAA, atunci când este folosit în aceeași proporție cu PEI, ducând la cea mai bună performanță de sorbție.

4.2.4. Modelarea matematică a curbei de străpungere

Pentru corelarea cu datele experimentale obținute pentru sorbția diclofenacului de sodiu s-au utilizat modelele cinetice Thomas și Yoon-Nelson, ilustrate în Figura 4.9. Parametrii cinetici specifici: k_{Th} și q_{max} ai modelului Thomas și k_{YN} și τ ai modelului Yoon-Nelson sunt prezentați în Tabelele 4.8 și 4.9, împreună cu valorile coeficienților de corelare (R^2 și χ^2). Constantele formelor neliniare au fost obținute folosind Origin 2019b software (OriginLab Inc., Northampton, MA, SUA, 2019).

Inițial, cele două modele cinetice au fost aplicate și corelate la datele experimentale obținute pentru sorbentul SA/(PEI/PAA) $_{r=1,0}$ care a fost testat la concentrații inițiale multiple. În acest scop, parametrii specifici ai fiecărui model au fost obținuți prin fitarea datelor neliniare la cele două seturi de date experimentale atribuite concentrațiilor $C_0=60$ și 100 mg/L. Ulterior datele obținute din această fitare vor fi utilizate pentru a simula datele necesare atribuite celei de a treia concentrații (31,8 mg/L). Valorile obținute au fost comparate cu datele experimentale prin analiza coeficienților χ^2 și R^2 .

Regresia neliniară a celor 2 modele cinetice a permis o aproximare bună a datelor experimentale atribuite concentrațiilor inițiale de 60 și 100 mg/L. Astfel, s-au generat valori ale parametrilor specifici fiecărui model și utilizați pentru generarea valorilor raportului C_t/C_0 atribuit concentrației inițiale de 31,8 mg/L (Tabelul 4.8 și 4.9).

Tabel 4.8: Parametrii specifici modelului Thomas și a coeficienților de corelare pentru sorbția DCF-Na în regim dinamic

Sorbent	C ₀ DCF-Na (mg/L)	Modelul Thomas			
		k _{TH} (L/mg·min)	q _{max} (mg/g)	χ ²	R ²
SA/(PEI/PAA) _{r=0,1}	100	7,134*10 ⁻⁴	76,487	8,24*10 ⁻⁴	0,996
SA/(PEI/PMAA) _{r=0,1}	100	3,228*10 ⁻⁴	159,203	3,58*10 ⁻³	0,978
SA/(PEI/PAA) _{r=1,0}	31,8	3,410*10 ⁻³	29,088	9,23*10 ⁻⁴	0,994
	60	9,384*10 ⁻⁴	42,169	1,74*10 ⁻³	0,991
	100	5,244*10 ⁻⁴	49,599	6,02*10 ⁻³	0,967
SA/(PEI/PMAA) _{r=1,0}	100	9,015*10 ⁻⁵	67,289	9,04*10 ⁻³	0,898

Notații: k_{TH} (L/(min·mg)) – constanta modelului Thomas; q_{max} (mg/g) – capacitatea maximă de sorbție în coloană; χ² – factor statistic; R² – coeficient de ajustare.

Analiza datelor arată că valorile capacităților de adsorbție sunt aproximative cu cele derivate din analiza curbelor de străpungere. Mai mult, valorile coeficienților R² au variat de la 0,898 la 0,996, indicând o concordanță puternică între datele experimentale și modelul Thomas. Se observă că variația concentrației inițiale de DCF-Na conduce la o scădere a valorilor constantelor Thomas (k_{TH}) și la o creștere a valorilor capacității de sorbție (q_{max}).

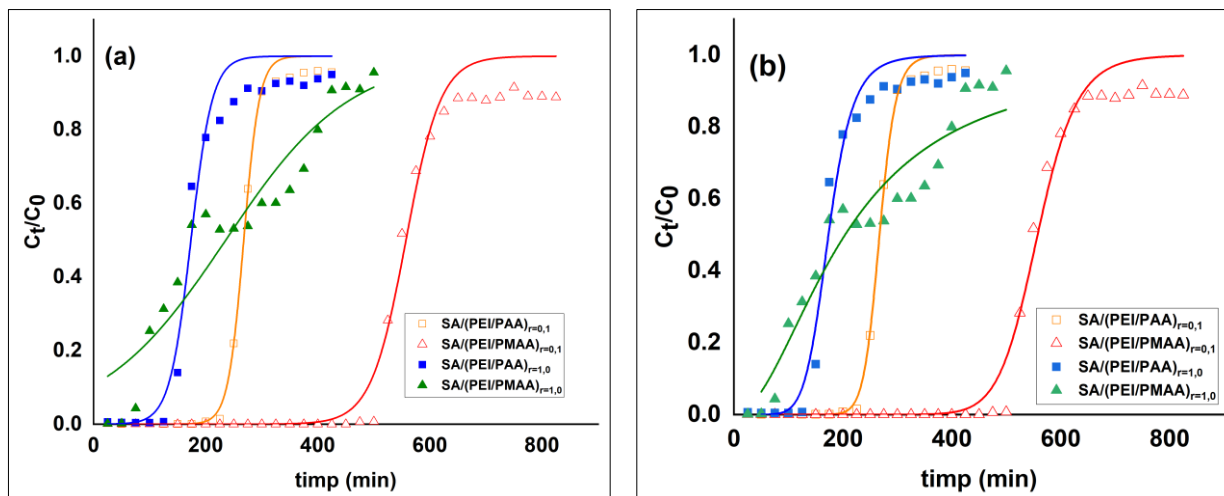


Fig. 4.9: Modelarea curbelor de străpungere a DCF-Na pe cele 4 materiale compozite studiate după modelul (a) Thomas și (b) Yoon-Nelson (C₀DCF-Na= 100 mg/L; Q = 2mL/min; h = 4 cm; pH=4; T ~ 21 °C)

În cazul sorbentului pe bază de PAA, cu un grad de reticulare slab prezintă un compromis între cinetică și capacitatea de sorbție; medicamentul adsorbându-se rapid, însă se saturează la o valoare mai mică. În același timp, sorbentul pe bază de PMAA (r=0,1) are o cinetică mai lentă dar poate reține o cantitate aproape dublă de diclofenac, ceea ce poate fi avantajos în aplicații unde se dorește o capacitate maximă de reținere.

De asemenea, și modelul Yoon-Nelson oferă prin valorile mari ale coeficientului R^2 și valorile scăzute ale factorului χ^2 o corelare bună a datelor experimentale.

Tabel 4.9: Parametrii specifici modelului Yoon-Nelson și a coeficienților de corelare pentru sorbția DCF-Na în regim dinamic

Sorbent	C_0 DCF-Na (mg/L)	Modelul Yoon-Nelson			
		k_{YN} (1/min)	τ (min)	χ^2	R^2
SA/(PEI/PAA) _{r=0,1}	100	$7,135 \cdot 10^{-2}$	267,703	$8,24 \cdot 10^{-4}$	0,996
SA/(PEI/PMAA) _{r=0,1}	100	$3,229 \cdot 10^{-2}$	557,204	$3,58 \cdot 10^{-3}$	0,978
SA/(PEI/PAA) _{r=1,0}	31,8	$1,083 \cdot 10^{-1}$	318,23	$9,75 \cdot 10^{-4}$	0,994
	60	$5,623 \cdot 10^{-2}$	245,98	$1,74 \cdot 10^{-3}$	0,99
	100	$5,245 \cdot 10^{-2}$	173,597	$6,02 \cdot 10^{-3}$	0,967
SA/(PEI/PMAA) _{r=1,0}	100	$9,020 \cdot 10^{-3}$	235,515	$9,04 \cdot 10^{-3}$	0,898

Notații: k_{YN} (1/min) – constanta modelului Yoon-Nelson; τ (minute) – timpul la care concentrația ionilor metalici din efluent este 50% din concentrația inițială; χ^2 - factor statistic; R^2 - coeficient de regresie.

Analiza valorilor obținute pentru cele trei concentrații diferite de soluții de DCF-Na, arată faptul că odată cu creșterea concentrației inițiale, valorile k_{YN} și valorile timpului necesar pentru o străpungere de 50% (τ) scad. Această observație este în acord cu datele existente din literatură (Fadzail și colab., 2022). Scăderea valorii τ poate fi atribuită saturației rapide a centrilor activi ai sorbentului la concentrații ridicate, conducând la o cinetică rapidă a procesului de sorbție (Omitola și colab., 2022).

Sorbenții SA/(PEI/PAA)_{r=0,1} și SA/(PEI/PAA)_{r=1,0} (la $C_0 = 31,8$ mg/L), indică o adsorbție rapidă, însă printr-un timp mai scurt. În schimb, o valoare a constantei k_{YN} mai mică, asociat cu o valoare a lui τ mai mare ca în cazul sorbentului SA/(PEI/PMAA)_{r=0,1}, sugerează că diclofenacul se reține pentru o perioadă mai lungă, ceea ce poate fi avantajos în aplicații unde se dorește o durată extinsă de operare înainte de saturație.

4.3. Desorbția și regenerarea materialelor compozitelor anorganic-polimerice în coloană

Coloana a fost tratată consecutiv cu o soluție de HNO_3 (1 M) și NaOH (1 M) la un debit constant de 2 mL/min pentru a facilita îndepărtarea cationilor de Pb^{2+} și Ni^{2+} sorbiți, respectiv pentru îndepărtarea DCF-Na. Materialul compozit a fost ulterior spălat cu apă ultrapură și pregătit pentru următorul proces de sorbție, dar nu înainte de a fi activat. Acest ciclu de sorbție – desorbție a fost efectuat pentru fiecare soluție de Pb^{2+} (41,4 mg/L), Ni^{2+} (12 mg/L) și DCF-Na (31,8; 60; 100 mg/L) pe fiecare sorbent, în această ordine.

Eficiența procesului de desorbție ($Y, \%$) a cationilor și a DCF-Na reținuți de cele 4 materiale compozite anorganic-polimerice studiate este ilustrată în Figura 4.10, iar în

Tabelul 4.10 sunt prezentate datele experimentale ale procesului de desorbție care au condus la stabilirea eficienței.

Toți sorbenții au înregistrat cantități mici de DCF-Na și cationi de Ni^{2+} în eluat la finalizarea procesului de desorbție, comparativ cu cantitățile de plumb desorbite. Sorbentul $\text{SA}/(\text{PEI}/\text{PMAA})_{r=1,0}$ a avut o eficiență neglijabilă ($Y \text{ Ni}^{2+} < 1 \%$), sugerând existența unor interacțiuni chimice cu sorbentul și o adsorbție ireversibilă. Prin urmare acest compozit nu prezintă o regenerare acceptabilă după sorbția ionilor de Ni^{2+} , în schimb pentru desorbția plumbului și a diclofenacului este mai eficient (46,37 % Pb^{2+} și 12,95 % DCF-Na).

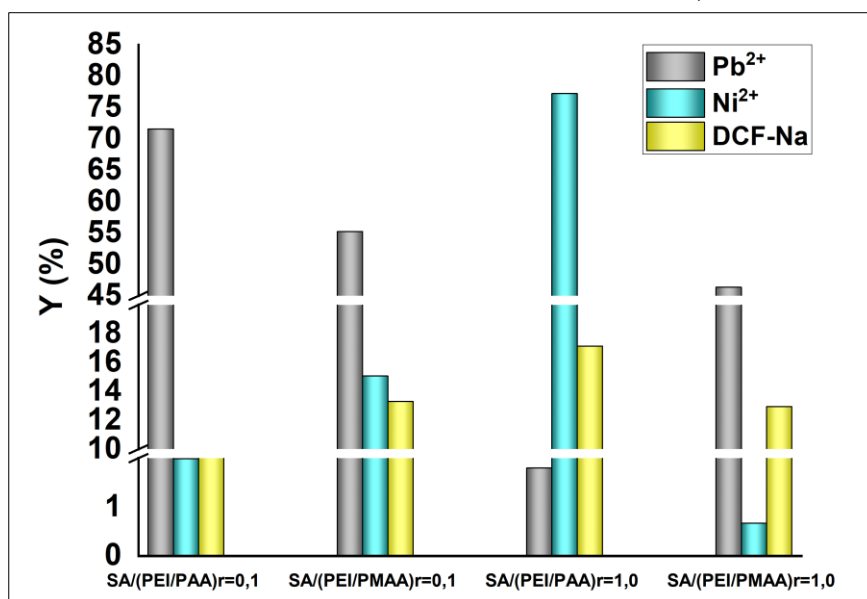


Fig. 4.10: Eficiența procesului de desorbție în coloană a ionilor metalelor grele și a DCF-Na de către cele 4 materiale compozite

Cel mai eficient sorbent pentru îndepărtarea ionilor de Ni^{2+} și a moleculelor de DCF-Na este $\text{SA}/(\text{PEI}/\text{PAA})_{r=1,0}$, deținând și cel mai ridicat grad de desorbție dintre toți sorbenții ($Y = 77,22 \%$). Pentru desorbția ionilor de Pb^{2+} cel mai eficient sorbent este $\text{SA}/(\text{PEI}/\text{PAA})_{r=0,1}$, cu o eficiență a desorbției de 71,59%.

4.4. Mecanismul de sorbție

Procesul de sorbție a speciilor poluante (DCF-Na sau Me^{2+}) pe aceste materiale compozite anorganic-polimerice este, în principal condus de interacțiuni electrostatice, interacțiuni hidrofobe ale legăturilor de H în cazul moleculelor organice (DCF-Na) și legături coordinative și schimb ionic în cazul ionilor metalelor grele (Me^{2+}), după cum se poate observa din Figura 4.11.

Moleculele de DCF-Na ar putea interacționa prin schimb ionic cu ionii metalelor grele deja sorbiți pe compozite prin înlocuirea nitraților în sfera de coordonare a complexului metalic deja format. De asemenea, hidrofobia acționează ca o forță secundară pentru a reține DCF-Na în interiorul compozitelor. Acest fapt este demonstrat de cantitatea mai mare

de DCF-Na sorbită în cazul compozitelor pe bază de PMAA (comparativ cu cele care conțin PAA), întrucât PMAA este mai hidrofoab decât PAA datorită prezenței grupărilor metil ($-\text{CH}_3$) la fiecare unitate monomerică a lanțului polimeric (**Fighir și colab., 2024**).

Interacțiunile se păstrează și în cazul testelor efectuate în regim dinamic, neavând loc modificări notabile. Totuși, modul în care aceste mecanisme s-au manifestat este diferit, deoarece există factori cinetici și de transport specifici regimului dinamic, care nu se regăsesc sau sunt mult atenuați în cazul testelor în regim static (Patel și colab., 2022).

Prin urmare, timpul de contact limitat, variațiile locale de pH, rezistența la difuzie și distribuția neuniformă a fluxului în coloană pot schimba ponderea fiecărui mecanism sau eficiența globală a procesului de sorbție în cazul testelor în regim dinamic (Sazali și colab., 2020; John și colab., 2024).

4.5. Sorbția secvențială în coloană a ionilor metalici și a diclofenacului de sodiu

Cu scopul de a testa accesibilitatea și afinitatea centrilor activi ai compozitelor, cât mai aproape de condițiile reale din stațiile de epurare, acestea au fost testate în condiții dinamice, utilizând un amestec echimolar de ioni metalici ($\text{CoNi}^{2+} = \text{CoPb}^{2+} = 0,1 \text{ mM}$) administrat continuu și succesiv în coloana umplută cu sorbentul studiat (Figura 4.12). După saturarea coloanei cu ionii metalici, materialele au fost puse în contact cu o soluție de concentrație 148 mg DCF-Na/L (**Fighir și colab., 2024**). În Tabelul 4.10 sunt redate atât cantitatea individuală, cât și totală de specie poluantă reținută pe fiecare compozit în condiții dinamice (sorbție secvențială).

Experimentele de sorbție secvențială în coloană au arătat că ambii ioni ai metalelor grele (Me^{2+}) testați au fost imobilizați pe materialele compozite în condiții necompetitive (prima soluție apoasă cu un volum de $40\text{-}160 \text{ mL}$). În acest caz, capacitatea totală de sorbție este în strânsă legătură cu tipul de compozit și cu gradul de reticulare. Particulele de compozit slab reticulate au prezentat valori negative ale capacităților de sorbție pentru ionii metalici, fapt care se poate explica prin comportamentul competitiv al cationilor pentru același număr de centri activi (Fig. 4.12 – a,b) și pe de altă parte, existența unei concentrații mai mari a grupărilor amino în comparație cu grupările carboxil, deoarece în timpul etapei de reticulare lanțurile polianionice nereticulate sunt îndepărtate cu ușurință din compozitul cu grade scăzute de reticulare (**Fighir și colab., 2024**).

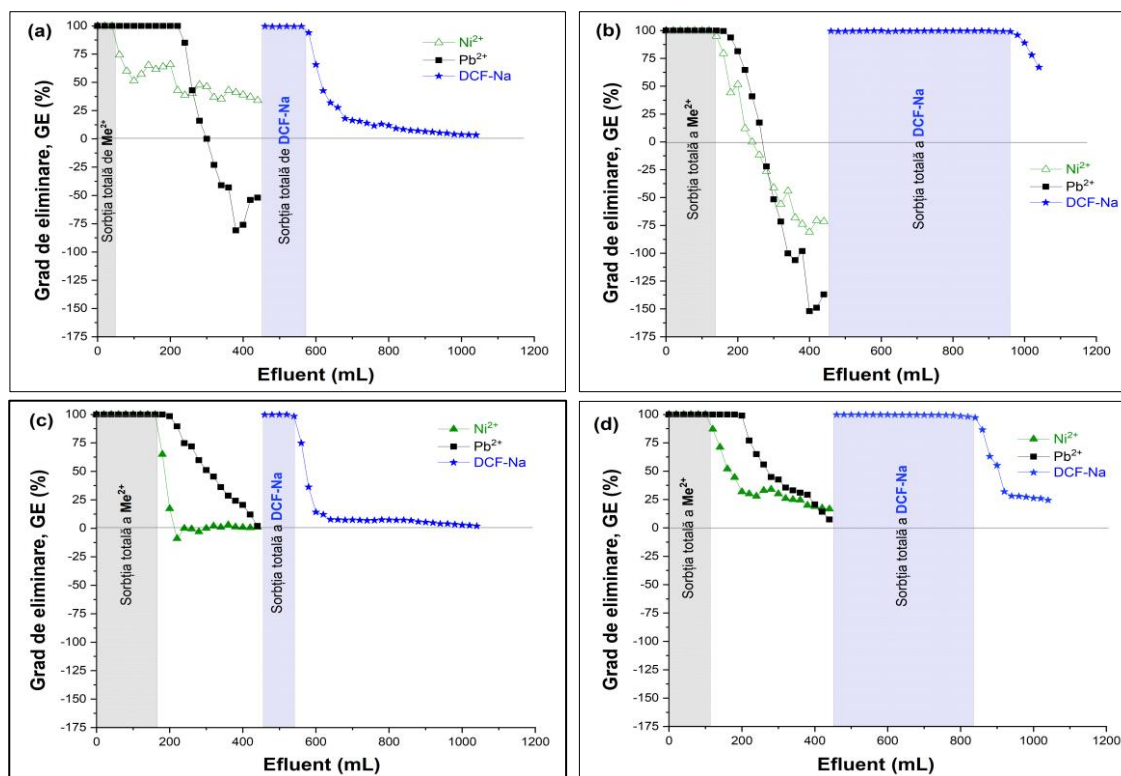


Fig. 4.12: Eficiența de sorbție a ionilor de metale grele și a DCF-Na pe SA/(PEI/PAA)_{r=0,1} (a), SA/(PEI/PMAA)_{r=0,1} (b), SA/(PEI/PAA)_{r=1,0} (c), SA/(PEI/PMAA)_{r=1,0} (d) din soluția echimolară ($C_0\text{Ni}^{2+} = C_0\text{Pb}^{2+} = 0,1 \text{ mM}$) și soluția monocomponentă ($C_0\text{DCF-Na} = 148 \text{ mg/L}$)

Din Figura 4.12 și Tabelul 4.10 se poate observa că ionii de Pb^{2+} au prezentat o cantitate sorbită mai mare (5,3–6,5 mg/g compozit) decât ionii de Ni^{2+} pentru toate tipurile de compozite, acest fapt fiind atribuit masei atomice mai mari a acestui element (207 g/mol) comparativ cu 59 g/mol. Pentru a testa în continuare capacitatea de sorbție a materialelor compozite față de celălalt tip de poluant (organic), coloana epuizată cu amestecul de echimolar de cationi metalici este alimentată cu o soluție apoasă de DCF-Na de 148 mg/L.

Tabelul 4.10: Cantitatea totală și individuală de poluant reținută pe fiecare sorbent studiat în condiții dinamice

Sorbent	$q_{\text{Ni}^{2+}}$ (mg/g)	$q_{\text{Pb}^{2+}}$ (mg/g)	$q_{\text{DCF-Na}}$ (mg/g)	q_{total} (mg/g)
SA/(PEI/PAA) _{r=0,1}	0,337	6,505	25,372	32,214
SA/(PEI/PMAA) _{r=0,1}	1,180	5,322	109,940	116,442
SA/(PEI/PAA) _{r=1,0}	1,348	5,914	21,142	28,404
SA/(PEI/PMAA) _{r=1,0}	0,842	5,914	84,57	91,326

Sorbția secvențială în coloană a fiecărui poluant anorganic (ionii de Ni^{2+} și Pb^{2+}) și organic (DCF-Na), a scos în evidență două aspecte importante:

- ✓ toți poluanții au fost reținuți total în interiorul învelișului de compozit în condiții necompetitive;
- ✓ nu există competiție între sorbția de metale grele și molecule organice pentru centrii activi în interiorul compozitelor, datorită mecanismelor diferite de sorbție (legături de

coordinative în cazul ionilor de metale grele și electrostatice/legături de H/legături hidrofobe în cazul moleculelor organice) (Fig 4.11).

CAPITOLUL 5. EVALUAREA CICLULUI DE VIAȚĂ A MATERIALELOR COMPOZITE ANORGANIC-POLIMERICE

Evaluarea ciclului de viață (ECV) este o metodologie complexă, care permite analiza impactului asupra mediului al unui produs, proces sau serviciu, începând cu extragerea și prelucrarea materiilor prime, continuând cu utilizarea și mentenanța acestuia, și finalizând cu eliminarea sau reciclarea sa. Cu alte cuvinte, ECV examinează întregul “ciclu de viață” al unui produs, pentru a identifica și cuantifica fluxurile de energie, consumul de materii prime și emisiile generate în mediu (ISO 14040:2006).

Metodologia ECV se conformează structurii stabilite de Organizația Internațională de Standardizare (ISO) conform standardelor SR EN ISO 14040:2006 și SR EN ISO 14044:2006, așa cum este prezentată în subcapitolul 2.5.

În cadrul acestui capitol, studiul ECV a fost aplicat pentru evaluarea a două direcții principale, fiecare având un rol esențial în analiza sustenabilității materialelor compozite anorganic-polimerice. Prima direcție vizează sinteza compozitelor, punând accent pe consumul de resurse și reactivi chimici necesari. A doua direcție este dedicată testării compozitelor în vederea eliminării poluanților prioritari și urgenței din apele uzate, evaluând performanța acestora în condiții reale de utilizare, precum și impactul asupra mediului. Această abordare integrată permite o caracterizare detaliată a întregului ciclu de viață al sorbentului, oferind o perspectivă completă asupra fezabilității și sustenabilității aplicării acestuia în procesele de epurare a apelor uzate.

5.1. Studiul ECV privind sinteza materialelor compozite anorganic-polimerice

5.1.1. Definirea scopului și a obiectivelor ECV

Scopul acestui studiu ECV a fost de evalua performanța de mediu a compozitelor anorganice-polimerice obținute prin tehnica coacervat (one-pot), testate în capitolele 3 și 4. În vederea îndeplinirii acestui scop, s-au stabilit următoarele obiective:

- Realizarea modelului ciclului de viață a materialelor compozite luând în considerare etapele de producție (obținere);
- Realizarea inventarului ciclului de viață considerând procesele componente ale fiecărei etape, și fluxurile de intrare și de ieșire asociate fiecăruia dintre ele;
- Identificarea și cuantificarea impacturilor de mediu asociate sintezei;

- Compararea impactului de mediu asociat metodei de obținere *one-pot* (*coacervat*) cu o altă tehnică de obținere strat-după-strat (layer by layer);
- Elaborarea, simularea și analiza scenariilor de tip „*Ce se întâmplă dacă*” pentru evaluarea diferitelor opțiuni de eco-proiectare (de exemplu, substituirea materialelor toxice și a substanțelor chimice).

- ***Limitele sistemului***

În acest studiu au fost incluse și modelate în inventarul ciclului de viață procesele aferente sintezei materialelor compozite anorganic-polimerce împreună cu fluxurile de materiale și energie, dar și fluxurile de ieșire, reprezentate prin produsul finit (microparticulele de compozit) și poluanți sub formă de apă uzată. În schimb, procesele de transport și eliminare nu au fost incluse în inventarul studiului ECV.

- ***Unitatea funcțională a studiului ECV***

Unitatea funcțională pentru acest studiu a fost definită ca fiind cantitatea sintetizată de material compozit, iar fluxul de referință asociat unității funcționale a fost ales la 1 g de compozit obținut prin tehnica *one-pot* pentru a obține informații cu privire la impactul de mediu generat în timpul sintezei.

5.1.2. Inventarul ciclului de viață (ICV)

ICV a fost elaborat având în vedere fișe de colectare a datelor înregistrate pe parcursul experimentelor de obținere ale materialelor compozite evaluate. Baza de date Ecoinvent 3.3 a fost utilizată ca sursă de date pentru modelarea impactului asupra mediului asociat fiecărei componentă a sistemului (materiale, energie, etc.) (www.ecoinvent.org).

5.1.3. Evaluarea impactului asupra mediului

Comparând datele celor 2 profiluri de mediu, se poate observa că ambele metode de obținere generează valori de impact similare în majoritatea categoriilor de impact, cu o oarecare diferență în categoriile de eutrofizare și utilizare a resurselor de apă, unde metoda de obținere *coacervat* a înregistrat valori mai puțin de jumătate din impacturile date de metoda *strat-după-strat*. Dacă ne referim la valorile absolute de impact, 1 g de compozit generează aproximativ 0,069 kg CO₂ eq în categoria schimbărilor climatice, 0,134 kg 1,4-DCB în categoria ecotoxicitate terestră și 9,1 – 11,2 L apă în categoria de utilizare a apei.

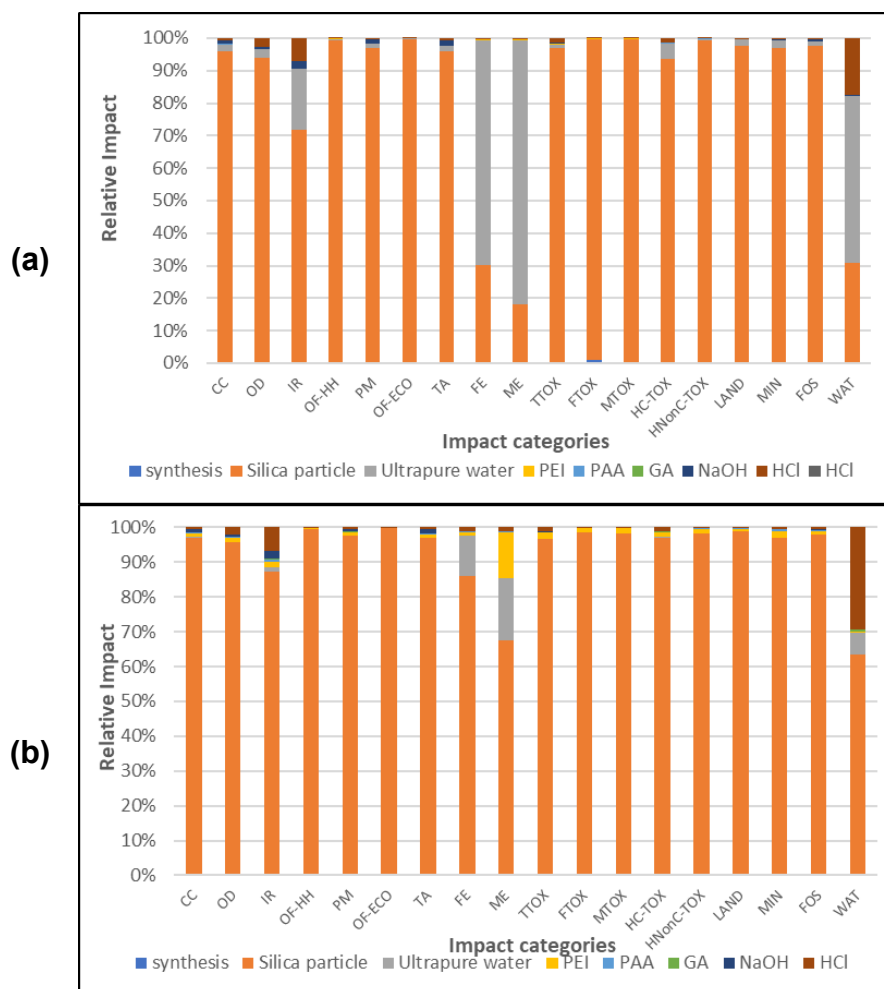


Fig. 5.1: Profilurile generale de mediu pentru obținerea 1 g de compozit prin sinteza *strat-după-strat* (a) și respectiv *coacervat* (b)

Din Fig. 5.1. se observă că cele 2 profiluri de impact sunt similare, cel mai important contribuitor fiind particulele suport de silice în majoritatea categoriilor. Acest lucru se datorează, procentului foarte mare a silicei (99%) din masa totală a particulelor compozite. Urmează consumul de apă ultrapură, care înregistrează un impact considerabil în categoriile de eutrofizare și consum de apă, în timp ce consumul de reactivi chimici generează impacturi în fiecare categorie.

Pentru a înțelege mai bine contribuția celorlalte fluxuri la impactul general, în Figura 5.2 este prezentată doar contribuția părții polimerice a compozitelor sintetizate.

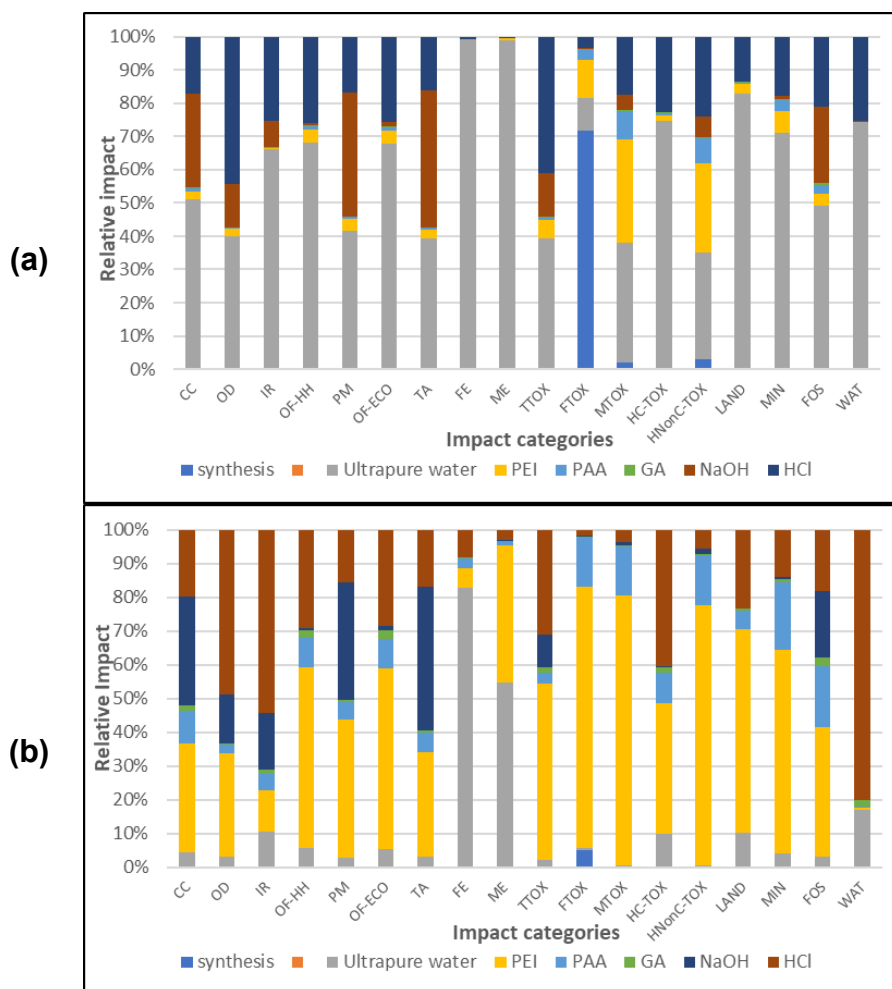


Fig. 5.2: Profiluri de mediu generate de partea polimerică pentru obținerea 1 g de material compozit prin sinteza *strat-după-strat* (a) și respectiv *coacervat* (b)

Analizând structurile profilelor de impact, se poate observa că pentru particulele de compozit obținute prin tehnica *strat-după-strat* (Figura 2a), cel mai important contribuitor este utilizarea apei ultrapure, care generează cel mai mare impact în toate categoriile, cu excepția ecotoxicității ecosistemelor acvatice (FTOX 9,8%). În cazul compozitelor obținute prin metoda coacervat (Figura 2b), PEI a generat între 5,3 % (WAT) și 79,8% (TE) pentru majoritatea categoriilor, făcându-l cel mai important contribuitor dintre substanțele chimice. Al doilea cel mai important contribuitor a fost acidul clorhidric care, la fel ca PEI, a generat impacturi mari în aproape toate categoriile. Acidul clorhidric a fost utilizat pentru ajustarea pH-ului și pentru extracția PEI și PAA nereacționat.

5.1.4. Eco-scenarii

Conform rezultatelor oferite de analiza profilelor de mediu, unde s-a observat că metoda *strat-după-strat* a fost exclusă din scenariile de îmbunătățire deoarece a prezentat o performanță de mediu mai slabă în comparație cu metoda *one-pot* (Tabelul 5.2). Prin

urmare, concentrându-ne pe metoda *one-pot*, a fost propuse 2 scenarii de substituire a consumului de reactivi chimici, și anume:

S1 – Înlocuirea policationului, de la poli(acidul acrilic) (PAA) la poli(acidul metacrilic) de sodiu (PMAA).

S2 – Modificarea concentrației agentului de reticulare (raportul CH₂ la NH₂ de la 1 la 0,1).

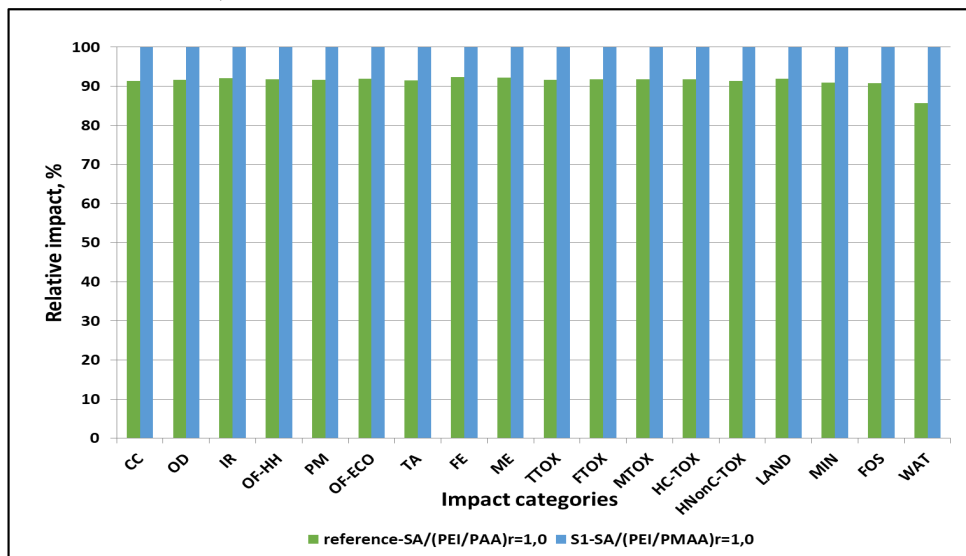


Fig. 5.3: Profilul de mediu conform cazului de referință și a scenariului S1

În cazul scenariului S1, a fost studiată înlocuirea PAA cu PMAA. Rezultatele prezentate în Figura 5.3 demonstrează că prin efectuarea acestei modificări, în unele categorii impacturile sunt apropiate, rezultatele sugerează că varianta cu PMAA ar putea avea un impact mai mare asupra resurselor de apă și în anumite categorii asociate toxicității. Cele mai semnificative diferențe sunt observate în categoria WAT (consum de apă), unde substituirea PAA cu PMAA conduce la o creștere a impactului. În categoriile HC-TOX (toxicitate pentru sănătatea umană), HNonC-TOX (toxicitate necarcinogenă) și LAND (ocuparea terenului), substituirea nu aduce beneficii evidente, impacturile fiind comparabile.

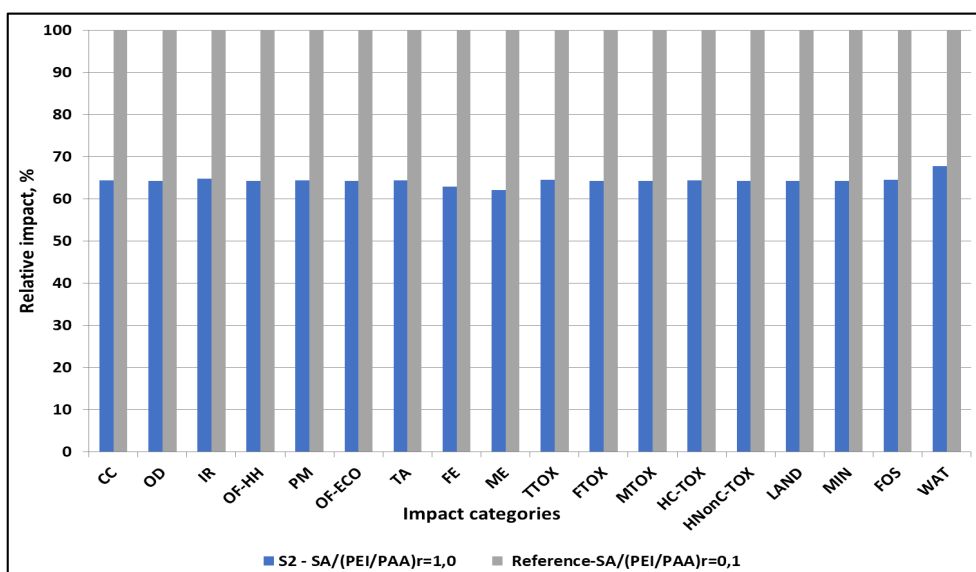


Fig. 5.4: Profilul de mediu conform cazului de referință și a scenariului S2

Scenariul S2 consideră reducerea concentrației agentului de reticulare (glutaraldehydă) de 10 ori. Astfel, s-a observat în Figura 5.4, prin utilizarea unui agent de reticulare mai concentrat, este posibilă reducerea impactului asupra mediului cu aproximativ 35% în toate categoriile. Reducerea impactului este consecventă în toate categoriile, ceea ce sugerează că optimizarea raportului de reticulare influențează global performanța tehnică materialului, fără a genera efecte negative disproporționate în anumite categorii.

Un raport de reticulare mai mare ar putea îmbunătăți stabilitatea și durabilitatea materialului, necesitând cantități mai mici de sorbent pentru aceeași performanță, ceea ce ar duce la reduceri ale consumului de materii prime și energie.

Scăderea impactului în categoria WAT (consumul de apă) sugerează o posibilă eficientizare a proceselor tehnologice implicate în utilizarea acestui material.

5.2. Studiul ECV privind testarea materialelor compozite anorganic-polimerice

5.2.1. Definirea scopului și a obiectivelor ECV

Scopul studiului ECV a fost acela de a evalua performanța de mediu a compozitelor anorganice-polimerice în etapa de utilizare, și anume la testarea în regim dinamic pentru reținerea unor poluanți (ioni de Pb^{2+} și diclofenac) din soluții apoase. În vederea îndeplinirii acestui obiectiv, s-au stabilit următoarele obiective specifice (**Ciobanu și colab., 2025b**):

- Realizarea modelului ciclului de viață a materialelor compozite luând în considerare etapele de testare în regim dinamic;
- Realizarea inventarului ciclului de viață considerând procesele aferente testării în regim dinamic a materialelor compozite anorganic-polimerice pentru îndepărtarea poluanților din soluții apoase;
- Identificarea și cuantificarea impacturilor de mediu asociate testării materialelor compozite în regim dinamic;
- Elaborarea, simularea și analiza scenariilor de tip „Ce se întâmplă dacă” pentru evaluarea diferitelor opțiuni de eco-proiectare

- **Limitele sistemului**

Evaluarea performanței de mediu a fost realizată luând în considerare sorbția secvențială a ionilor metalici de Pb^{2+} și a DCF-Na în condiții necompetitive. Procedura experimentală a inclus următoarele etape: condiționarea inițială a sorbentului, încărcarea cu specia poluantă (testul propriu-zis de adsorbție), spălarea cu apă ultrapură, desorbția poluantului.

- **Unitatea funcțională a studiului ECV**

În acest studiu a fost definită ca unitate funcțională cantitatea de poluant adsorbit, iar ca flux de referință a fost stabilit **1 mg de specie poluantă** (Pb^{2+} și DCF-Na) **reținută** de fiecare compozit în parte.

5.2.2. Inventarul ciclului de viață

Datele inventarului ciclului de viață (ICV) au fost obținute în urma proceselor de testare în coloană efectuate la scară de laborator. Datele ICV au inclus date primare generate în procedura de testare în regim dinamic (sorbția secvențială a Pb^{2+} și DCF-Na, urmată de regenerarea sorbentului).

5.2.3. Evaluarea impactului ciclului de viață

Considerând modelarea inventarului și unitatea funcțională definită, s-a generat profilul general de mediu pentru eliminarea 1 mg ioni Pb^{2+} din soluția apoasă. În Figura 5.5 se poate vizualiza structura profilului de mediu.

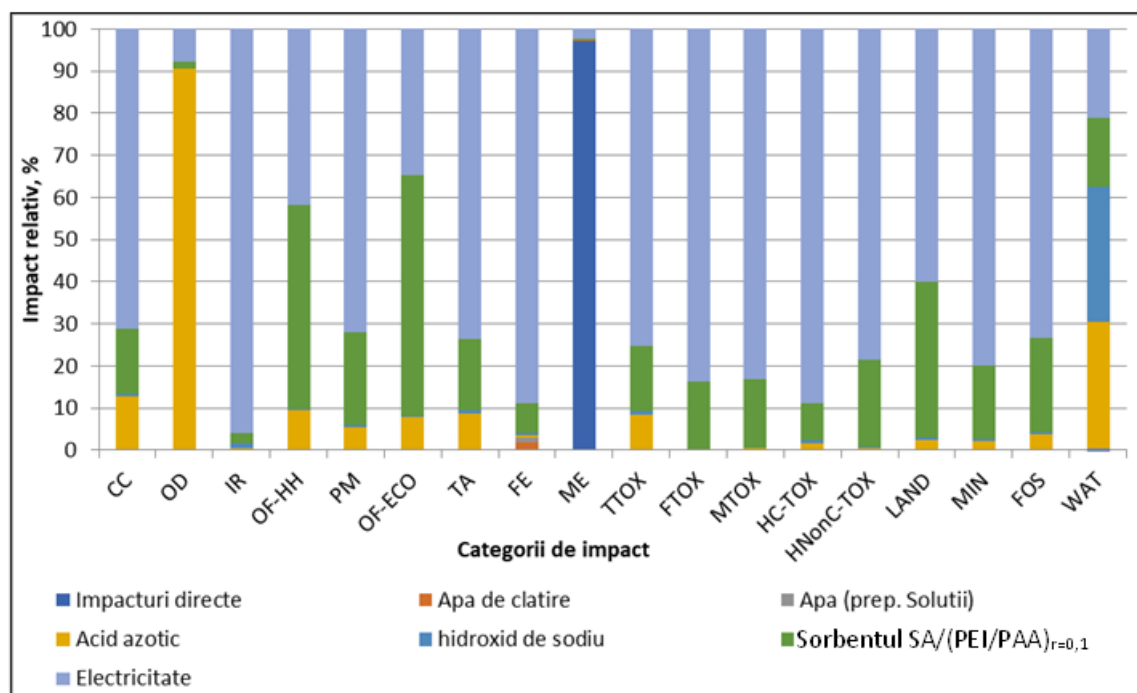


Fig. 5.5: Profilul de mediu obținut pentru eliminarea a 1 mg ioni Pb^{2+} de sorbentul $\text{SA}/(\text{PEI}/\text{PAA})_{r=0,1}$

Consumul de energie electrică necesar funcționării pompei peristaltice reprezintă sursa dominantă de impact, în majoritatea categoriilor de impact, cu o pondere cuprinsă între 3 și 96 % din impactul total din fiecare categorie de impact. O contribuție notabilă o aduce sorbentul $\text{SA}/(\text{PEI}/\text{PAA})_{r=0,1}$, care aduce impacturi considerabile în categoriile de formare a ozonului (HH și ECO, cu 48 și respectiv 57%) și ocuparea terenului cu 37 %. De asemenea, acidul azotic utilizat pentru regenerarea sorbentului între ciclurile de adsorbție – desorbție contribuie în mod semnificativ în categoria epuizarea stratului de ozon (91%) și

respectiv consumul de apă (WAT, 30%). Hidroxidul de sodiu și apa utilizată în pregătirea soluțiilor sau pentru clătire au contribuții relativ constante, dar nu dominante, fiind totuși importante în categoriile de impact asociate consumului

5.2.4. Eco-scenarii

În această etapă, scenariile de proiectare ecologică pentru îmbunătățirea performanțelor de mediu se concentrează asupra condițiilor de operare în care au loc procesele de adsorbție–desorbție, întrucât optimizarea materialului a fost deja abordată în prima parte a capitolului.

Analiza realizată până în prezent relevă faptul că principalul contribuitor la impactul de mediu în majoritatea categoriilor este consumul de electricitate, motiv pentru care se impune adoptarea unor măsuri de eco-proiectare specifice. Totodată, scenariul de referință ilustrat în Figura 5.4 nu prevede nicio etapă de epurare a apelor uzate rezultate din spălarea sorbentului și din desorbția speciilor poluante. În consecință, au fost definite următoarele scenarii ecologice, menite să conducă la optimizarea procesului **(Ciobanu și colab., 2025b)**:

- S1** – Optimizarea consumului de energie electrică prin realizarea simultană a mai multor etape de adsorbție–desorbție;
- S2** – Înlocuirea energiei electrice din rețeaua națională cu energie electrică produsă local, prin intermediul unui sistem de panouri fotovoltaice;
- S3** – Epurarea apelor uzate rezultate, cu îndepărtarea convențională a poluanților generați.

În Figura 5.6 sunt exemplificate rezultatele implementării scenariilor de îmbunătățire pentru compozitul M6 care a prezentat cele mai ridicate impacturi de mediu. Se remarcă faptul că optimizarea consumului de electricitate (S1) conduce la reduceri semnificative în majoritatea categoriilor de impact, în special în cele asociate utilizării energiei cu scăderi cuprinse între 26% și 72%. În continuare, înlocuirea sursei de energie cu panouri fotovoltaice (S2) aduce beneficii suplimentare, în special în categoriile schimbărilor climatice (CC), radiații ionizante (IR) și consumul de combustibili fosili (FOS), unde se observă reduceri de până la 23%. Cu toate acestea, apar creșteri în categoriile legate de toxicitate (între 11% și 17%), generate de procesele de fabricație și instalare a panourilor fotovoltaice. În ceea ce privește scenariul S3, epurarea adecvată a efluenților permite o diminuare aproape completă (circa 99%) a impactului asupra eutrofizării ecosistemului marin (ME), datorită eliminării poluanților prin epurarea apelor uzate provenite din procesele de clătire și desorbție.

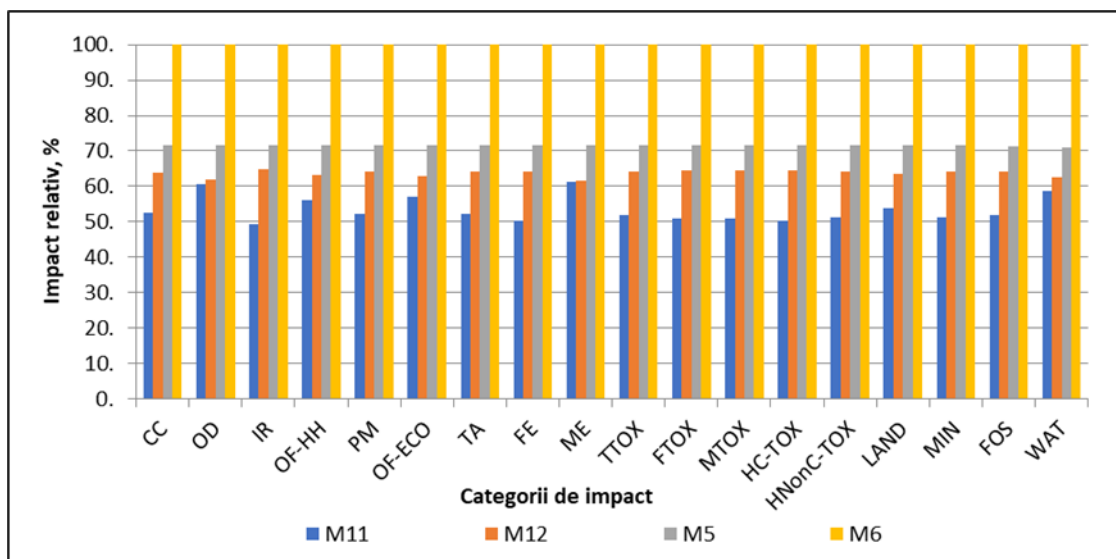


Fig. 5.6: Comparația între scenariile propuse de eco-proiectare (**Notații:** M5 – sorbentul SA/(PEI/PAA)_{r=0,1}; M6 – sorbentul SA/(PEI/PMAA)_{r=0,1}; M11 – sorbentul SA/(PEI/PAA)_{r=1,0}; M12 – sorbentul SA/(PEI/PMAA)_{r=1,0})

Prin urmare, combinația dintre eficientizarea consumului energetic (S1), înlocuirea mixului de energie convențională (S2) și epurarea corespunzătoare a efluenților (S3) reprezintă o strategie eficientă pentru optimizarea performanței de mediu, valorificând capacitatea superioară de sorbție a materialului M6 în condiții de impact ecologic redus.

CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat, cu titlul „***Epurarea avansată a apelor uzate prin procese de sorbție pe materiale compozite anorganic-polimerice***” a urmărit investigarea performanțelor unor sorbenți inovativi de tip compozit (suport anorganic de silice și înveliș de polielectroliti) cu scopul de a răspunde unor probleme actuale și esențiale din domeniul epurării apelor uzate.

În acest context, au fost selectați ca poluanți model ioni ai metalelor grele (Pb^{2+} și Ni^{2+}) și un compus organic din categoria medicamentelor uzuale (DCF-Na), urmărindu-se trei direcții de cercetare:

- ✓ Sorbția în regim static a poluanților model în sistem mono- și bi-component, precum și optimizarea procesului, stabilirea mecanismelor de sorbție și capacitatea de regenerare;
- ✓ Sorbția în regim dinamic a poluanților model în sistem mono- și bi-component, precum și optimizarea procesului, stabilirea mecanismelor de sorbție și capacitatea de regenerare;
- ✓ Evaluarea performanțelor de mediu privind sinteza și testarea acestor sorbenți de tip compozit prin aplicarea metodologiei ECV.

Testele statice de sorbție a ionilor de metale grele (Me^{2+}) au demonstrat cum cantitatea de Pb^{2+} și Ni^{2+} adsorbită este dependentă de conținutul organic al compozitului, ce depinde la rândul lui de gradul de reticulare. Materialele compozite anorganic-polimerice au atins capacități maxime de sorbție, între **5 și 10 mg/g compozit pentru Pb^{2+} și 1 până la 6 mg/g compozit pentru Ni^{2+}** . De asemenea, cantitățile de Me^{2+} imobilizat depind de tipul de polielectrolit anionic, compozitele cu PMAA având cantități mai mari de Me^{2+} sorbit/desorbit în comparație cu compozite pe bază de PAA.

Conform datelor cinetice și de echilibru, procesul de sorbție a fost descris cel mai bine de izoterma Freundlich și modelul cinetic de ordin pseudo-unu pentru majoritatea sorbenților de tip compozit. Modelul de ordin pseudo-unu reprezintă adsorbția prin difuzie, iar modelul Freundlich descrie procesele fizice de adsorbție care stau la baza mecanismului de adsorbție în acest studiu.

La baza mecanismului de sorbție a cationilor Me^{2+} pe materiale compozite anorganic-polimerice stau legăturile coordinative și schimbul de ioni.

Testele de sorbție a DCF-Na au demonstrat capacități maxime de sorbție situate în intervalul **25 – 27 mg DCF-Na/g compozit**. Asemănător testelor de sorbție a ionilor metalici, compozitele reticulate puternic și pe bază de PMAA au condus la cantități mai mari de DCF-Na sorbit/desorbit în comparație cu compozite pe bază de PAA sau slab reticulate ($r = 0,1$). Prin calcularea coeficientul de distribuție (K_d) a DCF-Na între faza lichidă și solidă a arătat un comportament complex, neliniar, specific suprafețelor eterogene și interacțiunilor multiple (electrostatice, hidrofobe, legături de hidrogen), cu saturație la concentrații mai mari și valori maxime a lui K_d la concentrații moderate. Sorbentul $\text{SA}/(\text{PEI}/\text{PMAA})_{r=1,0}$ a obținut cele mai mari valori ale lui K_d , ceea ce sugerează cea mai bună afinitate pentru diclofenac la o gamă largă de concentrații, sorbentul $\text{SA}/(\text{PEI}/\text{PAA})_{r=1,0}$ a prezentat cele mai mici valori, ceea ce indică o afinitate mai redusă.

Procesul de sorbție a urmat o cinetică de ordin pseudo-doi pentru toate cele patru tipuri de sorbenți. Datorită eterogenității suprafeței compozitului, comportamentul de adsorbție al DCF-Na a fost mai bine descris de izotermele Freundlich și Sips decât de modelul Langmuir, care presupune o suprafață uniformă și o adsorbție în monostrat.

Mecanismul de sorbție a DCF-Na a fost determinat de interacțiunile electrostatice, hidrofobe și legăturile de hidrogen, modulate de condițiile experimentale (pH, forță ionică, etc.) și de proprietățile particulare ale fiecărei componente din compozit. Testele de desorbție au relevat grade mari de eliminare a DCF-Na, de peste 80 – 90% la toate valorile concentrației inițiale.

În ceea ce privește sorbția în sistem bi-component a ionilor metalici, s-a observat că atunci când ionii metalici sunt în competiție directă, ionii de Pb^{2+} domină procesul de sorbție, iar ionii de Ni^{2+} se rețin în cantități mai mici, iar în lipsa competiției simultane rezultă capacități de sorbție mai mari.

Comportarea sorbenților în coloană cu strat fix a fost evaluată în funcție de variația unor parametri de operare, cum ar fi pH-ul de activare a sorbenților, înălțimea stratului fix și concentrația inițială în influent. Astfel, pH-ul bazic de activare a compozitelor a condus la o creștere a capacității de sorbție a ionilor de Pb^{2+} și, într-o mai mică măsură, a ionilor de Ni^{2+} . Curba de străpungere a Pb^{2+} la $pH = 8$ este mai lină, ceea ce indică o cinetică mai bună a procesului de retenție, în timp ce pentru Ni^{2+} , procesul de adsorbție este mai puțin favorabil.

De asemenea, cantitatea de sorbent utilizată a influențat capacitatea de sorbție. O creștere relativ mică, de 0,1 g, a demonstrat că ionii metalici (Ni^{2+}) se rețin la capacitate crescută și pentru un volum mai mare de soluție. Practic, o cantitate mai mare de sorbent oferă un strat mai înalt de sorbent și o disponibilitate mai mare a centrilor activi.

Modelele cinetice Thomas și Yoon-Nelson fitează datele experimentale atribuite procesului de sorbție a poluanților model. Toți sorbenții prezintă capacități mai mari și modele cu coeficienți de corelație superiori (valori pentru R^2 apropiate de 1 și χ^2 cât mai mici) pentru Pb^{2+} comparativ cu Ni^{2+} . Sorbentul $SA/(PEI/PMAA)_{r=0,1}$ a prezentat cea mai mare capacitate de sorbție pentru ionii de Pb^{2+} (44,74 mg/g), iar sorbentul $SA/(PEI/PMAA)_{r=1,0}$ a înregistrat cea mai bună reținere a ionilor de Ni^{2+} (7,90 mg/g).

Sorbția dinamică a DCF-Na a vizat examinarea efectului concentrației influentului și a pH-ului. Creșterea concentrației de DCF-Na crește capacitatea de sorbție de la 26 la 44 mg/g și lungimea zonei de transfer de masă de la 0,78 la 1,86 cm, în schimb, volumul și timpul de străpungere scad. Efectul pH-ului asupra sorbției de DCF-Na indică o reținere mai bună a DCF-Na în mediu acid, în special în domeniul acid ($pH = 4$), decât în mediu alcalin ($pH = 8$).

Studiile comparative au arătat eficiențe ale desorbției și posibilități de regenerare diferite pentru toți sorbenții studiați. Sorbentul $SA/(PEI/PAA)_{r=0,1}$ este cel mai performant pentru un ciclu eficient de sorbție-desorbție a ionilor de Pb^{2+} , dar sorbentul $SA/(PEI/PAA)_{r=1,0}$ are cea mai bună desorbție a ionilor Ni^{2+} și a moleculelor de DCF-Na, urmat de $SA/(PEI/PMAA)_{r=0,1}$.

Evaluarea curbelor de străpungere a evidențiat că sorbenții $SA/(PEI/PMAA)$ sunt mai eficienți decât sorbenții $SA/(PEI/PAA)$, oferă un timp mai lung de reținere și o capacitate mai mare de sorbție. Gradul de reticulare mai mare ($r = 1,0$) îmbunătățește capacitatea de sorbție, conducând la întârzierea punctului de străpungere, indiferent de specia poluantă.

Interacțiunile electrostatice și formarea legăturilor coordinative se păstrează și în cazul testelor efectuate în regim dinamic, neavând loc modificări notabile. Modul în care aceste mecanisme s-au manifestat este diferit, deoarece există factori cinetici și de transport specifici regimului dinamic, care nu se regăsesc sau sunt mult atenuați în cazul testelor în regim static.

Testele de sorbție secvențială în coloană a ionilor metalici și a DCF-Na au arătat că toți poluanții model au fost reținuți total în interiorul învelișului materialelor compozite în condiții necompetitive și că nu existat o competiție între sorbția de metale grele și a moleculelor organice pentru centrii activi în interiorul compozitelor, datorită mecanismelor diferite de sorbție.

Comparând rezultatele obținute în urma testelor de sorbție în regim dinamic cu cele în regim static s-a putut concluziona că se obțin performanțe mai ridicate prin sorbția în coloană față de sorbția statică. Prin urmare, sorbția DCF-Na a înregistrat capacități de reținere în intervalul 44,41 și 230,9 mg/g compozit în regim dinamic, comparativ cu valorile de reținere în regim static (25 – 27 mg DCF-Na/g compozit). Se remarcă și pentru procesul de sorbție a ionilor Pb^{2+} capacități de reținere mai mari în regim dinamic (22,33 – 41,44 mg/g compozit) comparativ cu cel static (5 – 10 mg Pb^{2+} /g compozit). Această diferență a performanței materialelor compozite de a reține ionii de Pb^{2+} și a DCF-Na se datorează fluxului continuu care menține constant gradientul de concentrație între soluția influentă și sorbentul studiat, fiind o particularitate a condițiilor de operare în regim dinamic.

Putem afirma că nu există un sorbent universal și eficient atât pentru ionii metalici cât și pentru diclofenac. Plumbul se desorbe mai bine din sorbenții pe bază de PAA cu grad de reticulare slab ($r=0,1$), în schimb nichelul și diclofenacul se desorb mai bine din sorbenții pe bază de PAA, dar cu grad de reticulare puternic ($r=1,0$). Alegerea sorbentului va trebui să depindă de tipul de poluant care se dorește a fi îndepărtat și de scopul procesului de sorbție (eficiență vs. regenerabilitate).

Din perspectiva sustenabilă a fost aplicată metodologia de ECV pentru a cuantifica impacturile de mediu asociate sintezei și testării acestor sorbenți de tip compozit. Rezultatul principal a fost faptul că materiale compozite anorganic-polimerice testate au fost obținute printr-o metodă de obținere mai prietenoasă cu mediul, datorită consumului mai mic de materii prime, atunci când a fost comparată cu o metoda de obținere clasică, cea strat-după-strat. Totuși, profilul de mediu general a demonstrat că impactul cel mai mare este realizat de către particulele suport de silice, acestea având ponderea cea mai mare din masa finală a sorbenților. Excluzând partea anorganică din evaluare, apa ultrapură a înregistrat costuri

ecologice considerabile, în special în categoriile de eutrofizare a ecosistemelor marine (ME) și acvatice (TE) (peste 99% din impactul total).

Analiza comparativă a performanței de mediu a sorbenților a demonstrat că sorbentul SA/(PEI/PMAA)_{r=0,1} a înregistrat cele mai ridicate valori ale impactului în aproape toate categoriile, iar sorbentul SA/(PEI/PAA)_{r=1,0} se remarcă cu cele mai scăzute contribuții.

În concluzie, sorbentul SA/(PEI/PMAA)_{r=0,1} se remarcă prin performanțe atât tehnice, cât și de mediu și poate fi utilizat în aplicații de epurare a apelor uzate încărcate cu metale grele și cu diclofenac.

Contribuții generale:

În această teză de doctorat, cercetarea prezentată are caracter inovativ atât prin materialele compozite anorganic-polimerice utilizate în studii privind sorbția în regim static și dinamic a unor poluanți din categoriile prioritare și emergente, cât și prin evaluarea impactului asupra mediului adus în urma sintezei și utilizării materialelor. În consecință, rezultatele obținute nu doar că validează eficiența materialelor compozite investigate în îndepărtarea poluanților prioritari și emergenți, ci subliniază și importanța evaluării ecologice, în concordanță cu principiile economiei circulare și dezvoltării durabile. Aspectele cele mai importante pot fi sumarizate astfel:

- Determinarea parametrilor optimi pentru procesele de sorbție în regim static pentru fiecare material compozit și specie poluantă;
- Optimizarea procesului prin modelare matematică;
- Determinarea mecanismelor de adsorbție în regim static;
- Studii de sorbție simultană și secvențială în sistem bi-component;
- Determinarea parametrilor optimi pentru procesele de sorbție în regim dinamic pentru fiecare material compozit și specie poluantă;
- Modelarea matematică a curbelor de străpungere pentru optimizarea procesului de sorbție;
- Analiza sorbției secvențiale în sistem bi-component și desorbția în coloană cu strat fix;
- Studiarea impactului adus mediului prin sinteza și testarea materialelor compozite în coloană cu strat fix;
- Propunerea de eco-scenarii care să minimizeze impactul.

Direcții viitoare de cercetare:

Având în vedere creșterea simultană a consumului de apă și a utilizării unor substanțe din categoria poluanților prioritari și emergenți, caracterizate printr-o rezistență ridicată la procesele convenționale de epurare, contaminarea resurselor de apă a devenit o

problemă de mediu stringentă, impunând identificarea unor soluții eficiente și sustenabile pentru reducerea acestui impact. În acest sens, următoarele direcții de cercetare pot fi investigate:

1) Studii privind optimizarea procesului de sorbție în coloană:

- Utilizarea tehnicilor de inteligență artificială pentru a optimiza parametrii operaționali ai coloanelor de sorbție;
- Investigarea unor metode eficiente și ecologice pentru regenerarea materialelor utilizate, reducând astfel impactul asupra mediului;
- Dezvoltarea unor strategii pentru reducerea pierderilor de presiune: Optimizarea configurației coloanelor pentru a minimiza consumul energetic în timpul procesului de tratare.
- Studierea termodinamicii procesului de sorbție.

2) Extinderea aplicabilității evaluării ciclului de viață (ECV)

- Compararea diferitelor tehnologii de epurare prin efectuarea unor analize comparative între procesele bazate pe sorbție și alte metode de epurare pentru a identifica soluțiile optime din punct de vedere al sustenabilității;
- Optimizarea consumului de resurse prin investigarea modalităților de reducere a amprente de carbon și a consumului de energie al procesului de obținere și utilizare a sorbenților.

3) Studii asupra impactului poluanților emergenți și soluții inovatoare pentru îndepărtarea acestora:

- Investigarea mecanismelor de sorbție pentru noi categorii de poluanți – extinderea studiilor asupra altor compuși farmaceutici și a microplasticilor;
- Explorarea unor metode combinate (ex. sorbție + proces avansat de oxidare) pentru creșterea eficienței epurării apelor uzate;
- Testarea în condiții reale prin implementarea la scară pilot sau industrială.

Aceste direcții viitoare de cercetare pot contribui semnificativ la dezvoltarea unor soluții mai eficiente și sustenabile pentru epurarea apelor uzate, asigurând totodată o minimizare a impactului asupra mediului.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Bârjoveanu G., Teodosiu C., Moroşanu I., **Ciobanu R.**, Bucătariu F., Mihai M., 2023, Life Cycle Assessment as Support Tool for Development of Novel Polyelectrolyte Materials Used for Wastewater Treatment. *Nanomaterials*, 13, 840. doi:org/10.3390/nano13050840
2. **Ciobanu R.**, Teodosiu C., Bucătariu F., Mihai M., 2025, Equilibrium studies for the removal of sodium diclofenac from aqueous solution using silica composite microparticles, 13th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM13, 17 – 20 Septembrie 2025 – Acceptat
3. **Ciobanu R.**, Bucătariu F., Mihai M., Teodosiu C., 2024, Silica-Based Composite Sorbents for Heavy Metal Ions Removal from Aqueous Solutions. *Polymers*, 16(21), 3048. doi:10.3390/polym16213048
4. Bârjoveanu G.*, **Ciobanu R.**, Plavan O., Bucătariu F., Mihai M., Teodosiu C., Fighir D.*, 2025, An LCA comparison of early-stage environmental assesement of organic-inorganic composites for environmental applications, 13th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM13, 17 – 20 Septembrie – Acceptat.
5. Fighir D., Paduraru C., **Ciobanu R.**, Bucătariu F., Plavan O., Gherghel A., Bârjoveanu G., Mihai M., Teodosiu C., 2024, Removal of Diclofenac and Heavy Metal Ions from Aqueous Media Using Composite Sorbents in Dynamic Conditions. *Nanomaterials* 14, 33. doi:10.3390/nano14010033
6. Gherghel A., Teodosiu C., De Gisi S., 2019, A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy, *Journal of Cleaner Production*, 228, 244 – 263. doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.240
7. Giwa A., Yusuf A., Balogun H.A., Sambudi N.S., Bilad M.R., Adeyemi I., Chakraborty S., Curcio S., 2021, Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review, *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 220 – 256. doi:10.1016/j.psep.2020.08.015
8. Hargreaves A.J., Constantino C., Dotro G., Cartmell E., Campo P., 2018, Fate and removal of metals in municipal wastewater treatment: a review, *Environmental Technology Reviews*, 7:1, 1 – 18. doi:10.1080/21622515.2017.1423398
9. Harripersadth C., Musonge P., 2022, The Dynamic Behaviour of a Binary Adsorbent in a Fixed Bed Column for the Removal of Pb²⁺ Ions from Contaminated Water Bodies, *Sustainability*, 14(13), 7662. doi:10.3390/su14137662

10. Heidarzadeh-Samani M., Behzad T., Mehrabani-Zeinabad A., 2021, Development of a continuous fixed-bed column to eliminate cadmium(II) ions by starch-g-poly(acrylic acid)/cellulose nanofiber bio-nanocomposite hydrogel, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 57902–57917. doi:10.1007/s11356-021-14567-1
11. ISO 14040; Environmental Management—Life Cycle Assessment—Part 1: Principles and Framework. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2006; p. 3.
12. ISO 14044; Environmental Management. Life Cycle Assessment. Requirements and Guidelines. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2006.
13. Jafarinejad S., 2020, A framework for the design of the future energy-efficient, cost-effective, reliable, resilient and sustainable full-scale wastewater treatments plants, *Current Opinion in Environmental Science & Health*. doi:10.1016/j.coesh.2020.01.001
14. Jangid P., Inbaraj M. P., 2021, Applications of nanomaterials in wastewater treatment, *Materials Today: Proceedings*, 43, 2877 – 2881. doi:10.1016/j.matpr.2021.01.126
15. Jawed A., Saxena V., Pandey L.M., 2020, Engineered Nanomaterials and Their Surface Functionalization for the Removal of Heavy Metals: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101009. doi:10.1016/j.jwpe.2019.101009
16. Katsou E., Malamis S., Loizidou M., 2011, Performance of a membrane bioreactor used for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals. *Bioresource Technology*, 102(6), 4325–4332. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.118
17. Lagergren S.Y., 1898, 'Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe', *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar*, 24,1 – 39.
18. Langmuir I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* 38, 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002
19. Moroşanu I., Păduraru C., Bucătariu, F., Fighir, D., Mihai, M., Teodosiu, C., 2022, Shaping Polyelectrolyte Composites for Heavy Metals Adsorption from Wastewater: Experimental Assessment and Equilibrium Studies. *Journal of Environmental Management* 321, 115999. doi:10.1016/j.jenvman.2022.115999
20. Omitola O.B., Abonyi M.N., Akpomie K.G. Dawodu F.A., 2022, Adams-Bohart, Yoon-Nelson, and Thomas modeling of the fix-bed continuous column adsorption of amoxicillin onto silver nanoparticle-maize leaf composite, *Applied Water Science* 12, 94. doi:10.1007/s13201-022-01624-4

21. Patel H., 2022, Comparison of batch and fixed bed column adsorption: A critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 10409–10426. doi:10.1007/s13762-021-03492-y
22. Pesqueira J. F. J. R., Pereira M. F. R., Silva A. M. T., 2020, Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review, *Journal of Cleaner Production*, 261, 121078. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121078
23. Qu J., Tian X., Jiang Z., Cao B., Akindolie M.S., Hu Q., Feng C., Feng Y., Meng X., Zhang Y., 2020, Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) onto microwave-functionalized cellulose: Kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanisms and application for electroplating wastewater purification. *Journal of Hazardous Materials*, 387, 121718. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121718
24. Raheem A., Sikarwar V. S., He J., Dastyar W., Dionysiou D. D., Wang W., Zhao M., 2018, Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: A review, *Chemical Engineering Journal*, 337, 616 – 641. doi:10.1016/j.cej.2017.12.149
25. Rajahmundry G.K., Garlapati C., Kumar P.S., Alwi R.S., Vo D.V.N., 2021, Statistical Analysis of Adsorption Isotherm Models and Its Appropriate Selection, *Chemosphere*, 276, 130176. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130176
26. Teodosiu C., Gîlcă A. F., Bârjoveanu G., Fiore S., 2018, Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment, *Journal of Cleaner Production*, 197, 1210 – 1221. doi:10.1016/j.jclepro.2018.06.247
27. Thomas, H.G. Chromatography: A Problem in Kinetics. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1948, 49, 161–182. doi:10.1111/j.1749-6632.1948.tb35248.x.
28. Tóth J., 2002. *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*. Marcel Dekker.
29. Wang J., Guo X., 2020a, Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122156
30. Wang J., Guo, X., 2020b Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere*, 258, 127279, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127279.

PREZENTAREA ACTIVITĂȚII ȘTIINȚIFICE

Articole publicate în jurnale de specialitate internaționale cotate ISI Web of Science

1. Mustereț C.P., Moroșanu I., **Ciobanu R.**, Plavan O., Gherghel A., Al Refai M., Roman I., Teodosiu C.*, 2021, Assessment of coagulation flocculation process efficiency for the natural organic matter removal in drinking water treatment, *Water*, 13(21), 3073, DOI: 10.3390/w13213073 (Q2, FI = 3,0)
2. Bucătariu F., Teodosiu C*, Moroșanu I., Fighir D., **Ciobanu R.**, Petrila L-M, Mihai M.*, 2021, An overview on composite sorbents based on polyelectrolytes used in advanced wastewater treatment, *Polymers*, 13, 3963. DOI: 10.3390/polym13223963 (Q1, FI = 4,9)
3. **Ciobanu R.**, Teodosiu C.*, Almeida C.M.V.B, Agostinho F., Giannetti B.F.*, 2022. Sustainability Analysis of a Municipal Wastewater Treatment Plant through Emergy Evaluation, *Sustainability*, 14(11), 6461, DOI: 10.3390/su14116461 (Q2, FI = 3,3)
4. Bârjoveanu G., Teodosiu C., Moroșanu I., **Ciobanu R.**, Bucătariu F., Mihai M., 2023, Life Cycle Assessment as Support Tool for Development of Novel Polyelectrolyte Materials Used for Wastewater Treatment, *Nanomaterials*, 13, 840, DOI: 10.3390/nano13050840 (Q1, FI = 4,3)
5. Fighir D., Paduraru C., **Ciobanu R.**, Bucătariu F., Plavan O., Gherghel A., Bârjoveanu G., Mihai M.*, Teodosiu C.*, 2024, Removal of Diclofenac and Heavy Metal Ions from Aqueous Media Using Composite Sorbents in Dynamic Conditions, *Nanomaterials*, 14, 33. DOI: 10.3390/nano14010033 (Q1, FI = 4,3)
6. **Ciobanu R.**, Bucătariu F., Mihai M.*, Teodosiu C.*, 2024, Silica-Based Composite Sorbents for Heavy Metal Ions Removal from Aqueous Solutions, *Polymers*, 16(21), 3048. DOI: 10.3390/polym16213048 (Q1, FI = 4,9)

***Factor de Impact Cumulat (FIC) = 26,3**

****Factorul de impact (FI) este conform Journal Citation Reports 2024 (Clarivate), revistele fiind indexate în Web of Science Core Collection.**

Articole publicate în jurnale de specialitate naționale indexate BDI

1. **Ciobanu R.**, Mihai M., Teodosiu C., 2022, An Overview Of Natural Organic Matter Removal By Coagulation In Drinking Water Treatment, *Buletinul Institutului Politehnic din Iași*, 68 (72), 4, Secția Chimie și Inginerie Chimică. DOI: 10.5281/zenodo.7539887

Participări la conferințe naționale și internaționale

1. 4th International Conference of the Doctoral School “Gheorghe Asachi” Technical University of Iași, Efficiency of coagulation-flocculation for natural organic matter

- removal in drinking water treatment – Autori: **Ramona Ciobanu**, Andreea Gherghel, Corina-Petronela Mustereț, Oana Plavan, Irina Moroșanu, Carmen Teodosiu, 19 – 21 Mai, 2021.
2. 11th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM11, Sustainable use of composite sorbents to remove emerging and priority pollutants in advanced wastewater treatment processes – Autori: Carmen Teodosiu, Florin Bucătariu, Daniela Fighir, Irina Moroșanu, **Ramona Ciobanu**, Carmen Păduraru, Marcela Mihai, 8 – 10 Septembrie 2021.
 3. 11th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM11, Coagulation-flocculation efficiency to remove natural organic matter for water treatment – Autori: Corina-Petronela Mustereț, Irina Moroșanu, **Ramona Ciobanu**, Andreea Gherghel, Oana Plavan, Ioana Roman, Carmen Teodosiu, 8 – 10 Septembrie 2021.
 4. 6th International Conference on Chemical Engineering, ICCE, Equilibrium studies for the removal of Cd²⁺ ions from wastewater using silica/polyelectrolyte multilayer core-shell composites – Autori: **Ramona Ciobanu***, Irina Moroșanu, Daniela Fighir, Carmen Păduraru, Florin Bucătariu, Marcela Mihai, Carmen Teodosiu, 5 – 7 Octombrie, 2022.
 5. 12th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM12, Heavy metals removal from aqueous solution using a regenerated silica/polyelectrolyte multilayer core-shell composite sorbent – Autori: Ana Maria Lupu, Carmen Păduraru, **Ramona Ciobanu***, Oana Plavan, Andreea Gherghel, Daniela Fighir, Florin Bucătariu, Marcela Mihai, Carmen Teodosiu, 13 – 16 Septembrie, 2023.
 6. 29th edition Progress in Organic and Macromolecular Compounds, MACRO Iasi 2023, Fixed-bed column study for Pb(II) removal from aqueous solution using silica composite microparticles – Autori: **Ramona Ciobanu***, Daniela Fighir, Carmen Păduraru, Florin Bucătariu, Oana Plavan, Andreea Gherghel, Marcela Mihai, Carmen Teodosiu, 4 – 6 Octombrie, 2023.
 7. VIth edition of Innovative Cross-Sectoral Technologies, NeXT-Chem Workshop exploratoriu, Batch and Column adsorption study of heavy metal ions removal, Secțiunea 1 – Materiale multifuncționale, nanocompozite, tehnologii inovatoare și conservarea patrimoniului cultural – Autori: **Ramona Ciobanu***, Carmen Teodosiu, Florin Bucătariu, Marcela Mihai, 21 – 22 Martie, 2024.

8. 13th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM13, Equilibrium studies for the removal of sodium diclofenac from aqueous solution using silica composite microparticles, 17 – 20 Septembrie, 2025, Autori: **Ramona Ciobanu***, Carmen Teodosiu, Florin Bucătariu, Marcela Mihai – Acceptat
9. 13th International Conference on Environmental Engineering and Management, ICEEM13, An LCA comparison of early-stage environmental assesement of organic-inorganic composites for environmental applications, 17 – 20 Septembrie, 2025, Autori: George Bârbjoveanu*, **Ramona Ciobanu**, Oana Plavan, Florin Bucătariu, Marcela Mihai, Carmen Teodosiu, Daniela Fighir* – Acceptat.

Membru în cadrul proiectelor de cercetare:

1. Asistent de cercetare – Contract 234 din 06.11.2020 (nr. inreg. TUIASI 23360 din 10.11.2020), Studiu privind tratabilitatea apei din râul Prut, stația de tratare apă potabilă a orașului Darabani, județul Botoșani în cadrul proiectului beneficiarului "Sprijin pentru pregătirea aplicației de finanțare și a documentațiilor de atribuire pentru proiectul regional de dezvoltare a infrastructurii de apă și apă uzată din județul Botoșani, în perioada 2014-2020", Beneficiar: SC TADECO CONSULTING SA, Director contract: ș. I. dr. ing. Corina Mustereț.
2. Asistent de cercetare – Contract 760082/23.05.2023, cod CF201/28.11.2022, Polysaccharide based (bio)hybrid nanostructures (HYBSAC), Finanțat de Ministerul de Cercetării, Inovării și Digitalizării prin Planul Național de Redresare și Reziliență, Componenta: C9 Suport pentru sectorul privat, cercetare, dezvoltare și inovare, Investiția 8 „Dezvoltarea unui program pentru atragerea resurselor umane înalt specializate din străinătate în activități de cercetare, dezvoltare și inovare” PNRR-III-C9-2022 – I8.
3. Inginer laborator în cadrul LACMED (Laborator de Analiză și Control Factori de Mediu), Coordonator laborator: prof. univ. emerit dr. ing. Carmen Teodosiu, cu participare în următoarele contracte cu agenți economici:
 - 3.1 Contract nr. 21026/2024, „Determinări analitice pentru măsurări de emisii de poluanți în atmosferă și analize fizico-chimice ale apelor uzate și apelor subterane”, în valoare de 5.606 lei, Director de contract: conf. habil. dr. ing. Brîndușa Slușer, Beneficiar: Geiger Transilvania SRL Mures.
 - 3.2 Contract nr. 1653P/2024, „Studiul de eficientizare a stației de epurare a apelor uzate a SC Antibiotice SA”, în valoare de 38.295 lei, Director de contract: prof. univ. emerit dr. ing. Carmen Teodosiu, Beneficiar: Antibiotice SA Iasi.

- 3.3 Contract nr. C74503/24, „Evaluarea indicatorilor de calitate ai apei uzate”, în valoare de 6.643 lei, Director de contract: prof. univ. emerit dr. ing. Carmen Teodosiu, Beneficiar: Primaria Municipiului Roman.
- 3.4 Contract nr. 4210/2024, „Studiu privind compozitia pe fractii a deseurilor municipale din municipiul Iasi”, în valoare de 4.148 lei, Director de contract: prof. univ. emerit dr. ing. Carmen Teodosiu, Beneficiar: Salubris SA Iasi.
- 3.5 Contract nr. 23/2024, „Monitorizarea activitatii SNTFC Iasi pentru subunitatile prin analize fizico-chimice a factorului de mediu-apa uzata”, în valoare de 16.560 lei, Director de contract: prof. univ. emerit dr. ing. Carmen Teodosiu, Beneficiar: SNTFC CFR Calatori SA Iasi.
- 3.6 Contract nr. 2341/2024, „99018 - Spital Regional Urgenta Iasi”, în valoare de: 6.280 lei, Director de contract: ș. I. dr. ing. Cătălin Balan, Beneficiar: Ness Proiect Europe SRL , Ploiesti, Prahova.
- 3.7 Contract nr. EDL 2-2000/21, „Studii privind monitorizarea calitatii apelor subterane, uzate si pluviala de la statiile de transfer si sortare deseuri din jud. Iasi”, în valoare de: 14.453,53 lei, Director de contract: prof. univ. emerit dr. ing. Carmen Teodosiu, Beneficiar: SC Edil Industry SRL Iasi,
- 3.8 Contract nr. 1297P/2025, „Studii privind tratarea apei freatice pentru alimentarea cazanelor de productie a aburului tehnologic”, în valoare de: 69.171 lei, Director de contract: prof. univ. emerit dr. ing. Carmen Teodosiu, Beneficiar: SC Antibiotice SA.

Stagiu de cercetare și cursuri de specializare:

1. Stagiu Erasmus+ - Mobilitate pe termen scurt în perioada 27/05/2024 – 31/05/2024 la Universit  de Rouen Normandie, Roune (Fran a), Summer senior school: "Healthy body, healthy campus: Building a sustainable INGENIUM future".