



Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA  
București

Facultatea de Ingineria Sistemelor Biotehnice  
Școala Doctorală Ingineria Sistemelor Biotehnice  
Domeniul Ingineria Mediului

# **REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

## **APLICAREA NANOTEHNOLOGIEI ÎN DOMENIUL EPURĂRII APELOR INDUSTRIALE**

Coordonator științific:

Prof. habil. dr. ing. Cristina-Ileana Covaliu-Mierlă

Doctorand:

Oana Stoian (Păunescu)

București, 2023

## CUPRINS

	Rezumat	Teză
<b>CUVÂNT ÎNAINTE</b>	5	6
<b>LISTA FIGURILOR</b>		8
<b>LISTA TABELELOR</b>		15
<b>ABREVIERI</b>		18
<b>CAPITOLUL 1. IMPORTANȚA TEMEI. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT</b>	6	20
<b>1.1.Importanța temei</b>	6	20
<b>1.2.Obiectivele tezei de doctorat</b>	6	21
<b>CAPITOLUL 2. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND APLICAREA NANOTEHNOLOGIEI ÎN DOMENIUL EPURĂRII APELOR INDUSTRIALE</b>	7	22
<b>2.1. Ape uzate industriale</b>	7	22
2.1.1. Surse de poluare a apelor	7	22
2.1.2. Metale grele, substanțe poluante toxice	10	28
2.1.3. Coloranți	10	35
<b>2.2. Tehnici convenționale de epurare a apelor industriale</b>	10	37
2.2.1. Precipitarea chimică	10	37
2.2.2. Schimbul ionic	10	39
2.2.3. Adsorbția	11	57
2.2.3.1. Materiale adsorbante		77
2.2.3.2. Izoterme de adsorbție		84
2.2.4. Filtrarea prin membrane	11	85
2.2.4.1. Ultrafiltrarea		85
2.2.4.2. Osmoza inversă		87
2.2.4.3. Nanofiltrarea		88
2.2.4.4. Electrodializa		89
2.2.5. Coagularea și flocularea	11	89
2.2.6. Flotația	11	90
2.2.7. Epurarea electrochimică	11	91
<b>2.3. Tehnici neconvenționale de epurare a apelor industriale</b>	12	96

## *Aplicarea nanotehnologiei în domeniul epurării apelor industriale*

2.3.1. Nanotehnologia aplicată în epurarea apelor prin adsorbție	12	96
2.3.1.1. Nanoadsorbanți		96
2.3.1.2. Nanomateriale zeolitice		97
2.3.1.3. Nanomateriale oxidice magnetice		100
2.3.1.4. Nanotuburi de haloisiți		101
2.3.1.5. Membrane catalitice nanostructurate		103
2.3.1.6. Nanoparticule bioactive		106
2.3.1.7. Membrane biomimetice pentru epurarea apei		106
2.3.1.8. Polimerii imprimați molecular		107
2.3.2. Nanotehnologia aplicată în epurarea apelor prin fotocataliză	12	108
2.3.2.1. Dioxidul de titan		108
2.3.2.2. Alte materiale fotocatalizatoare		110
<b>CONCLUZII</b>	13	111
<b>CAPITOLUL 3. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE</b>	14	113
<b>CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE</b>	14	114
<b>4.1. Adsorbția ionilor de Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> și Mn<sup>2+</sup> din apa uzată utilizând magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)</b>	14	114
4.1.1. Considerații generale	14	114
4.1.2. Cercetări experimentale	14	128
4.1.2.1. Experimente de adsorbție a ionilor de cupru (Cu <sup>2+</sup> )	14	129
4.1.2.2. Experimente de adsorbție a ionilor de plumb (Pb <sup>2+</sup> )	41	176
4.1.2.3. Experimente de adsorbție a ionilor de mangan (Mn <sup>2+</sup> )	47	185
4.1.3. Concluzii	50	189
<b>4.2. Adsorbția ionilor de Cu<sup>2+</sup> din apa uzată utilizând Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PVP</b>	50	190
4.2.1. Considerații generale	50	190
4.2.2. Cercetări experimentale	51	190
4.2.3. Concluzii	58	201
<b>4.3. Adsorbția ionilor de Cu<sup>2+</sup> și Pb<sup>2+</sup> din apa uzată utilizând compozite pe bază de nanotuburi de haloisiți</b>	58	201
4.3.1. Considerații generale	58	201
4.3.2. Cercetări experimentale	58	205
4.3.3. Concluzii	60	209

<b>4.4. Îndepărtarea albastrului de metilen din apa uzată prin fotocataliză utilizând materiale compozite pe bază de TiO<sub>2</sub></b>	60	210
4.4.1. Considerații generale	60	210
4.4.2. Cercetări experimentale	61	222
4.4.3. Concluzii	61	224
<b>CAPITOLUL 5. CONTRIBUȚII ORIGINALE. CONCLUZII FINALE. PERSPECTIVE</b>	62	225
<b>5.1. Contribuții originale</b>	62	225
<b>5.2. Concluzii finale</b>	62	225
<b>5.3. Perspective</b>	63	227
<b>LISTĂ DE PUBLICAȚII</b>	63	228
<b>PREZENTĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE</b>		230
<b>BIBLIOGRAFIE</b>	65	236

## CUVÂNT ÎNAINTE

Teza de doctorat intitulată “*Aplicarea nanotehnologiei în domeniul epurării apelor industriale*” are ca obiectiv îndepărtarea poluanților din apele uzate utilizând nanomateriale prin procese de adsorbție și fotocataliză.

Teza de doctorat este structurată în cinci capitole, dezvoltate în 267 de pagini, conține 126 de figuri și grafice, 45 tabele, precum și o bibliografie alcătuită din 377 referințe.

Teza de doctorat prezintă o sinteză a cercetărilor teoretice și experimentale efectuate de autoare cu privire la aplicarea nanotehnologiei în domeniul epurării apelor industriale.

Capitolul I al tezei de doctorat intitulat “Importanța temei. Obiectivele tezei de doctorat” evidențiază importanța subiectului ales pentru a-l dezvolta în teza de doctorat și obiectivele propuse și realizate cu privire la cercetările experimentale din cadrul stagiului doctoral.

Capitolul II al tezei de doctorat intitulat „Studiul de literatură privind aplicarea nanotehnologiei în domeniul apelor industriale” cuprinde 3 subcapitole și evidențiază stadiul actual al cercetărilor privind epurarea apelor. Acesta are la bază un studiu complex al literaturii de specialitate ce cuprinde metodele de îndepărtare a ionilor de metale grele din apele uzate, precum și aplicațiile nanotehnologiei în domeniul epurării apelor. Primul subcapitol intitulat „Ape uzate industriale” prezintă metalele grele conținute de apele industriale, sursele de poluare, dar și modul în care afectează acestea organismul uman. Cel de-al doilea subcapitol, intitulat „Tehnici convenționale de epurare a apelor industriale”, cuprinde tehnicile de epurare convenționale utilizate de cercetători în scopul depoluării apelor. Tehnicile prezentate în acest subcapitol sunt reprezentate de: precipitarea chimică, schimbul ionic, adsorbția, filtrarea prin membrane, coagularea și floclarea, flotația și epurarea electrochimică. Acestea sunt prezentate în detaliu arătându-se rezultatele studiilor realizate până în prezent și subliniindu-se randamentele de epurare obținute. Subcapitolul 2.3. intitulat „Tehnici neconvenționale de epurare a apelor industriale” oferă informații despre nanotehnologie și fotocataliză ca tehnici neconvenționale aplicate în vederea îndepărtării poluanților din apele uzate. De asemenea, în cadrul acestor subcapitole sunt prezentate rezultatele studiilor realizate până în prezent identificându-se capacitățile de adsorbție. Capitolul se încheie cu partea de concluzii care prezintă dezavantajele aplicării tehnicilor convenționale în scopul epurării apelor și avantajele înlocuirii acestora cu tehnicile neconvenționale.

Capitolul III al tezei de doctorat intitulat „Metodologia cercetării experimentale” prezintă modul prin care s-au efectuat cercetările în cadrul laboratorului de analiză a calității mediului, din cadrul Facultății de Ingineria Sistemelor Biotehnice, Universitatea Politehnica din București.

În capitolul IV, denumit „Cercetări experimentale”, sunt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale efectuate în scopul îndepărtării ionilor de cupru, plumb și mangan din apele uzate utilizând diferite nanomateriale adsorbante și anume magnetită, un nanomaterial compozit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP}$ ) și materiale compozite pe bază de nanotuburi de haloisiiți, dar și îndepărtarea albastrului de metilen utilizând materiale pe bază de dioxid de titan prin fotocataliză.

Capitolul V denumit „Contribuții originale. Concluzii finale. Perspective.” prezintă concluziile generale care reies din cercetările experimentale din teza de doctorat cu privire la aplicarea nanotehnologiei în domeniul epurării apelor industriale. De asemenea, sunt subliniate aspectele de originalitate conținute de studiile experimentale efectuate în cadrul tezei de doctorat care pot fi abordate de cercetătorii din domeniu în viitor.

La finalul tezei de doctorat sunt prezentate publicațiile, prezentările la conferințe internaționale și literatura de specialitate consultată.

Datele experimentale obținute în cadrul tezei de doctorat au făcut posibilă publicarea a 11 articole în jurnale naționale și internaționale, 6 dintre ele sunt publicate în jurnale cu factor de impact cuprins între 0,5 și 4,2, iar 7 dintre acestea apar în baza de date ISI Web of Knowledge.

## **CAPITOLUL 1. IMPORTANȚA TEMEI. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT**

### **1.1. Importanța temei**

Ca urmare a poluării mediului înconjurător cu substanțe poluante care pun în pericol sănătatea umană se impune realizarea unor tehnici noi și eficiente de epurare a apelor.

Se cunoaște că cei mai importanți poluanți sunt prezenți în apele uzate industriale care în prezent sunt epurate prin tehnici care prezintă mai multe dezavantaje: randamente mici de epurare; cost ridicat; consum de reactivi chimici; deșeuri toxice formate la finalul epurării.

Pe aceste considerente s-a ales pentru studiu descoperirea și dezvoltarea unor tehnici noi de epurare a apelor care să aibă la bază ultimele cercetări din domeniul nanotehnologiei. Argumentele care susțin importanța temei de doctorat sunt avantajele oferite de utilizarea nanomaterialelor în procesele de epurare cum ar fi: suprafață specifică mare; randament de epurare ridicat; capacitatea de a îndepărta din apele uzate concentrații mici de poluant; posibilitatea de regenerare, recuperare și reutilizare a nanomaterialelor utilizate pentru epurare; preț scăzut; lipsa toxicității; utilizarea unor cantități mici de nanomateriale pentru obținerea unor randamente ridicate de epurare (eficiență economică).

Importanța studiului aplicării nanotehnologiei în scopul îndepărtării metalelor grele din apele uzate este dată de efectele foarte toxice pe care acestea le produc oamenilor atunci când ajung în organism cum ar fi: cancer, boli pulmonare, afectarea rinichilor și a ficatului, hemoragie internă, tulburări neurologice, sterilitate, avort, greață, iritații ale pielii.

Aplicarea nanotehnologiei în scopul îndepărtării coloranților din apele uzate prin procesul de fotocataliză în cadrul tezei de doctorat este justificată ca urmare a prevenirii impactului negativ a acestora asupra mediului înconjurător și ca urmare a avantajelor avute în comparație cu tehnicilor convenționale (tehnologie verde, economică și eficientă).

### **1.2. Obiectivele tezei de doctorat**

Obiectivul acestei teze îl constituie utilizarea nanomaterialelor în vederea îndepărtării ionilor de metale grele și a colorantului albastru de metilen din apele uzate prin procese de adsorbție și fotocataliză. Materialele utilizate în cercetările experimentale prezentate în această teză de doctorat prezintă proprietăți cum ar fi: utilizare ușoară, extragere simplă din sistem și posibilitate de regenerare și reutilizare, suprafață specifică mare sau rezistența la tratament termic. În cercetările experimentale s-a demonstrat îndepărtarea ionilor de cupru, plumb și mangan și a albastrului de metilen din apele uzate utilizând diferite nanomateriale și materiale compozite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP, HNTs:PANI, PRGO HNT  $\text{CoCl}_2$ , HNTs-Prussian Blue, HNTs: $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , HNTs: $\text{CaNaAlg}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{AgPd}$   $\text{Ca}(\text{Na})\text{Alg}$  sfere de gel și microgel).

Teza de doctorat are la bază un studiu complex al literaturii de specialitate cu privire la metodele de îndepărtare a ionilor de metale grele (crom, cobalt, seleniu, cadmiu, plumb, zinc, cupru, nichel, mercur, aluminiu, arsen, mangan) din apele uzate, precum și a aplicării nanotehnologiei în domeniul epurării apelor.

Tematica acestei teze de doctorat contribuie pe partea științifică prin:

- Epurarea apelor având ca scop îndepărtarea poluanților prin procese de adsorbție și fotocataliză;
- Testarea nanomaterialelor și a unor noi materiale compozite;
- Posibilitatea de a aplica cercetările experimentale la scară industrială.

## **CAPITOLUL 2. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND APLICAREA NANOTEHNOLOGIEI ÎN DOMENIUL EPURĂRII APELOR INDUSTRIALE**

### **2.1. Ape uzate industriale**

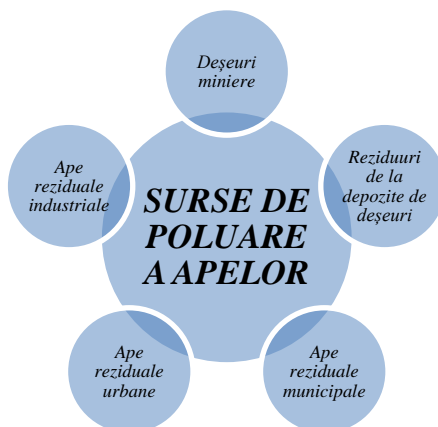
Apa este substanța esențială pentru viața de pe pământ și este o resursă prețioasă pentru civilizația umană. Accesul la apă curată este considerat unul dintre cele mai de bază obiective umanitare și rămâne o provocare majoră la nivel mondial pentru secolul XXI [1].

#### **2.1.1. Surse de poluare a apelor**

Poluarea apei influențează atât mediul înconjurător, cât și sănătatea umană. Există diferite moduri de utilizare comercială și non-comercială pentru a combate această problemă, care avansează zi de zi datorită progresului tehnologic [2, 3].

##### *Surse de poluare cu metale grele*

Principalele surse de poluare a apelor cu metale grele, prezentate și în figura 2.1., includ: deșeurile miniere; reziduurile provenite de la depozitele de deșeuri; apele reziduale municipale; apele reziduale urbane; apele reziduale industriale, în special cele provenite din industria galvanică, electronică și de finisare a metalelor.



**Figura 2.1.** Schema surselor principale de poluare a apei [4].

Odată cu creșterea generării de metale din activitățile tehnologice, problema îndepărtării lor din apele uzate a devenit una de o importanță capitală. Mediile acvatice se confruntă cu concentrații de metale care depășesc criteriile de calitate a apei concepute pentru a proteja mediul, animalele și oamenii [3].

În figura 2.2. sunt prezentate exemple de sursele de poluare a apelor cu ioni de plumb prin deversarea în ape a deșeurilor provenite din diferite industrii.



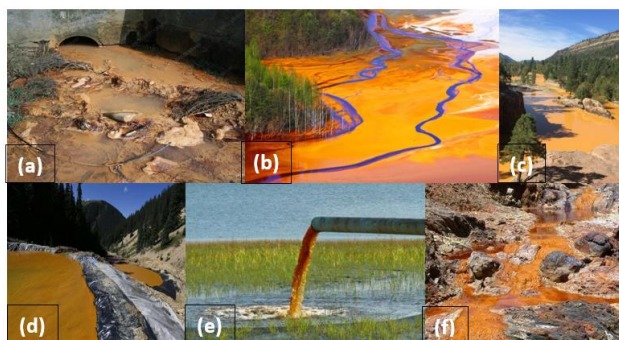
**Figura 2.2.** Surse de poluare a apelor cu ioni de  $Pb^{2+}$  (a) procesarea bateriilor, (b) industria petrolieră, (c) industria vopselelor, (d) industria automobilelor, (e) industria aeronautică, (f) fabricarea explozibililor, (g) industria oțelului [5].

Sursele de poluare a apelor cu ioni de cupru pot fi reprezentate de următoarele industrii, prezentate și în figura 2.3.: industria minieră, industria textilă, industria metalurgică, industria oțelului, industria vopselelor.



**Figura 2.3.** Surse de poluare a apelor cu ioni de  $Cu^{2+}$  (a) industria minieră, (b) industria textilă, (c) industria metalurgică, (d) industria oțelului, (e) industria vopselelor [5].

Sursele de poluare cu mangan sunt reprezentate de: minerit, producția de aliaje, prelucrarea mărfurilor, operațiunile cu fier-mangan, sudare, producția agrochimică, alte activități antropogene [4]. În figura 2.4. sunt prezentate imagini care ilustrează ape poluate cu ioni de metale grele.



**Figura 2.4.** Ape poluate cu metale grele: (a) râul Thame din Walsall, Anglia, poluat cu ioni de nichel, zinc și cupru; (b) poluarea apei cu ioni de cupru; (c) și (d) râul Animas din SUA, poluat cu plumb, cadmiu, mercur și arsen; (e) poluare cu metale grele provenite din diferite industrii; (f) Rio Tinto din Spania poluat cu ioni de cupru [5].



În urma consumului accidental de apă cu metale grele, sănătatea umană este grav afectată, iar efectele se observă în figura 2.5., după cum urmează: (1) apariția unor răni pe piele care nu se vindecă în urma intoxicării cu arsen; (2) corpurile sătenilor suferă încet-încet mutații și se deformează ca urmare a bolilor cauzate de poluarea cu plumb, în China; (3) și (4) afectarea pielii și respectiv a plămânilor în urma intoxicării cu mercur; (5) boala osoasă "ITAI - ITAI" cauzată de intoxicarea cu cadmiu (Cd) este caracterizată prin fracturi multiple, modificări combinate de osteoporoză și osteomalacie, afecțiuni renale, emfizem și anemie. În japoneză înseamnă "ay - ay" și este numită astfel din cauza strigătelor de durere emise de cei afectați în zona râului Jitzu din Japonia, unde otrăvirea masivă cu cadmiu s-a manifestat pentru prima dată în câmpurile de orez în 1912, în prefectura Toyama din Japonia; (6) boala Wilson prin care, în cazul în care capacitatea de stocare de cupru din ficat este depășită, cuprul este eliberat în sânge și se deplasează la alte organe inclusiv creierul, rinichii și, în cazul de față, ochii.



**Figura 2.5.** Intoxicația cu arsen (1), plumb (2), mercur (3,4), cadmiu (5), cupru (6), argint (7) [5].

#### *Surse de poluare cu coloranți*

Coloranții reziduali din diferite surse, cum ar fi industria textilă, industria celulozei, industria hârtiei, industria farmaceutică, industria tăbăcarilor, sunt o mare varietate de poluanți organici introduși în resursele noastre naturale de apă sau în unitățile de epurare a apelor reziduale. Una dintre principalele surse cu probleme grave de poluare la nivel mondial este industria textilă și apele reziduale provenite din această industrie conțin coloranți, 10-25% din coloranții din industria textilă se pierd. În timpul procesului de vopsire, un procent cuprins între 2-20% de coloranți sunt deversați direct sub formă de efluenți apoși în diferite componente ale mediului [13]. Deversarea în apă a efluenților care conțin coloranți este nedorită din cauza colorației și din cauza faptului ca aceștia sunt foarte toxici și cancerigeni, în principal din cauza prezenței unor substanțe cancerigene, cum ar fi naftalina, benzamina și alți compuși aromatici. Dacă nu sunt îndepărtați, acești coloranți rămân în mediu pentru o perioadă lungă de timp [14, 15].

În Dhaka, centrul industriei textile în plină expansiune din Bangladesh, aproximativ 22.000 de metri cubi de deșeuri lichide se varsă în principalul râu al orașului, Buriganga (Figura 2.6.). Ca urmare, apa subterană folosită pentru a crește culturile este poluată cu substanțe chimice, iar produsele rezultate din culturi devin infestate cu aditivi toxici [19].



**Figura 2.6.** Poluarea râului Buriganga cu coloranți proveniți din industria textilă [19].

### 2.1.2. Metale grele, substanțe poluante toxice

Substanțele poluante toxice includ metale grele, compuși petrolieri, agenți activi de suprafață sintetici etc. Poluarea apelor cu metale grele este o problemă frecventă și serioasă de mediu deoarece, spre deosebire de multe deșeuri organice, acestea nu se degradează în produse nedăunătoare și sunt toxice pentru organismul uman [20, 21]. Metalele grele, spre deosebire de poluanții organici, nu sunt biodegradabile și tind să se acumuleze în organisme vii și mulți ioni de metale grele sunt cunoscuți a fi toxici sau cancerigeni [23].

### 2.1.3. Coloranți

Mulți coloranți și pigmenți sunt periculoși și toxici pentru om și pentru viața acvatică la concentrația la care sunt deversați în apele receptoare. Se știe că o concentrație ridicată de coloranți poate provoca ulceratii ale pielii și ale mucoaselor, dermatită, perforarea septului nazal, iritații severe ale tractului respirator, iar la ingestie poate provoca vărsături, dureri, hemoragii și diaree acută [69]. În ultimele decenii, cererea tot mai mare de coloranți de către industria textilă a arătat un potențial poluant ridicat. Se estimează că aproximativ 10 -15% din coloranți se pierd în apele reziduale în timpul proceselor de vopsire. Există diferite tipuri de coloranți și anume: coloranți azoici, antrachinonici, dispersați.

## **2.2. Tehnici convenționale de epurare a apelor industriale**

### 2.2.1. Precipitarea chimică

Precipitarea chimică este eficientă și, de departe, este folosită pe scară largă în industrie, deoarece este relativ simplă și ieftină de operat. În procesele de precipitare, substanțele chimice reacționează cu ionii de metale grele pentru a forma precipitate insolubile. Precipitatele formate pot fi separate de apă prin sedimentare sau filtrare. Apa epurată este apoi decantată și descărcată sau reutilizată corespunzător. Procesele convenționale de precipitare chimică includ precipitarea hidroxidului și precipitarea sulfurii [23].

### 2.2.2. Schimbul ionic

Procesele de schimb ionic au fost folosite pe scară largă în vederea eliminării metalelor grele din apele uzate datorită faptului că acestea prezintă numeroase avantaje, cum ar fi eficiența ridicată de îndepărtare, capacitatea mare de epurare, și cinetica rapidă [78]. Rășina schimbătoare de ioni prezintă capacitatea de a-și schimba cationii cu metalele prezente în apele

uzate. Printre materialele utilizate în procesele de schimb ionic, cele mai preferate sunt reprezentate de rășinile sintetice deoarece sunt eficiente pentru a elimina metalele grele din apa uzată [79].

### 2.2.3. Adsorbția

Adsorbția este recunoscută ca o metodă eficientă și economică pentru epurarea apelor conținând metale grele. Procesul de adsorbție oferă flexibilitate în proiectare și funcționare și în multe cazuri va produce efluenți epurați de înaltă calitate. În plus, deoarece adsorbția este uneori reversibilă, adsorbanții pot fi regenerați printr-un proces de desorbție adecvat [23].

### 2.2.4. Filtrarea prin membrane

Tehnologiile de filtrare folosind diverse tipuri de membrane sunt utilizate pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate având în vedere eficiența lor ridicată, economisirea spațiului și operarea ușoară. Procesele de membrană utilizate pentru eliminarea metalelor grele din apele reziduale sunt ultrafiltrarea, osmoza inversă, nanofiltrarea și electrodializa [23].

### 2.2.5. Coagularea și flocularea

Coagularea și flocularea urmate de sedimentare și filtrare sunt de asemenea utilizate pentru a îndepărta metalele grele din apele uzate. Coagularea este reprezentată de destabilizarea coloizilor prin neutralizarea forțelor care îi separă. Mulți coagulanți sunt utilizați pe scară largă în procedeele convenționale de epurare a apelor, cum ar fi aluminiu, sulfat feros și clorură ferică, ducând la îndepărtarea eficientă a particulelor de apă reziduală și a impurităților prin neutralizarea încărcării particulelor și prin impregnarea impurităților pe precipitățile formate de hidroxid de metal amorf [187].

### 2.2.6. Flotația

Flotația este în prezent utilizată pe scară largă în epurarea apei. Flotația a fost utilizată pentru separarea metalelor grele dintr-o fază lichidă. Flotația cu aer dizolvat, flotația ionică și flotația prin precipitare sunt principalele procese de flotație pentru îndepărtarea ionilor metalici din apa uzată [23].

### 2.2.7. Epurarea electrochimică

Metodele electrochimice implică acoperirea cu ioni metalici a suprafeței catodului și pot recupera metalele în stare metalică elementară. Tehnologiile electrochimice pentru apele uzate implică investiții de capital relativ mari și aprovizionarea cu energie electrică scumpă, astfel încât acestea nu au fost aplicate pe scară largă. Cu toate acestea, cu reglementările stricte de mediu privind evacuarea apei uzate, tehnologiile electrochimice și-au redobândit importanța în întreaga lume în ultimele două decenii [195].

### 2.3. Tehnici neconvenționale de epurare a apelor industriale

#### 2.3.1. Nanotehnologia aplicată în epurarea apelor prin adsorbție

Nanotehnologia este, în esență, o manipulare a materiei la nivel molecular și atomic pentru a crea o nouă structură, un nou dispozitiv și un nou sistem cu proprietăți electronice, optice, magnetice, conductive și mecanice superioare. Nanotehnologia este explorată ca o tehnologie promițătoare și a demonstrat realizări remarcabile în diverse domenii, inclusiv în epurarea apelor. Nanostructurile oferă oportunități de neegalat pentru a realiza catalizatori mai eficienți și medii active redox pentru epurarea apelor, datorită dimensiunilor lor mici, suprafeței mari și ușurinței de funcționalizare. Nanomaterialele s-au dovedit a fi eficiente în eliminarea mai multor poluanți din apele uzate, cum ar fi metalele grele, solvenții organici și anorganici, culoarea, precum și toxinele biologice și agenții patogeni care provoacă boli precum holera și tifosul [2].

Există progrese recente utilizând diferite nanomateriale (membrane catalitice nanostructurate, nanosorbbanți, nanocatalizatori, nanoparticule bioactive, membrane biomimetice și polimeri imprimați molecular (MIP)) pentru îndepărtarea ionilor metalici toxici, a microbilor, a poluanților organici și anorganici din apă [2].

#### 2.3.2. Nanotehnologia aplicată în epurarea apelor prin fotocataliză

Tehnologiile de oxidare avansată fotochimice sunt cele mai preferate deoarece oferă posibilitatea utilizării energiei solare disponibile și regenerabile în mod natural ca sursă de lumină pentru remedierea deșeurilor fotochimice, făcând astfel procesul verde și durabil.

Mecanismul procesului de fotocataliză eterogenă este reprezentat schematic în Figura

2.30.

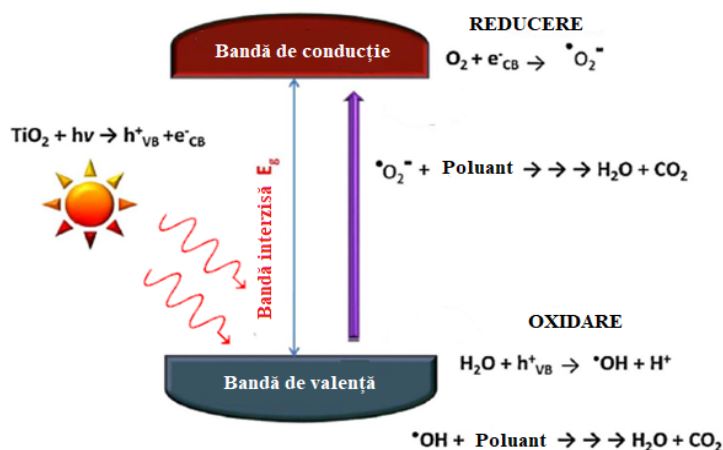


Figura 2.30. Mecanismul procesului de fotodegradare.

Electronii excitați care sunt acum în banda de conducție ( $e^-_{\text{CB}}$ ) vor reacționa cu oxigenul ( $\text{O}_2$ ), care produce radicalii superoxid ( $\text{O}_2^-$ ) sau radicalii hidroperoxid ( $\text{HO}_2$ ). Aceste specii reactive de oxigen sunt apoi folosite pentru degradarea poluanților în apă ( $\text{H}_2\text{O}$ ) și dioxid de carbon ( $\text{CO}_2$ ). Radicalii superoxidici pot fi, de asemenea, utilizați pentru etapele de degradare secundară. În timp ce se desfășoară această reacție, are loc oxidarea apei la gaura pozitivă din banda de valență ( $h^+_{\text{VB}}$ ). Această reacție generează radicali hidroxil ( $\text{OH}$ ) și ioni de hidrogen ( $\text{H}^+$ ).  $\text{OH}$  reacționează cu poluanții prezenți și formează  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CO}_2$  [271].

## CONCLUZII

Eliminarea metalelor grele din apele uzate prin precipitare chimică se efectuează datorită procesului său de simplitate și costului de capital redus. Cu toate acestea, precipitarea chimică este, de obicei, adaptată pentru epurarea apelor de concentrație ridicată care conțin ioni de metale grele și este inefficientă atunci când concentrația de ioni de metal este scăzută. Precipitarea chimică nu este economică și poate produce o cantitate mare de nămol care este epurată cu mari dificultăți.

Schimbul ionic a fost aplicat pe scară largă pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate. Cu toate acestea, rășinile schimbătoare de ioni trebuie regenerate cu reactivi chimici, iar regenerarea poate cauza o poluare secundară gravă. Este un proces costisitor, mai ales când se epurează o cantitate mare de ape reziduale care conțin metale grele în concentrație scăzută, astfel încât acestea nu pot fi utilizate la scară largă.

Adsorbția este o metodă recunoscută pentru îndepărtarea metalelor grele din apele de concentrație redusă conținând metale grele. Costul ridicat al cărbunelui activ limitează utilizarea sa în procesul de adsorbție. Au fost dezvoltate și testate multe varietăți de adsorbanti cu costuri reduse pentru a elimina ionii de metale grele. Cu toate acestea, eficiența adsorbției depinde de tipul de adsorbanti. Bioadsorbția metalelor grele din apele uzate este un proces relativ nou, care s-a dovedit foarte promițător pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate.

Tehnologia de filtrare cu membrană poate elimina ionii de metale grele cu o eficiență ridicată, însă problemele sale cum ar fi costul ridicat, complexitatea procesului, murdărirea membranelor și fluxul redus de permeat au limitat utilizarea lor în îndepărtarea metalelor grele.

Folosind tehnica de epurare a apelor poluate cu metale grele de coagulare-floculare, nămolul produs are caracteristici bune de sedimentare și deshidratare. Această metodă implică consumul de substanțe chimice și creșterea volumului de nămoluri.

Flotația oferă mai multe avantaje față de alte metode convenționale, cum ar fi selectivitatea ridicată a metalelor, eficiența ridicată de îndepărtare, rata mare de deversare, perioadele de detenție scăzute, costul de exploatare scăzut și producția de nămol mai concentrat. Dezavantajele implică un cost inițial ridicat de capital, costuri ridicate de întreținere și de exploatare.

Tehnicile electrochimice de epurare a apelor poluate cu metale grele sunt considerate ca fiind rapide și bine controlate, care necesită mai puține substanțe chimice, oferă randamente bune de reducere și produc mai puțin nămol. Cu toate acestea, tehnologiile electrochimice care implică investiții de capital inițial mari și furnizarea de energie electrică scumpă, limitează dezvoltarea sa.

Deși toate tehnicile de mai sus pot fi utilizate pentru epurarea apelor cu conținut de metale grele, este important de menționat că alegerea celor mai potrivite tehnici de epurare depinde de concentrația inițială de metal, componenta apei uzate, investiția de capital și costul operațional, precum și fiabilitatea și impactul asupra mediului.

## **CAPITOLUL 3. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE**

Cercetările experimentale au fost dezvoltate prin:

- aplicarea nanomaterialului oxidic magnetită ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) în vederea îndepărtării ionilor de cupru, plumb și mangan din apele uzate prin procesul de adsorbție;
- aplicarea nanomaterialului compozit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP) în vederea eliminării ionilor de cupru din apele uzate prin procesul de adsorbție;
- utilizarea nanomaterialelor compozite adsorbante pe bază de nanotuburi de haloisiți (HNTs:PANI, PRGO HNT  $\text{CoCl}_2$ , HNTs-Prussian Blue, HNTs: $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , HNTs:CaNaAlg) cu scopul de a epura apele uzate cu conținut de ioni de cupru și plumb;
- aplicarea nanomaterialelor compozite pe bază de dioxid de titan ( $\text{TiO}_2/\text{AgPd}$  Ca(Na)Alg sfere de gel și microgel) în vederea degradării albastrului de metilen din apele uzate prin procesul de fotocataliză.

Literatura de specialitate a furnizat informațiile care au stat la baza aplicării nanomaterialelor în cercetările experimentale.

În cadrul acestor cercetări experimentale s-a avut în vedere influența cantităților de nanomateriale, influența concentrațiilor ionilor de metale grele, influența pH-ului apelor uzate precum și a timpului de epurare asupra îndepărtării poluanților din apele uzate.

Metodologia, planul de lucru, precum și experimentele științifice au fost concepute și realizate în cadrul Școlii Doctorale Ingineria Sistemelor Biotehnice de la Universitatea POLITEHNICA din București.

## **CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE**

### **4.1. Adsorbția ionilor de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ și $\text{Mn}^{2+}$ din apa uzată utilizând magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**

#### 4.1.1. Considerații generale

Nanotehnologia este utilizată pentru remedierea mediului, deoarece poate oferi o modalitate potențial ieftină și eficientă de epurare a apelor [277]. Nanoadsorbânții magnetici, cum ar fi feritele spinel, maghemitele și hematita, sunt adsorbânți puternici pentru îndepărtarea poluanților din apele reziduale. Aplicarea unui câmp magnetic extern îi va izola cu ușurință din mediul de reacție datorită proprietăților lor magnetice. În plus, aplicarea separării magnetice pentru a separa nanoadsorbânții oferă avantajul neprețuit al recuperării rapide a metalelor toxice din apele reziduale [278]. Datorită separării lor ușoare din apele uzate și a toxicității scăzute, nanoparticulele de oxid de fier sunt utilizate în mod obișnuit pentru îndepărtarea metalelor grele din ape [279]; în plus, dacă nanoparticulele sunt compuse din magnetită, acestea pot fi ușor de separat de poluanții asociați [280].

#### 4.1.2. Cercetări experimentale

##### 4.1.2.1. Experimente de adsorbție a ionilor de cupru ( $\text{Cu}^{2+}$ )

Experimentele de adsorbție au fost efectuate în vederea îndepărtării ionilor de cupru din apele uzate la diferite valori ale pH-ului și concentrații de poluant, utilizând magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ca și nanomaterial adsorbant. Suprafața specifică a magnetitei este de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Astfel s-au preparat probele (cu concentrații de 0,70; 1,00 și 1,20 mg/L) dintr-o soluție standard de cupru de 1000 mg/L. Pentru aceste probe s-au folosit cantități de 0,01; 0,02 și 0,20g magnetită (Figura



4.9.). PH-ul a fost stabilit la valorile 8 și 11.5. După ce apele uzate au fost preparate, au fost omogenizate utilizând o baie cu ultrasunete și un agitator mecanic (Figura 4.10.). Probele prelevate au fost pregătite (Figura 4.11.) pentru determinarea concentrațiilor ionilor de cupru cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12. Randamentele au fost calculate cu formula:

$$\eta(\%) = \frac{c_i - c_f}{c_i} * 100 \quad (25)$$

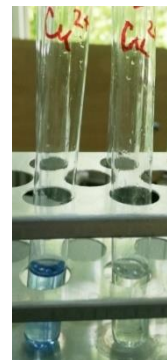
unde:  $\eta$  reprezintă randamentul de epurare [%];  
 $c_i$  reprezintă concentrația inițială [mg/L];  
 $c_f$  reprezintă concentrația finală [mg/L].



**Figura 4.9.** Cântărirea nanomaterialului oxidic  $Fe_3O_4$ .



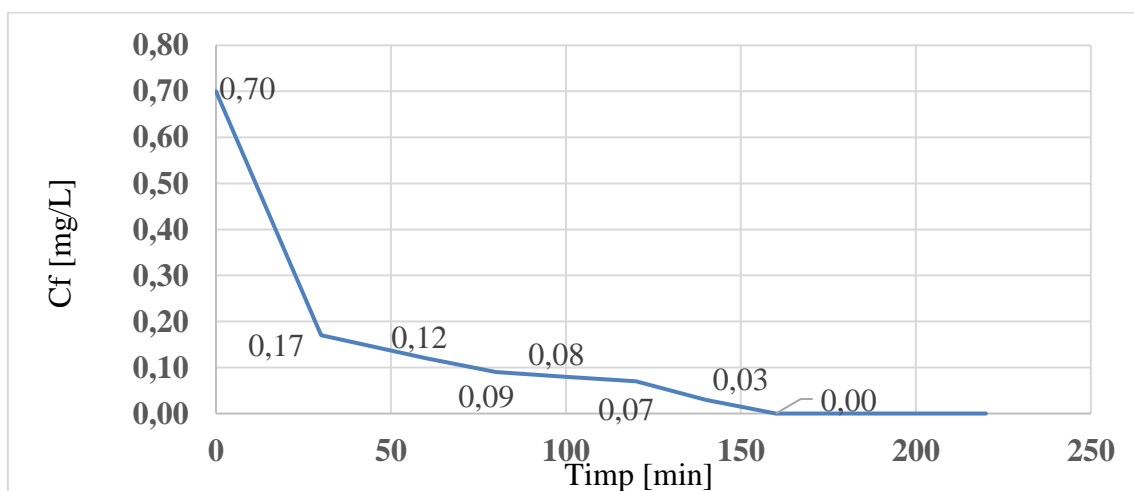
**Figura 4.10.** Epurarea apei folosind nanomaterialul oxidic  $Fe_3O_4$ .



**Figura 4.11.** Pregătirea soluțiilor pentru măsurarea concentrațiilor ionilor de  $Cu^{2+}$  în timpul proceselor de epurare.

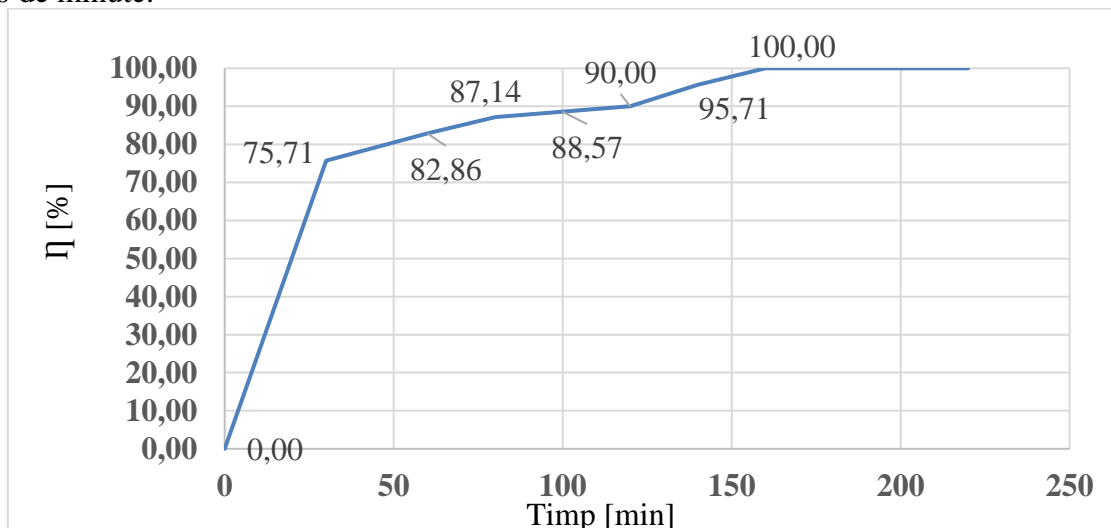
Rezultatele obținute cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12 au fost determinate în conformitate cu normele ISO 8466-1 și DIN 38402 A51 (celulă de 10 mm) cu un domeniu de măsurare de 0,10 - 6,00 mg/L  $Cu^{2+}$ .

În figurile 4.12. și 4.13. sunt reprezentate grafic variația concentrațiilor ionilor de cupru și respectiv a randamentelor de epurare în cazul eliminării ionilor de cupru din apele uzate în concentrație de 0,70 mg/L, utilizând o cantitate de 0,01 g nanomaterial oxidic  $Fe_3O_4$ , la valoarea pH-ului 8.



**Figura 4.12.** Variația concentrațiilor ionilor de  $Cu^{2+}$  în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 0,70 mg/L  $Cu^{2+}$  și 0,01 g  $Fe_3O_4$ , la pH 8.

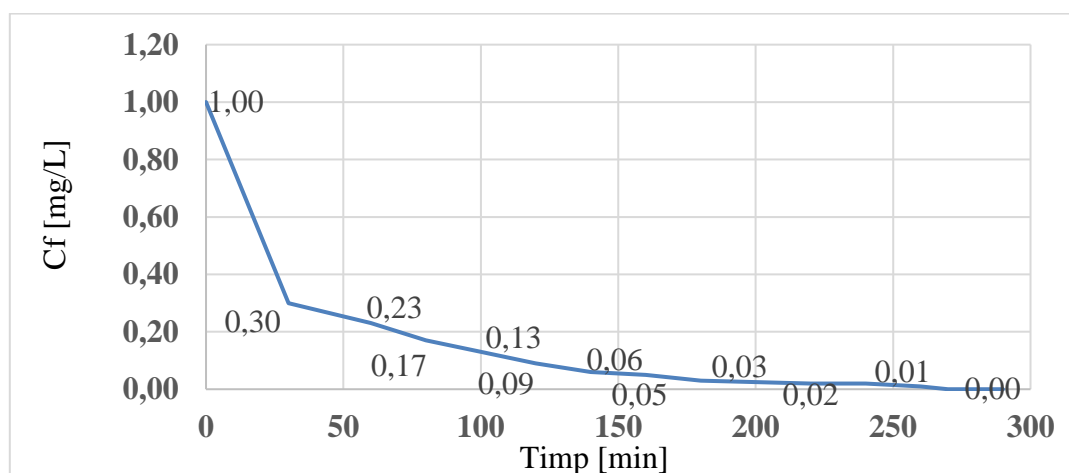
În Figura 4.12. se observă variația concentrațiilor ionilor de cupru în timp. S-a constatat o scădere bruscă până la concentrația de 0,17 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  într-o perioadă de 30 de minute. În următoarea perioadă de timp de epurare s-a observat o scădere constantă a ionilor de cupru din apa uzată până la eliminarea totală a acestora, constatând că timpul necesar de epurare este de 160 de minute.



**Figura 4.13.** Variația randamentelor de epurare în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

În Figura 4.13. putem observa că randamentul de epurare a ajuns la 75,71% după o perioadă de timp de numai 30 de minute, crescând constant până la randamentul maxim de epurare într-un timp de 160 de minute.

În Figura 4.14. este reprezentată grafic scăderea concentrațiilor ionilor de cupru în intervalul de timp de 270 de minute, iar în Figura 4.15. este reprezentată grafic creșterea randamentelor de epurare, pornind de la o concentrație inițială de 1,00 mg/L  $\text{Cu}$  (II), utilizând o cantitate de 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 8 al ape uzate.

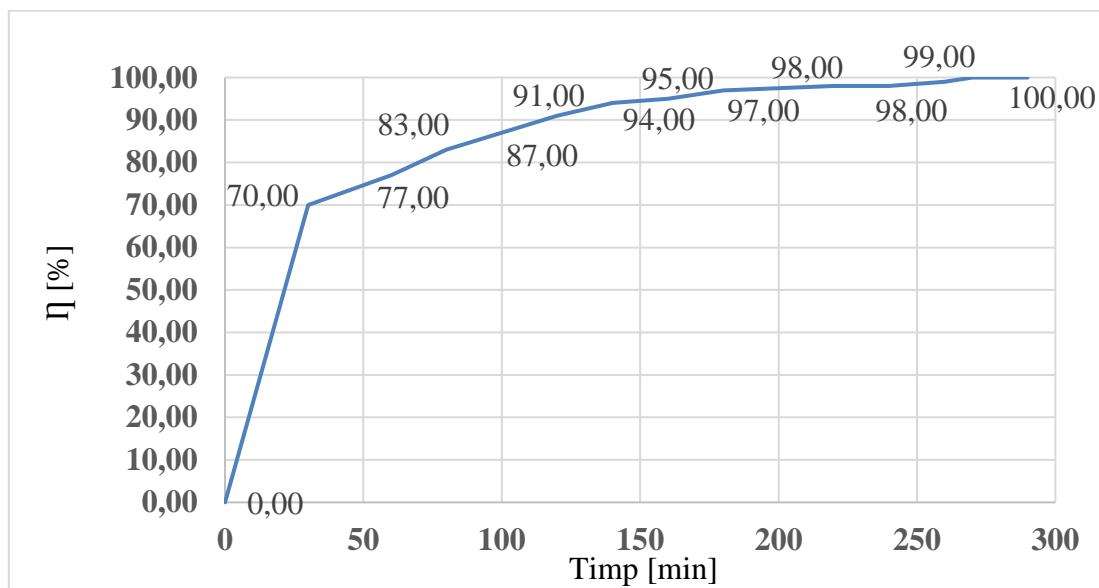


**Figura 4.14.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

În Figura 4.14. se observă scăderea bruscă a concentrației ionilor de cupru din apele uzate până la concentrația de 0,30 mg/L într-o perioadă de timp de 30 de minute. În următoarea



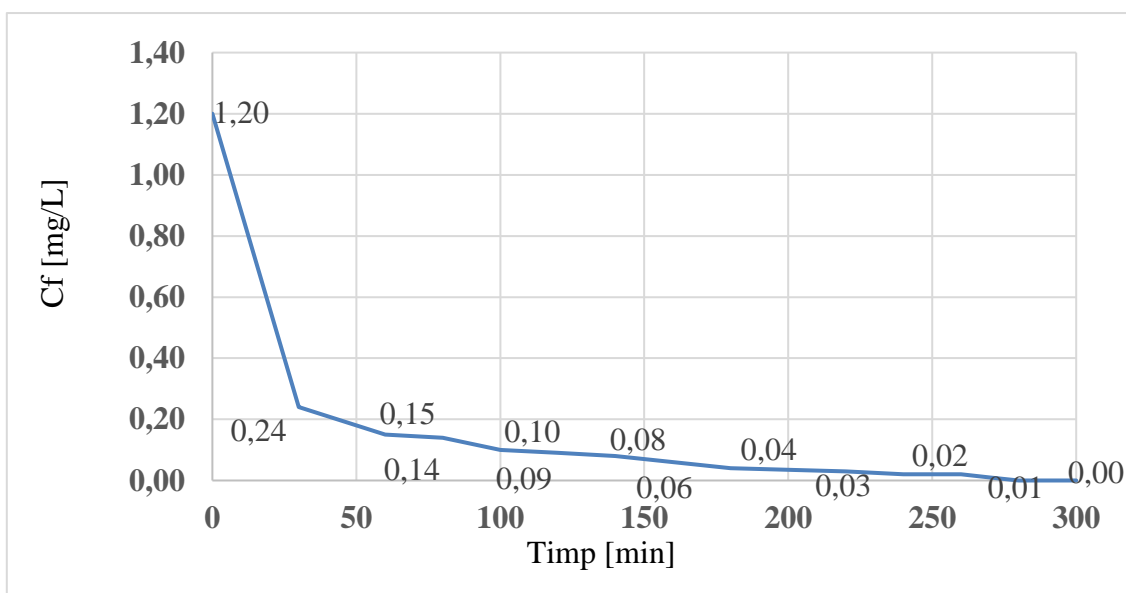
perioadă de timp, până la 270 de minute scăderea concentrațiilor ionilor de cupru este constantă până la îndepărtarea completă a acestora din apa uzată.



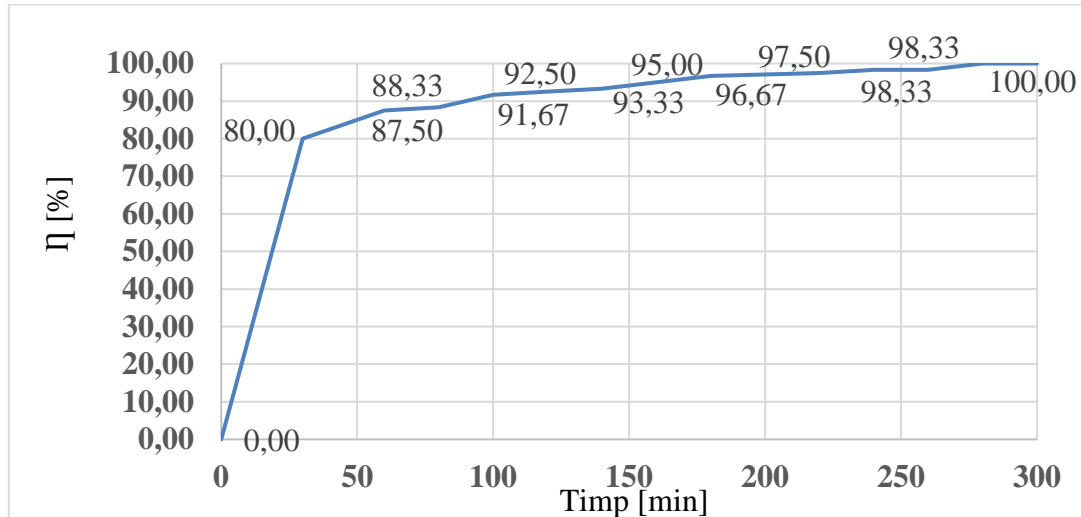
**Figura 4.15.** Variația randamentelor de epurare în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

Figura 4.15. prezintă creșterea mare a randamentului de epurare, de până la 70,00 % într-un interval scurt de timp. Se constată că eficiența de epurare crește constant până la atingerea randamentelor maxime.

În Figurile 4.16. și 4.17. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor ionilor de cupru și a randamentelor de epurare în timp în cazul eliminării unei concentrații de 1,20 mg/L din apele uzate utilizând o cantitate de 0,01 g magnetită, la pH-ul 8 al apei uzate.



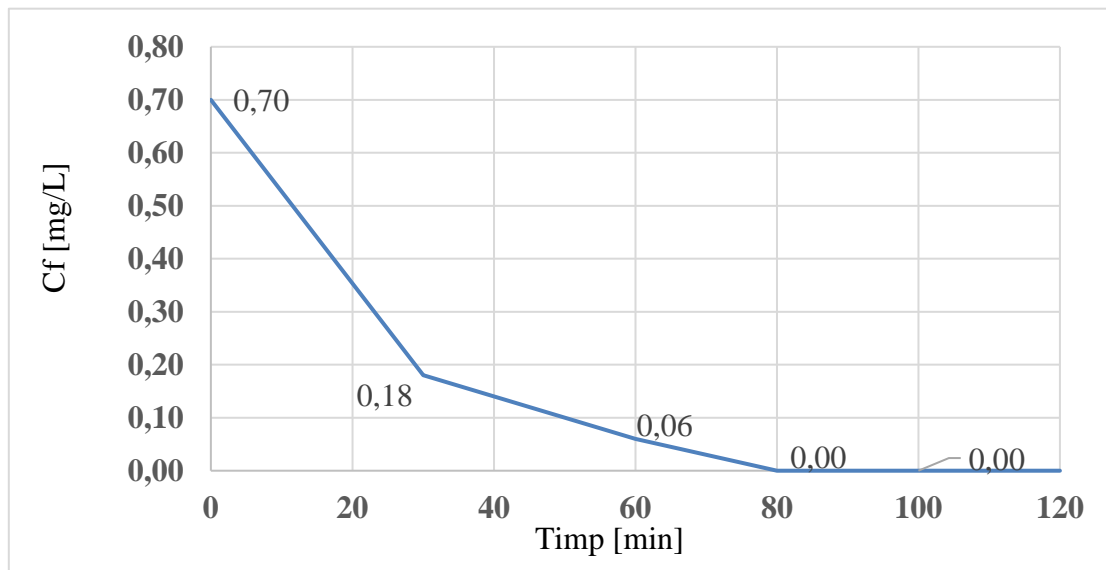
**Figura 4.16.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.



**Figura 4.17.** Variația randamentelor de epurare în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

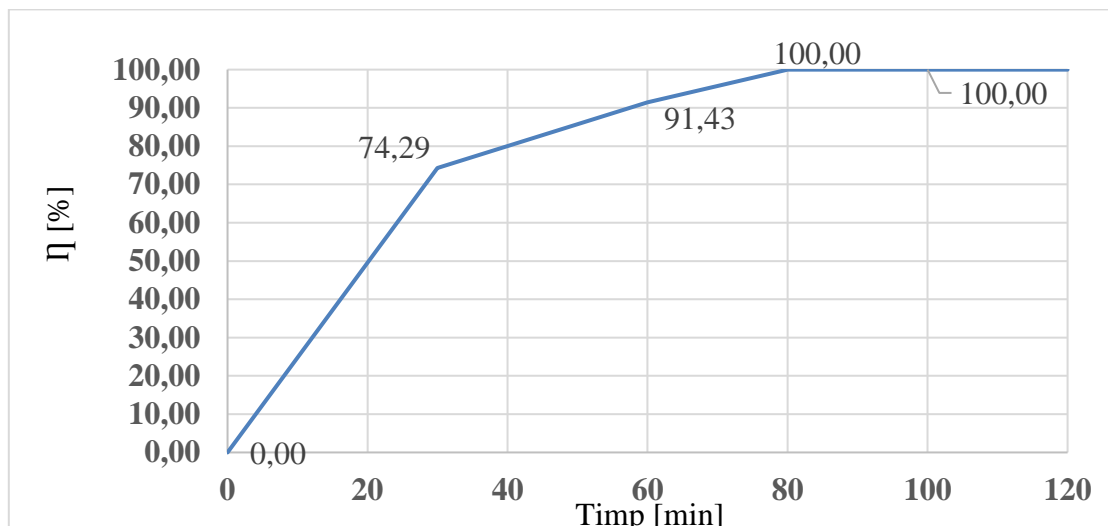
În primele 30 de minute de timp de epurare concentrația ionilor de cupru scade până la 0,24 mg/L, iar până la eliminarea completă a ionilor de cupru din apa uzată, aceasta scade constant până la timpul de epurare de 280 de minute (Figura 4.16.). De asemenea, în primele 30 de minute eficiența de epurare crește rapid până la 80,00 %, ajungând la randamentul maxim în 280 de minute (Figura 4.17.).

În Figurile 4.18. și 4.19. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor și respectiv a randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 0,70 mg/L  $\text{Cu}(\text{II})$  utilizând 0,02 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 8 al apei uzate.



**Figura 4.18.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

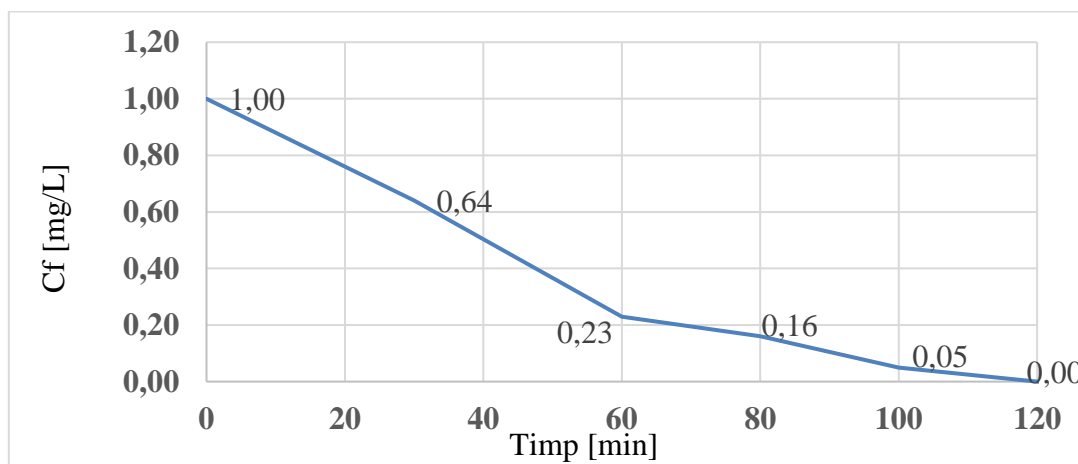
Din Figura 4.18. se observă scăderea rapidă a concentrației ionilor de cupru din apa uzată. Se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de numai 80 de minute.



**Figura 4.19.** Variația randamentelor de epurare în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

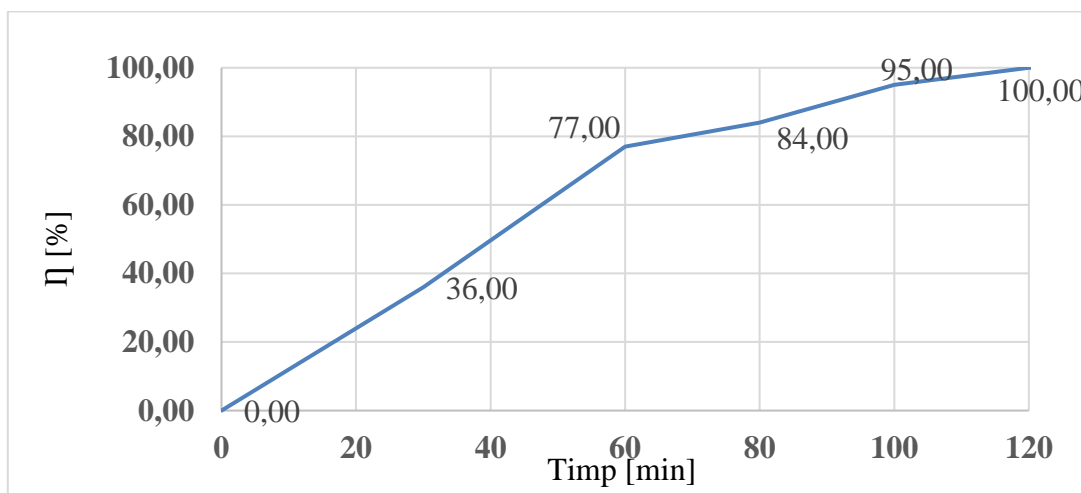
Din Figura 4.19. se observă creșterea rapidă a randamentelor de epurare a apei și se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de numai 80 de minute, ajungând la eficiența de epurare de 100,00 %.

În Figurile 4.20. și 4.21. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor și respectiv a randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,00 mg/L  $\text{Cu}(\text{II})$  utilizând 0,02 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 8 al apei uzate.



**Figura 4.20.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

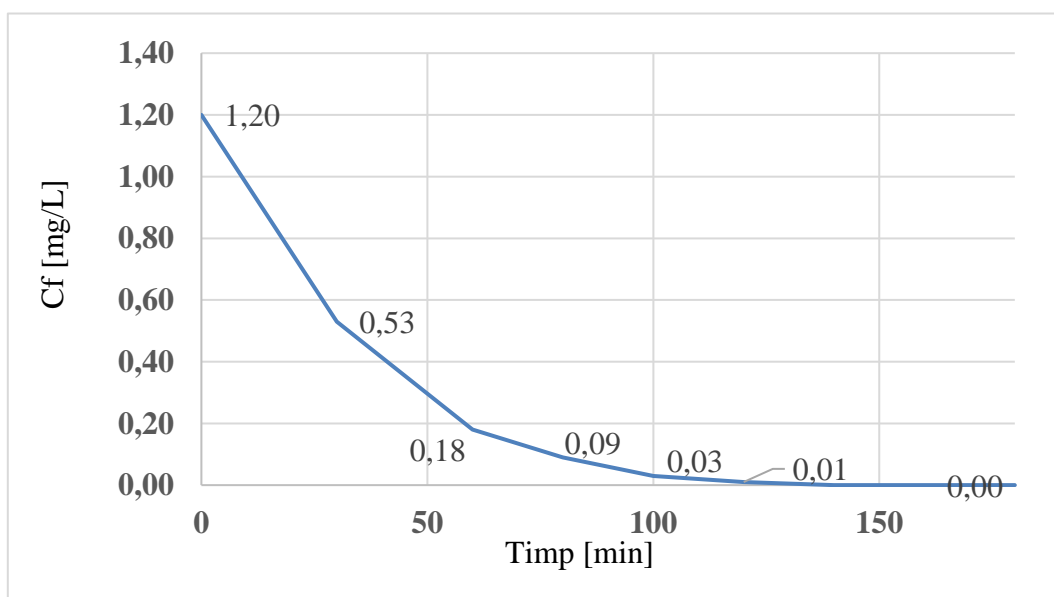
În Figura 4.20. se observă scăderea rapidă a concentrației ionilor de cupru din apa uzată. Concentrația ionilor de cupru a ajuns la 0,64 mg/L după 30 de minute, 0,23 mg/L după 60 de minute, 0,16 mg/L după 80 de minute, 0,05 mg/L după 100 de minute de timp de epurare. Se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de 120 de minute.



**Figura 4.21.** Variația randamentelor de epurare în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

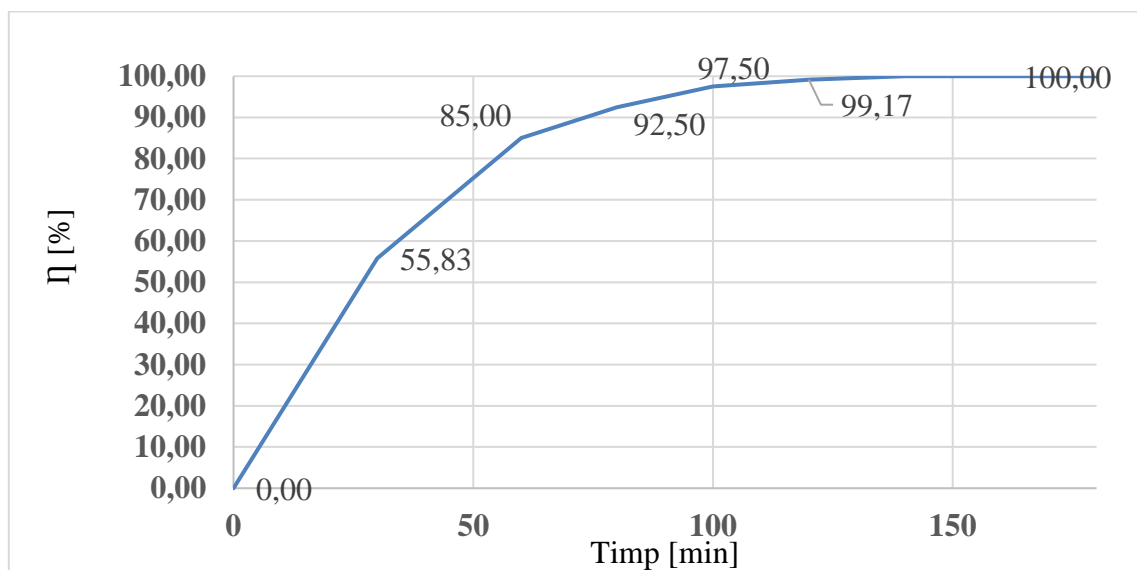
În Figura 4.21. se observă creșterea rapidă a randamentelor de epurare a apei. Se observă că după numai 60 de minute de timp de epurare, randamentul a ajuns la 77,00 %. Se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de 120 de minute, ajungând la eficiența de epurare de 100,00 %.

În Figurile 4.22. și 4.23. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor și a randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu}(\text{II})$  utilizând 0,02 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 8 al apei uzate.



**Figura 4.22.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

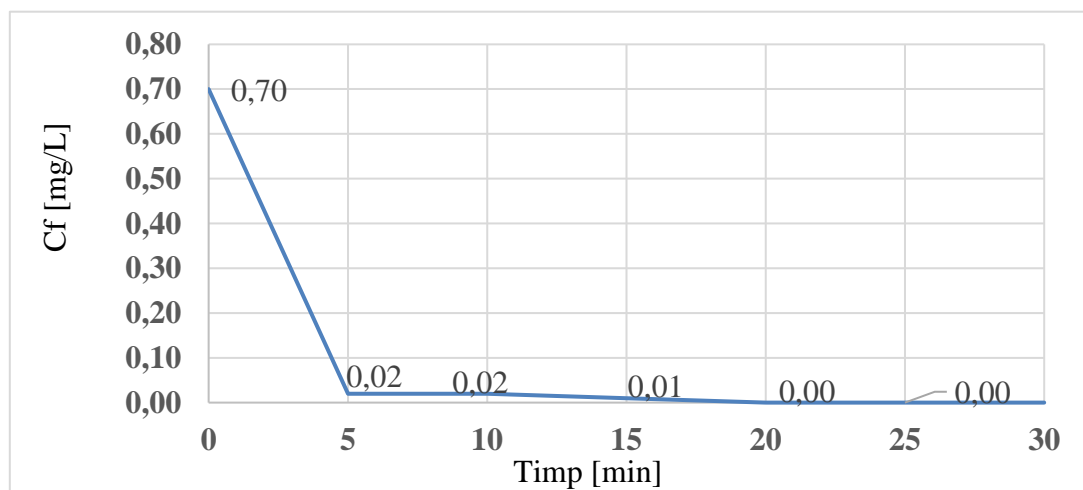
În Figura 4.22. se observă scăderea rapidă a concentrației ionilor de cupru din apa uzată până la îndepărtarea completă a acestora într-o perioadă de timp de 140 de minute, un timp necesar de epurare mai îndelungat decât în cazul îndepărtării a concentrațiilor 0,70 și 1,00 mg/L.



**Figura 4.23.** Variația randamentelor de epurare în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

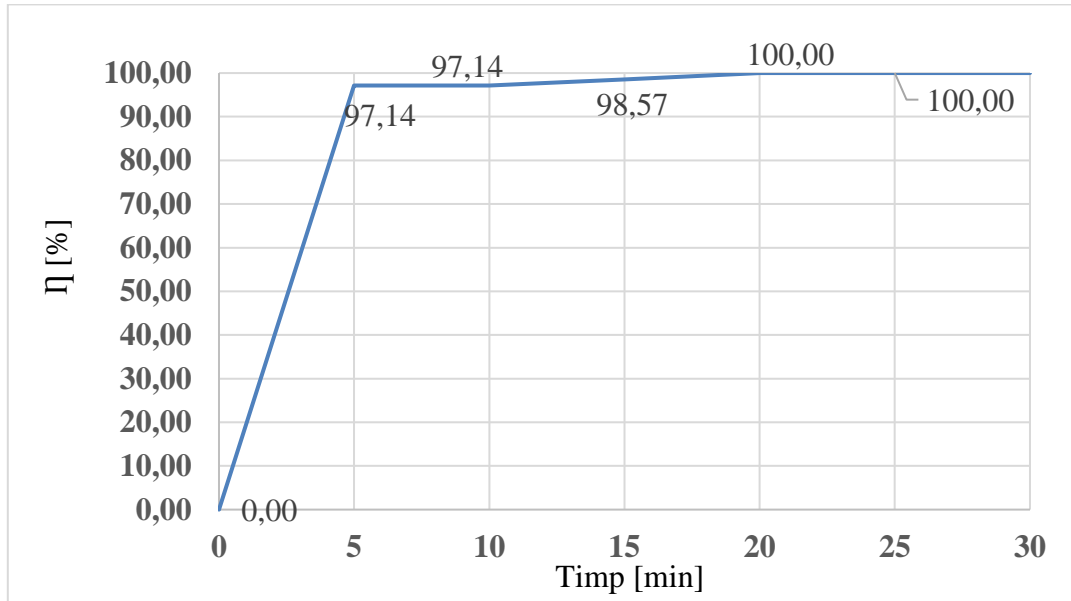
Creșterea randamentului de epurare s-a dovedit a fi una rapidă, după cum este reprezentat și în Figura 4.23., randamentul de epurare ajungând la 55,83 % după 30 de minute, 85,00 % după 60 de minute, 92,50 % după 80 de minute, 97,50 % după 100 de minute și s-a ajuns la randamentul maxim de 100,00 % după 140 de minute de timp de contact.

În Figura 4.24. este reprezentată grafic scăderea concentrațiilor ionilor de cupru în intervalul de timp de 270 de minute, iar în Figura 4.25. este reprezentată grafic creșterea randamentului de epurare, pornind de la o concentrație inițială de 0,70 mg/L Cu (II), utilizând o cantitate de 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 8 al apei uzate.



**Figura 4.24.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

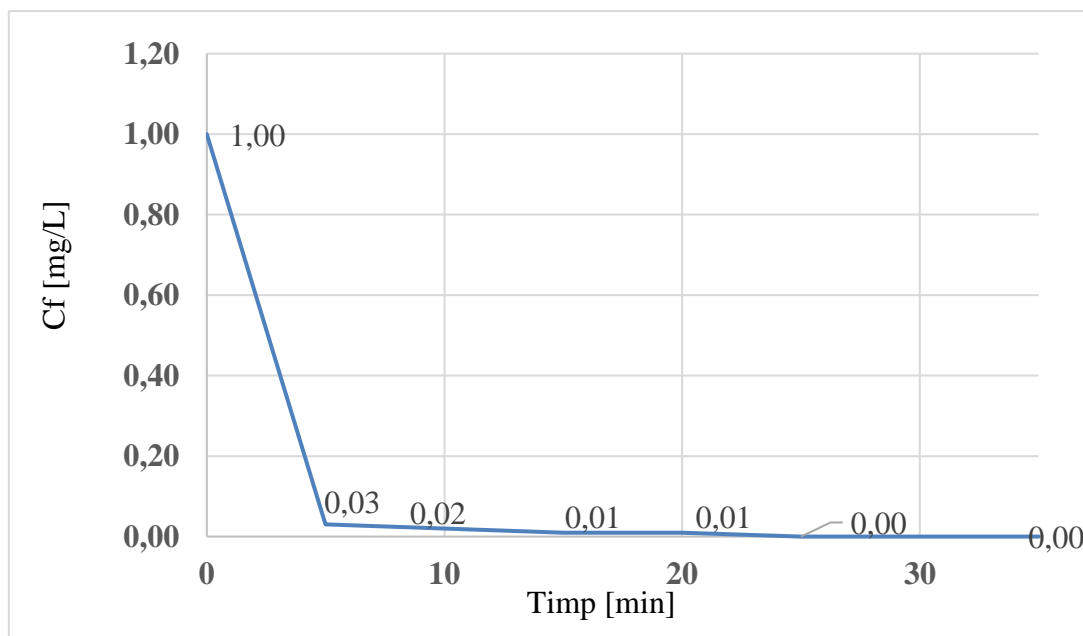
În Figura 4.24. se observă scăderea bruscă a concentrației ionilor de cupru din apele uzate până la concentrația de 0,02 mg/L într-o perioadă de timp de numai 5 minute. În următoarea perioadă de timp, până la 20 de minute scăderea concentrațiilor ionilor de cupru este constantă până la îndepărtarea completă a acestora din apa uzată.



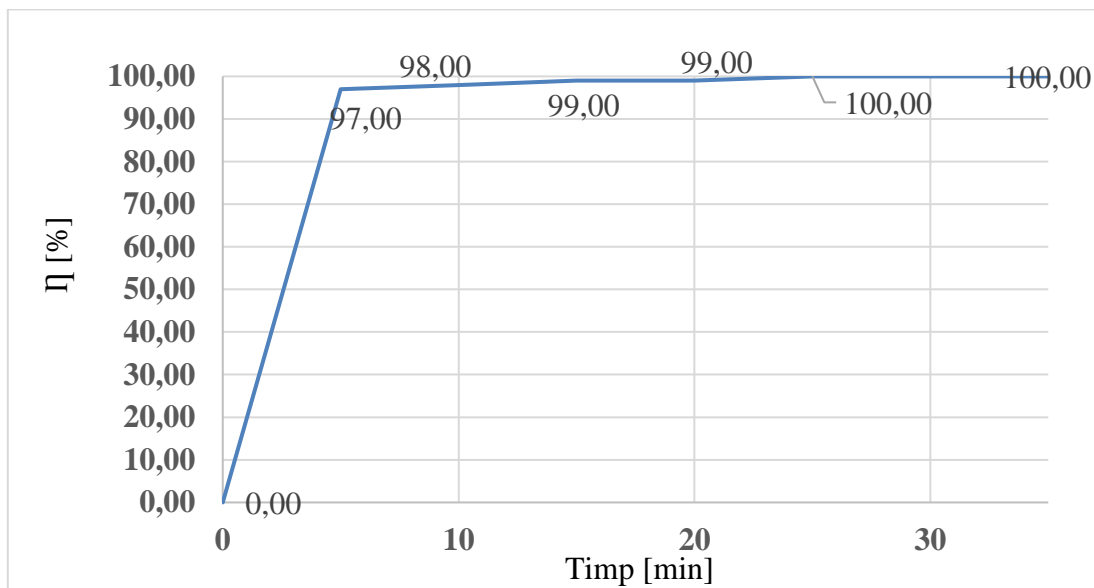
**Figura 4.25.** Variația randamentelor de epurare în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

Figura 4.25. prezintă creșterea mare a randamentului de epurare, de până la 97,14 % într-un interval scurt de timp (5 minute). Se constată că randamentul de epurare crește constant până la atingerea eficienței maxime (100,00 %).

În Figurile 4.26. și 4.27. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor ionilor de cupru și a randamentelor de epurare în timp în cazul eliminării unei concentrații de 1,00 mg/L din apele uzate utilizând o cantitate de 0,20 g magnetită, la pH-ul 8 al apei uzate.



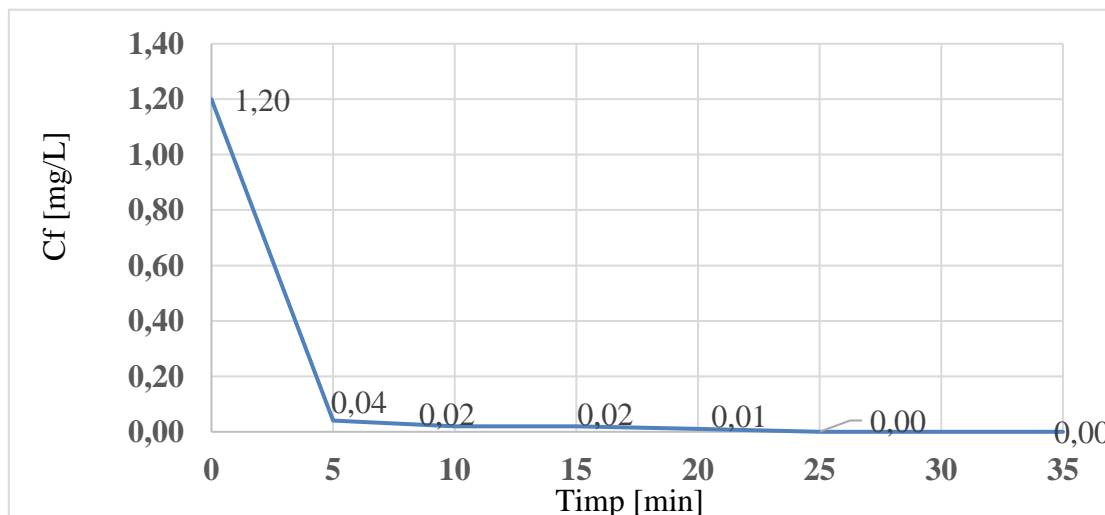
**Figura 4.26.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.



**Figura 4.27.** Variația randamentelor de epurare în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

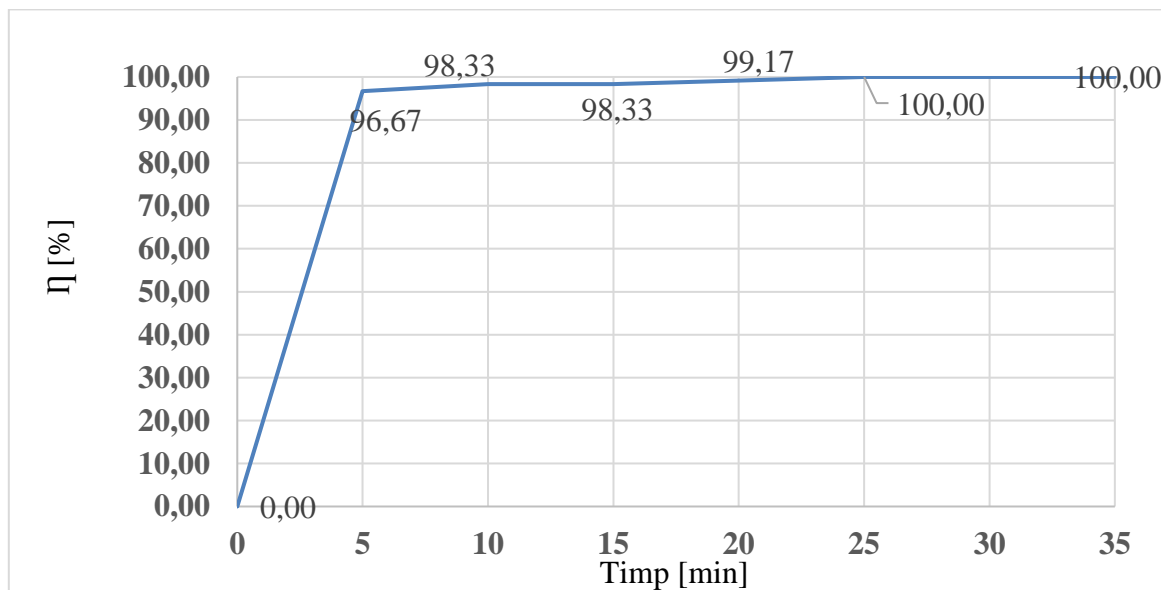
În primele 5 de minute de timp de epurare concentrația ionilor de cupru scade până la 0,03 mg/L, iar până la eliminarea completă a ionilor de cupru din apa uzată, aceasta scade constant în 25 de minute (Figura 4.26.). De asemenea, în primele 5 de minute eficiența de epurare crește rapid până la 97,00 %, ajungând la randamentul maxim în 25 de minute (Figura 4.27.).

În Figurile 4.28. și 4.29. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor și respectiv a randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu(II)}$  utilizând 0,20 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 8 al apei uzate.



**Figura 4.28.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

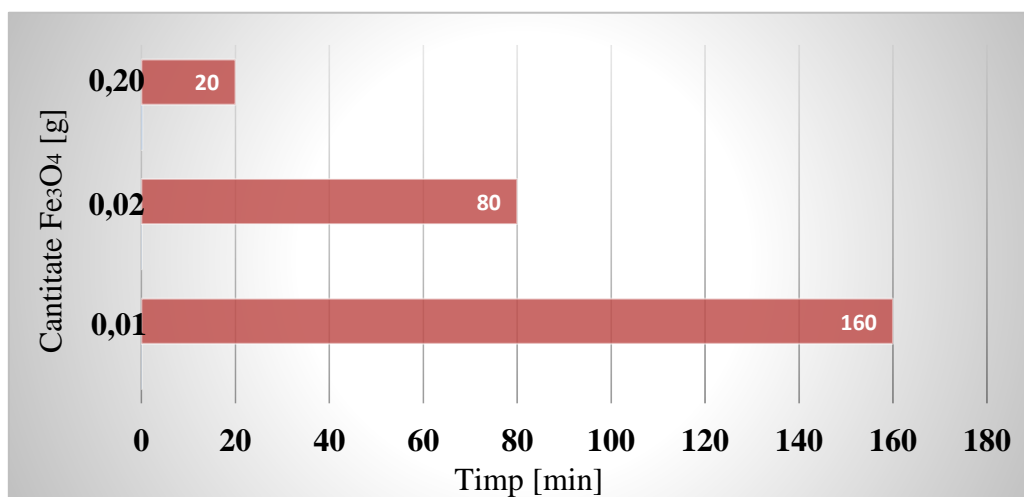
În Figura 4.28. se observă scăderea rapidă a concentrației ionilor de cupru din apa uzată. Se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de numai 25 de minute.



**Figura 4.29.** Variația randamentelor de epurare în timp pentru sistemul format din apă uzată ce conține 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH 8.

În Figura 4.29. se observă creșterea rapidă a randamentelor de epurare a apei și se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de numai 25 de minute, ajungând la eficiența de epurare de 100,00 %.

În figurile următoare (Figurile 4.30, 4.31 și 4.32) este reprezentat grafic timpul necesar de epurare pentru fiecare experiment în parte în funcție de concentrația ionilor de cupru din apele uzate și cantitățile de magnetită utilizate în cercetările experimentale.



**Figura 4.30.** Timpul necesar de epurare a apelor pentru concentrația de 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,20; 0,02 și 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 8.

Din Figura 4.30. reiese faptul că timpul necesar pentru îndepărtarea unei concentrații de ioni de cupru de 0,70 mg/L a fost de maxim 20 de minute în cazul utilizării unei cantități de 0,20 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , maxim 80 de minute utilizând o cantitate de 0,02 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și maxim 160 de minute folosind o cantitate de 0,01 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



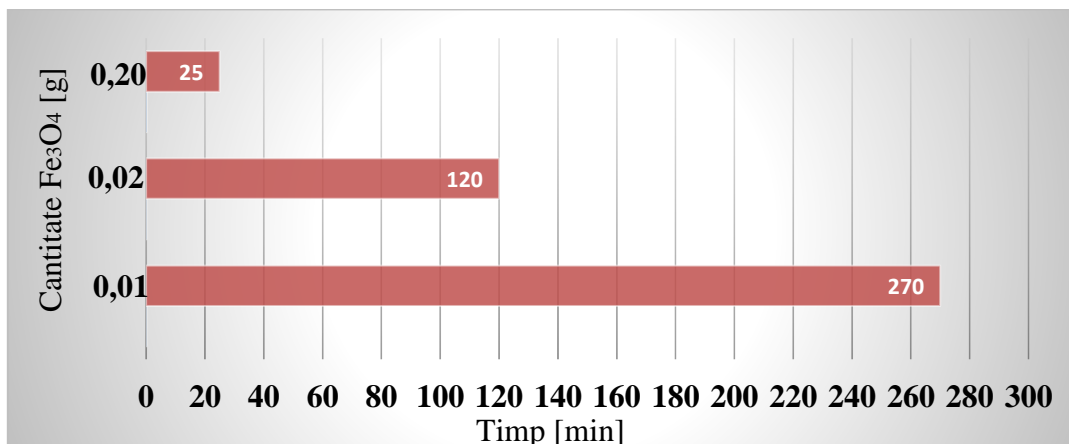


Figura 4.31. Timpul necesar de epurare a apelor pentru concentrația de 1,00 mg/L Cu<sup>2+</sup> utilizând 0,20; 0,02 și 0,01 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pH 8.

Din Figura 4.31. reiese faptul că timpul necesar pentru îndepărtarea unei concentrații de ioni de cupru de 1,00 mg/L a fost de maxim 25 de minute în cazul utilizării unei cantități de 0,20 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, maxim 120 de minute utilizând o cantitate de 0,02 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și maxim 270 de minute folosind o cantitate de 0,01 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Se observă că, față de rezultatele prezentate în Figura 4.30., timpul de epurare utilizând o cantitate de 0,20 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> este apropiat, pe când, în celelalte două cazuri, timpul de epurare necesar a crescut considerabil.

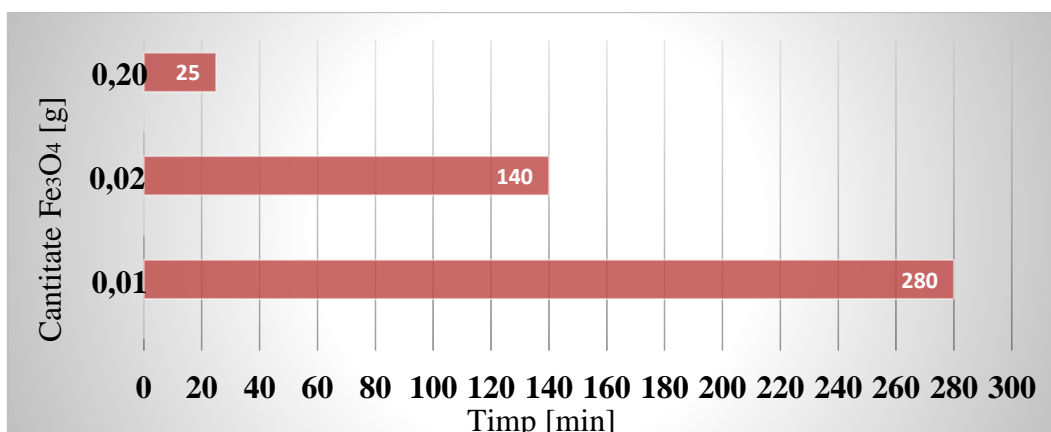
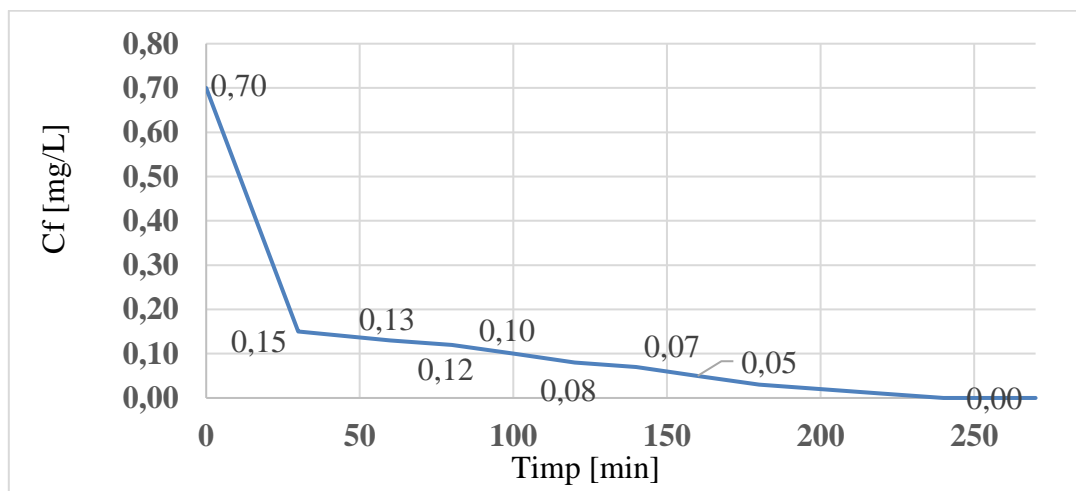


Figura 4.32. Timpul necesar de epurare a apelor pentru concentrația de 1,20 mg/L Cu<sup>2+</sup> utilizând 0,20; 0,02 și 0,01 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pH 8.

Din Figura 4.32. reiese faptul că timpul necesar pentru îndepărtarea unei concentrații de ioni de cupru de 1,20 mg/L a fost de maxim 25 de minute în cazul utilizării unei cantități de 0,20 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, maxim 140 de minute utilizând o cantitate de 0,02 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și maxim 280 de minute folosind o cantitate de 0,01 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Se observă că, față de rezultatele prezentate în Figura 4.30., timpul de epurare utilizând o cantitate de 0,20 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> este apropiat, pe când, în celelalte două cazuri, timpul de epurare necesar este aproape dublu. Totuși, aceste rezultate sunt apropiate față de cele prezentate în Figura 4.31.

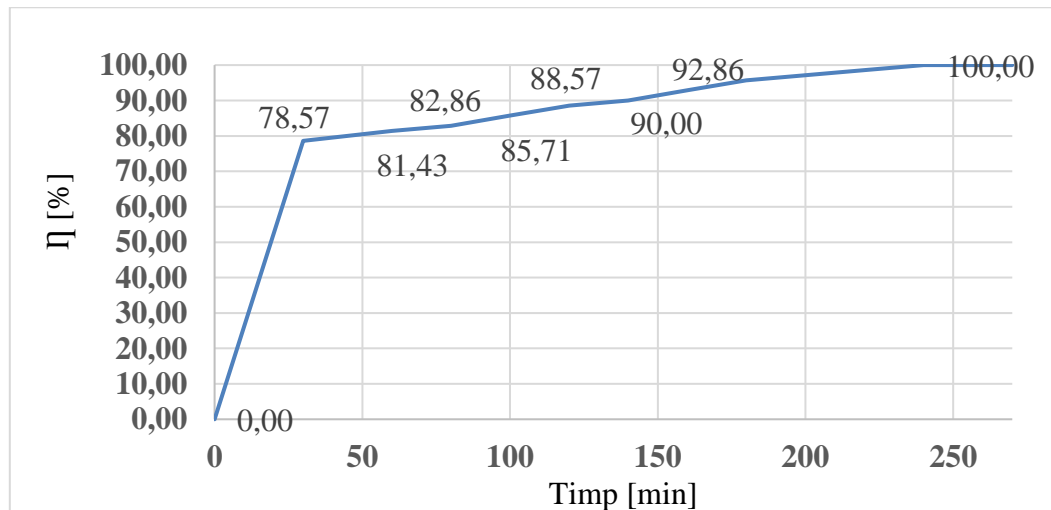
În figurile 4.33. și 4.34. sunt reprezentate grafic variația concentrațiilor ionilor de cupru și respectiv a randamentelor de epurare în cazul eliminării ionilor de cupru din apele uzate în

concentrație de 0,70 mg/L, utilizând o cantitate de 0,01 g nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la valoarea pH-ului 11.5.



**Figura 4.33.** Variația concentrațiilor în timp în vederea îndepărtării a 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

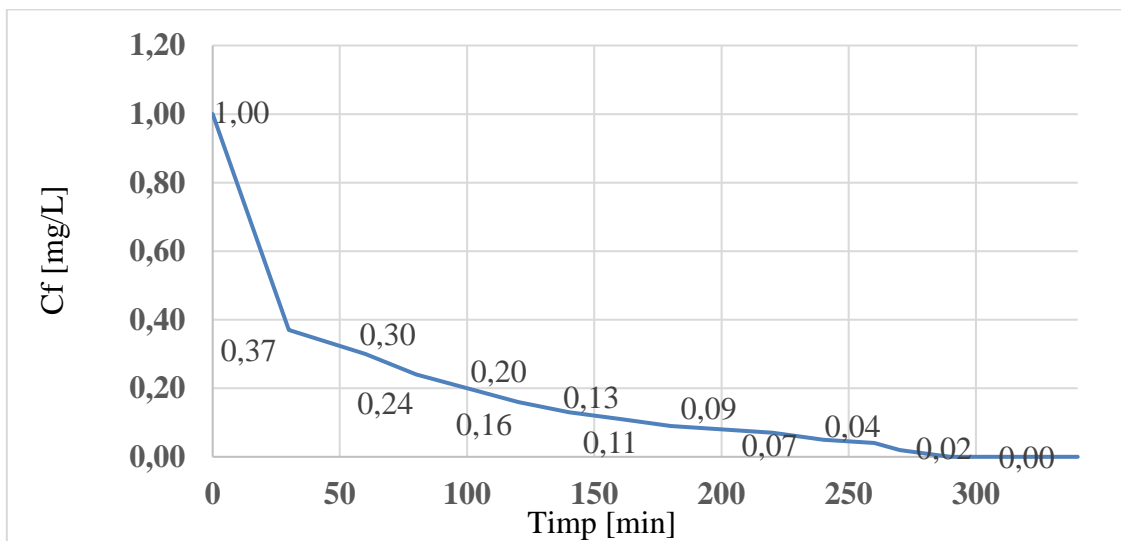
În Figura 4.33. se observă variația concentrațiilor ionilor de cupru în timp. S-a constatat o scădere bruscă până la concentrația de 0,15 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  într-o perioadă de 30 de minute. În următoarea perioadă de timp de epurare s-a observat o scădere constantă a ionilor de cupru din apa uzată până la eliminarea totală a acestora, constatând că timpul necesar de epurare este de 240 de minute.



**Figura 4.34.** Variația randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

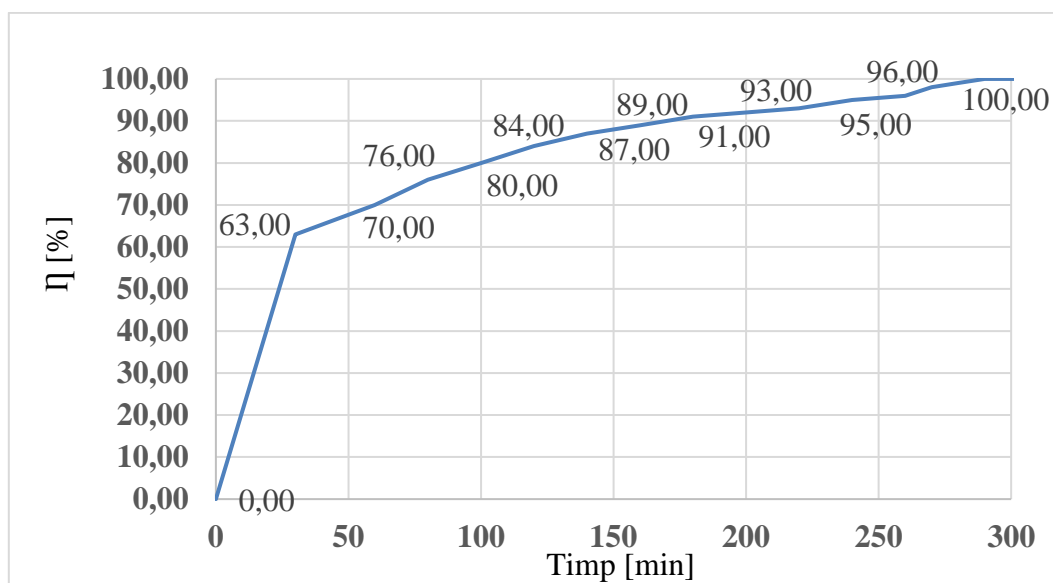
În Figura 4.34. putem observa că randamentul de epurare a ajuns la 78,57 % după o perioadă de timp de numai 30 de minute, crescând constant până la randamentul maxim de epurare într-un timp de 240 de minute.

În Figura 4.35. este reprezentată grafic scăderea concentrațiilor ionilor de cupru în intervalul de timp de 290 de minute, iar în Figura 4.36. este reprezentată grafic creșterea randamentelor de epurare, pornind de la o concentrație inițială de 1,00 mg/L  $\text{Cu}$  (II), utilizând o cantitate de 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 11.5 al apei uzate.



**Figura 4.35.** Variația concentrațiilor în timp în vederea îndepărtării a 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

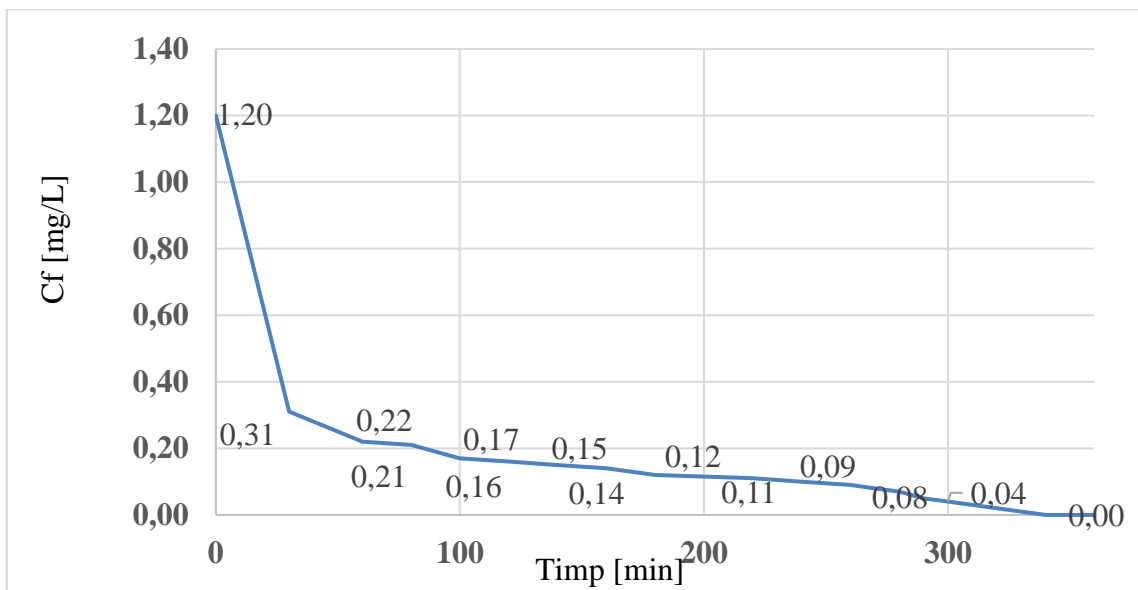
În Figura 4.35. se observă scăderea bruscă a concentrației ionilor de cupru din apele uzate până la concentrația de 0,37 mg/L într-o perioadă de timp de 30 de minute. În următoarea perioadă de timp, până la 290 de minute scăderea concentrațiilor ionilor de cupru este constantă până la îndepărtarea completă a acestora din apa uzată.



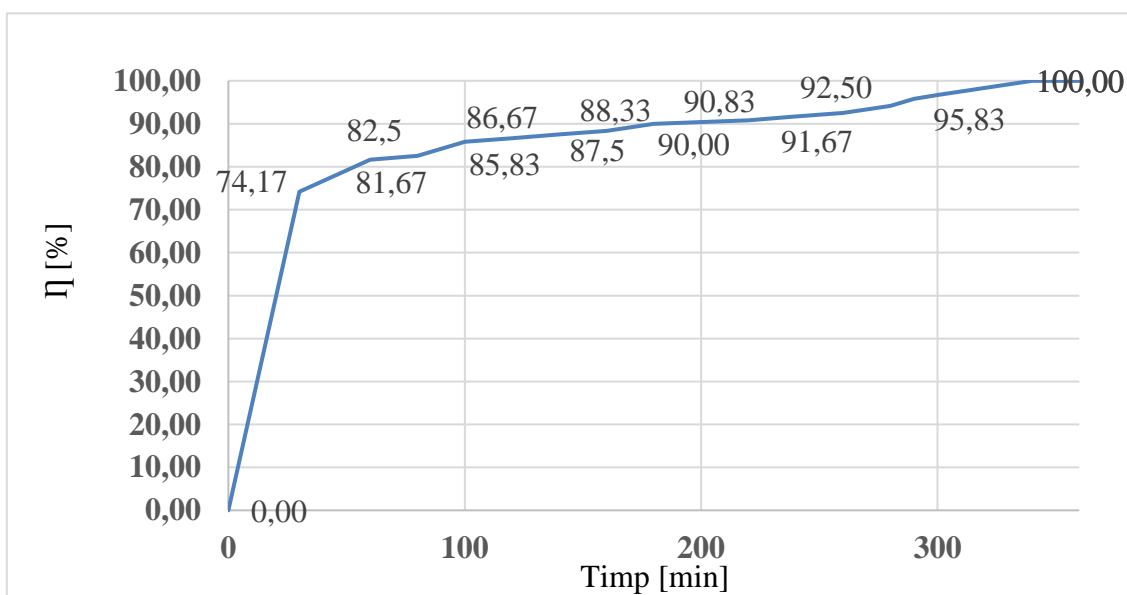
**Figura 4.36.** Variația randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

Figura 4.36. prezintă creșterea randamentului de epurare, de până la 63,00 % într-un interval scurt de timp. Se constată că eficiența de epurare crește constant până la atingerea eficienței maxime.

În Figurile 4.37. și 4.38. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor ionilor de cupru și a randamentelor de epurare în timp în cazul eliminării unei concentrații de 1,20 mg/L din apele uzate utilizând o cantitate de 0,01 g magnetită, la pH-ul 11.5 al apei uzate.



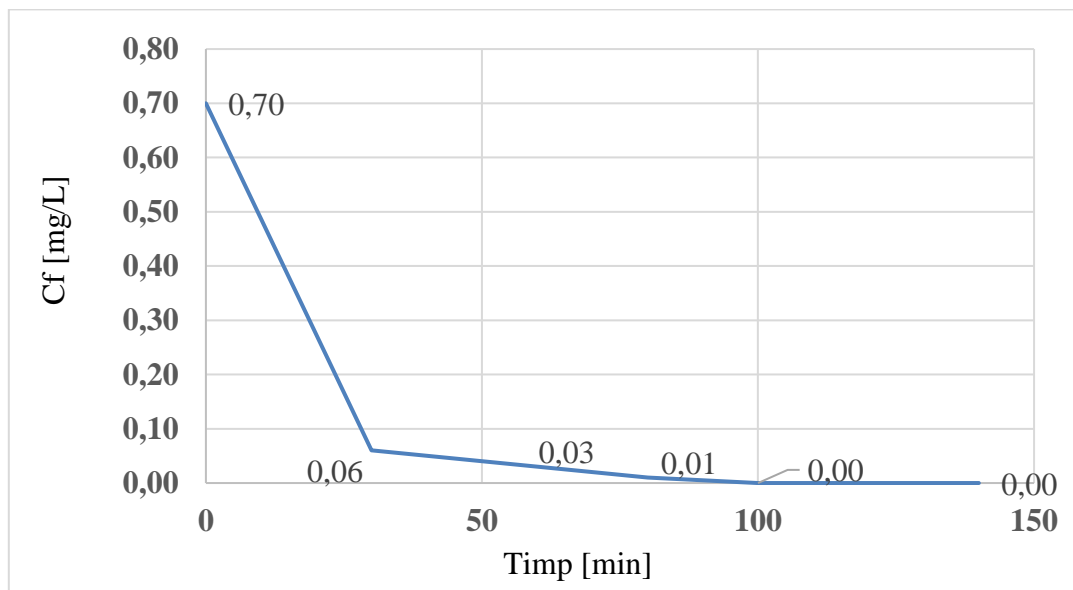
**Figura 4.37.** Variația concentrațiilor în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.



**Figura 4.38.** Variația randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,01 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

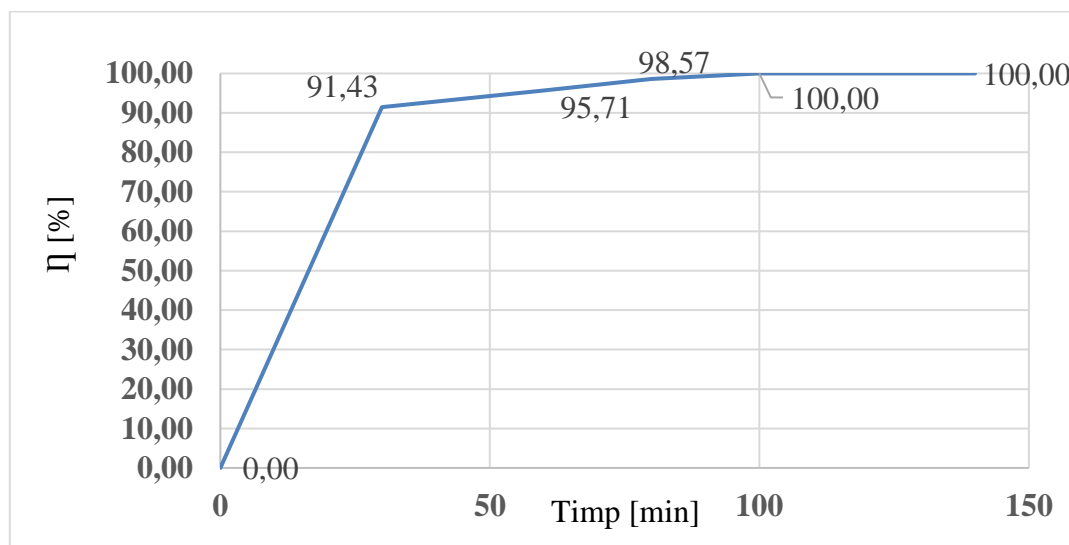
În primele 30 de minute de timp de epurare concentrația ionilor de cupru scade până la 0,31 mg/L, iar până la eliminarea completă a ionilor de cupru din apa uzată, aceasta scade constant până la timpul de epurare de 340 de minute (Figura 4.37.). De asemenea, în primele 30 de minute eficiența de epurare crește rapid până la 74.17 %, ajungând la randamentul maxim în 340 de minute (Figura 4.38.).

În Figurile 4.39. și 4.40. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor și respectiv a randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 0,70 mg/L  $\text{Cu(II)}$  utilizând 0,02 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 11.5 al apei uzate.



**Figura 4.39.** Variația concentrațiilor în timp în vederea îndepărtării a 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

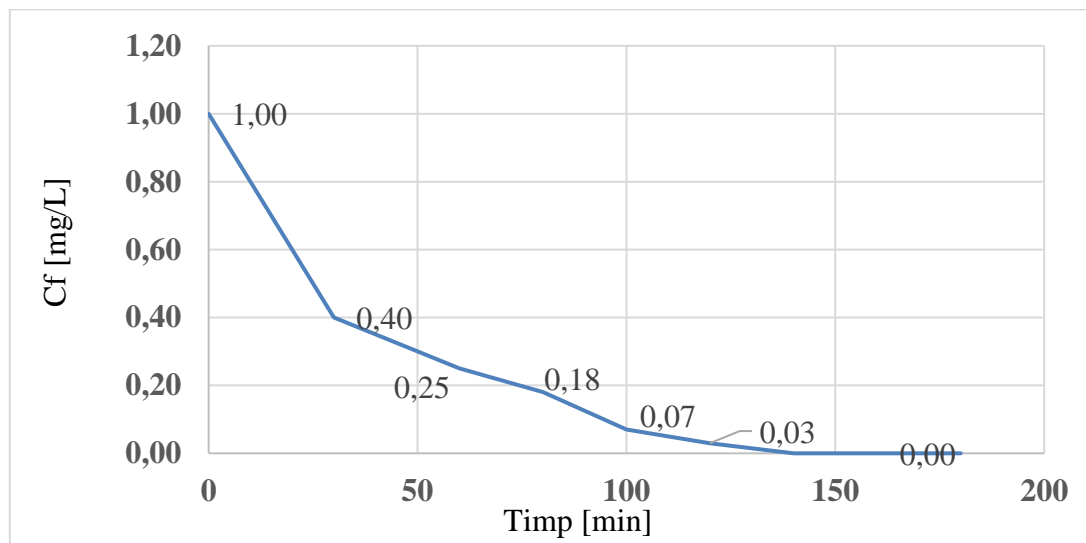
Din Figura 4.39. se observă scăderea rapidă a concentrației ionilor de cupru din apa uzată. Se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de numai 100 de minute.



**Figura 4.40.** Variația randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

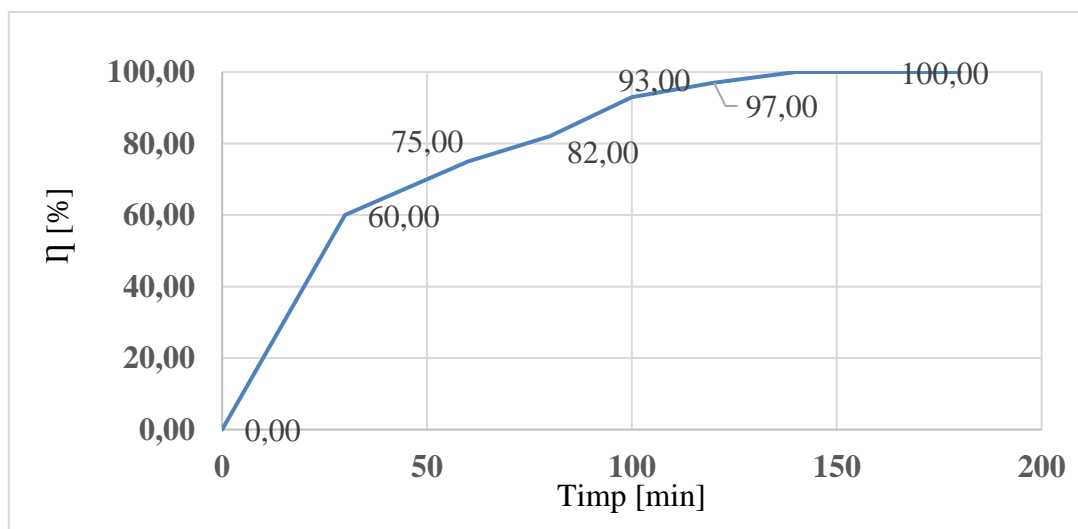
Din Figura 4.40. se observă creșterea rapidă a randamentelor de epurare a apei și se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de numai 100 de minute, ajungând la eficiența de epurare de 100,00 %.

În Figurile 4.41. și 4.42. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor și respectiv a randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,00 mg/L  $\text{Cu(II)}$  utilizând 0,02 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 11.5 al apei uzate.



**Figura 4.41.** Variația concentrațiilor în timp în vederea îndepărtării a 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

În Figura 4.41. se observă scăderea rapidă a concentrației ionilor de cupru din apa uzată. Concentrația ionilor de cupru a ajuns la 0,40 mg/L după 30 de minute, 0,25 mg/L după 60 de minute, 0,18 mg/L după 80 de minute, 0,07 mg/L după 100 de minute, 0,03 mg/L după 120 de minute de timp de epurare. Se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de 140 de minute.



**Figura 4.42.** Variația randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

În Figura 4.42. se observă creșterea rapidă a randamentelor de epurare a apei. Se observă că după numai 30 de minute de timp de epurare, randamentul a ajuns la 60,00 %. Se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de 140 de minute, ajungând la eficiența de epurare de 100,00 %.

În Figurile 4.43. și 4.44. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor și a randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu}(\text{II})$  utilizând 0,02 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 11.5 al apei uzate.

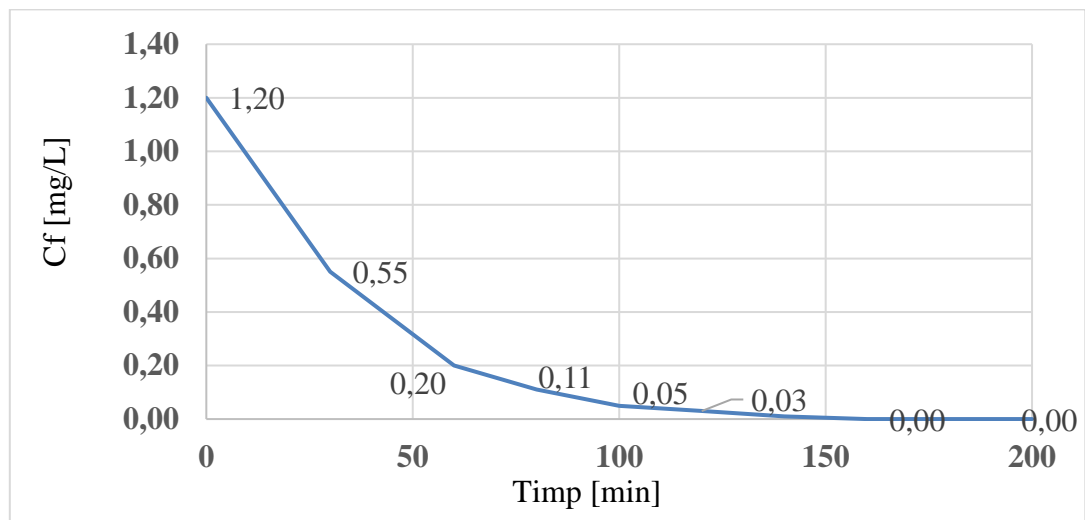


Figura 4.43. Variația concentrațiilor în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

În Figura 4.43. se observă scăderea rapidă a concentrației ionilor de cupru din apa uzată până la îndepărtarea completă a acestora într-o perioadă de timp de 160 de minute, un timp necesar de epurare mai îndelungat decât în cazul îndepărtării a concentrațiilor 0,70 și 1,00 mg/L.

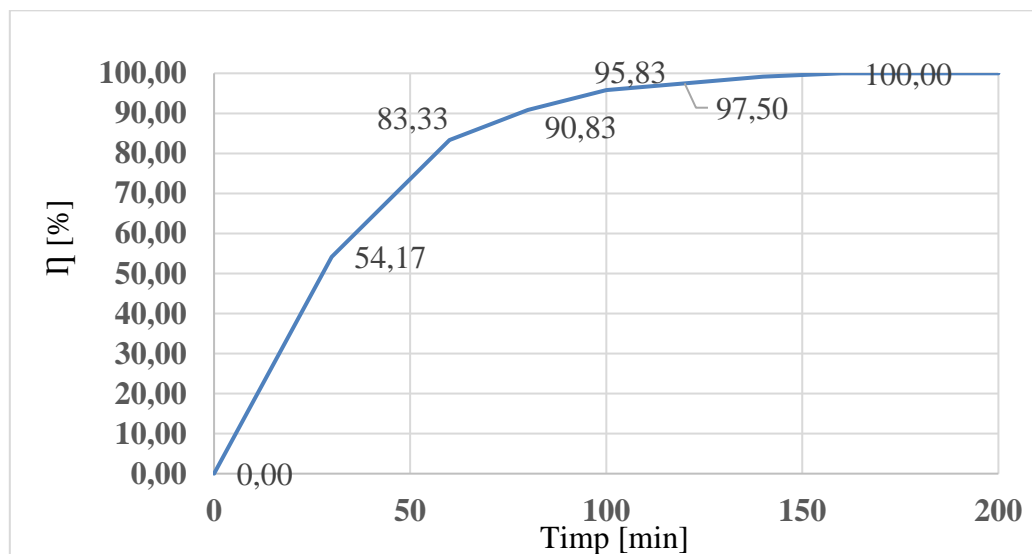
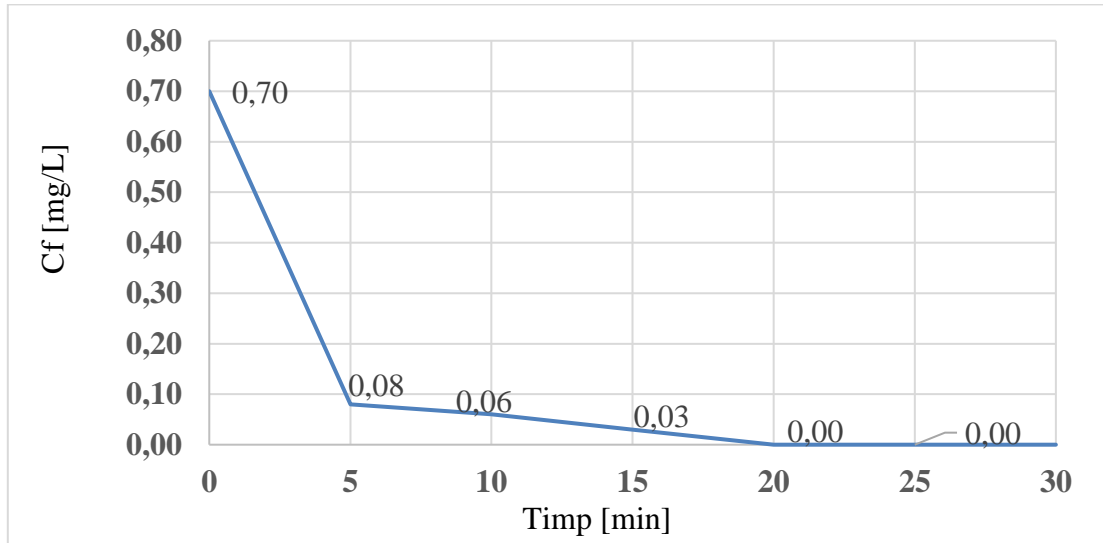


Figura 4.44. Variația randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,02 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

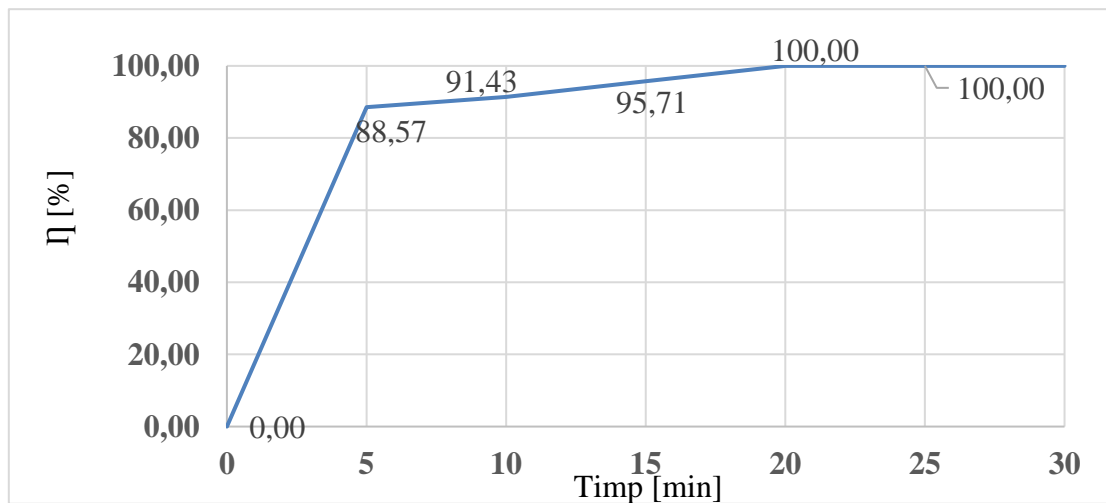
Creșterea randamentului de epurare s-a dovedit a fi una rapidă, după cum este reprezentat și în Figura 4.44., randamentul de epurare ajungând la 54,17 % după 30 de minute, 83,33 % după 60 de minute, 90,83 % după 80 de minute, 95,83 % după 100 de minute, 97,50 % după 120 de minute și s-a ajuns la randamentul maxim de 100,00 % după 160 de minute de timp de contact.

În Figura 4.45. este reprezentată grafic scăderea concentrațiilor ionilor de cupru în intervalul de timp de 270 de minute, iar în Figura 4.46. este reprezentată grafic creșterea randamentelor de epurare, pornind de la o concentrație inițială de 0,70 mg/L  $\text{Cu}$  (II), utilizând o cantitate de 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 11.5 al apei uzate.



**Figura 4.45.** Variația concentrațiilor în timp în vederea îndepărtării a 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

În Figura 4.45. se observă scăderea bruscă a concentrației ionilor de cupru din apele uzate până la concentrația de 0,08 mg/L într-o perioadă de timp de numai 5 minute. În următoarea perioadă de timp, până la 20 de minute scăderea concentrațiilor ionilor de cupru este constantă până la îndepărtarea completă a acestora din apa uzată.



**Figura 4.46.** Variația randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 0,70 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

Figura 4.46. prezintă creșterea mare a randamentului de epurare, de până la 88,57 % într-un interval scurt de timp (5 minute). Se constată că eficiența de epurare crește constant până la atingerea eficienței maxime (100,00 %).

În Figurile 4.47. și 4.48. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor ionilor de cupru și a randamentelor de epurare în timp în cazul eliminării unei concentrații de 1,00 mg/L din apele uzate utilizând o cantitate de 0,20 g magnetită, la pH-ul 11.5 al apele uzate.



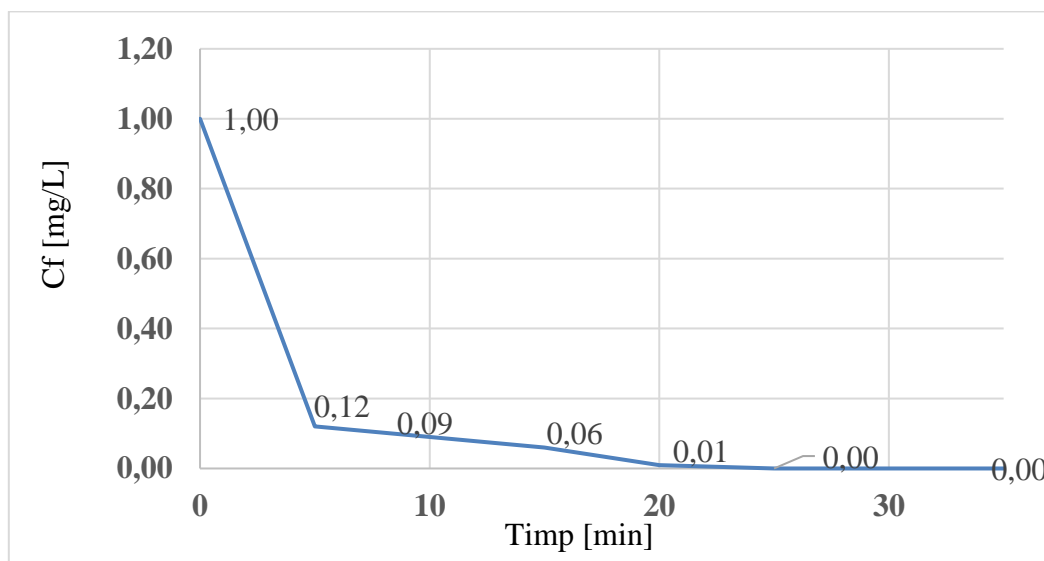


Figura 4.47. Variația concentrațiilor în timp în vederea îndepărtării a 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

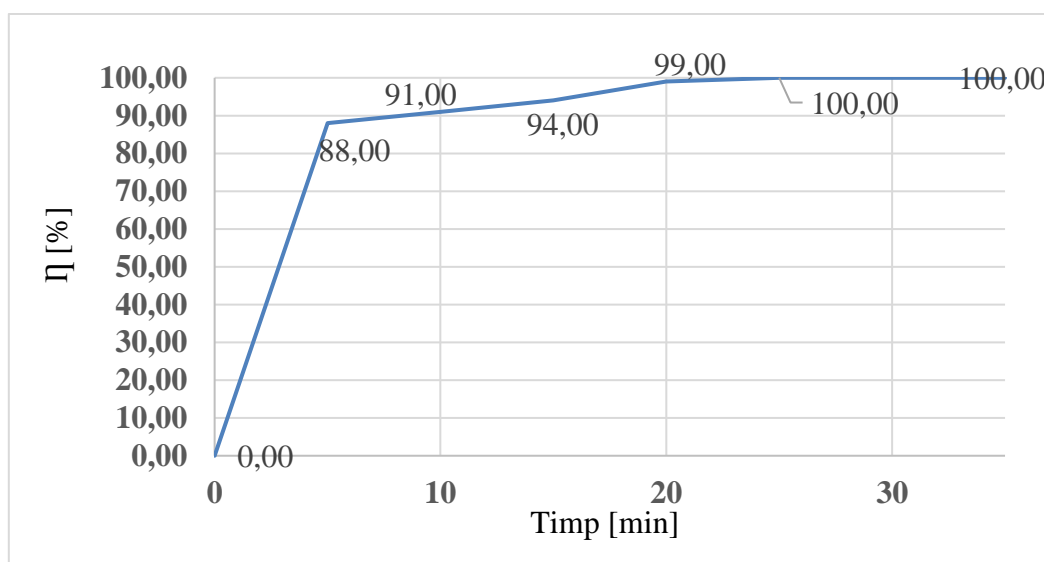


Figura 4.48. Variația randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,00 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

În primele 5 de minute de timp de epurare concentrația ionilor de cupru scade până la 0,12 mg/L, iar până la eliminarea completă a ionilor de cupru din apa uzată, aceasta scade constant până la timpul de epurare de 25 de minute (Figura 4.47.). De asemenea, în primele 5 de minute eficiența de epurare crește rapid până la 88,00 %, ajungând la randamentul maxim în 25 de minute (Figura 4.48.).

În Figurile 4.49. și 4.50. sunt reprezentate grafic variațiile concentrațiilor și respectiv a randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu}(\text{II})$  utilizând 0,20 g de nanomaterial oxidic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la pH-ul 11.5 al apei uzate.

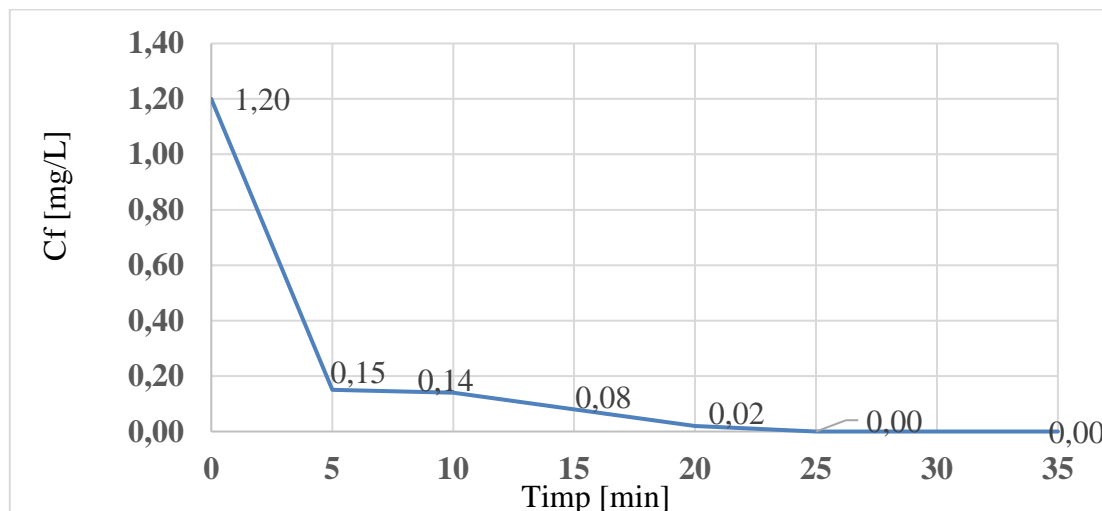


Figura 4.49. Variația concentrațiilor în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

În Figura 4.49. se observă scăderea rapidă a concentrației ionilor de cupru din apa uzată. Se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de numai 25 de minute.

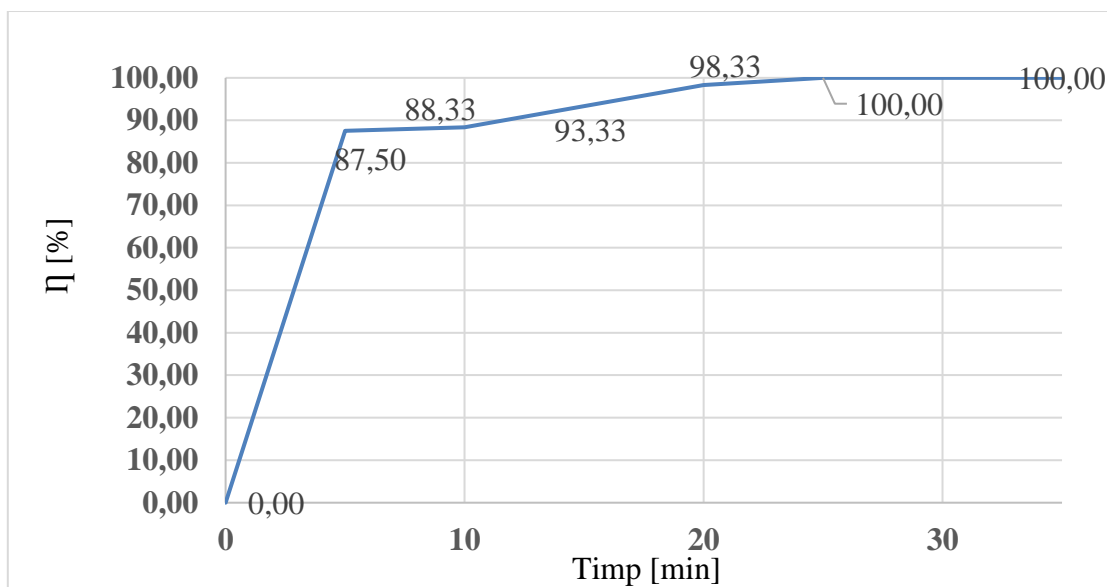


Figura 4.50. Variația randamentelor de epurare în timp în vederea îndepărtării a 1,20 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  utilizând 0,20 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , pH 11.5.

În Figura 4.50. se observă creșterea rapidă a randamentelor de epurare a apei și se constată că eliminarea completă a ionilor de cupru s-a realizat într-o perioadă de timp de numai 25 de minute, ajungând la eficiența de epurare de 100,00 %.

În figurile următoare (Figurile 4.51, 4.52 și 4.53) este reprezentat grafic timpul necesar de epurare pentru fiecare experiment în parte în funcție de concentrația ionilor de cupru din apele uzate și cantitățile de magnetită utilizate în cercetările experimentale.

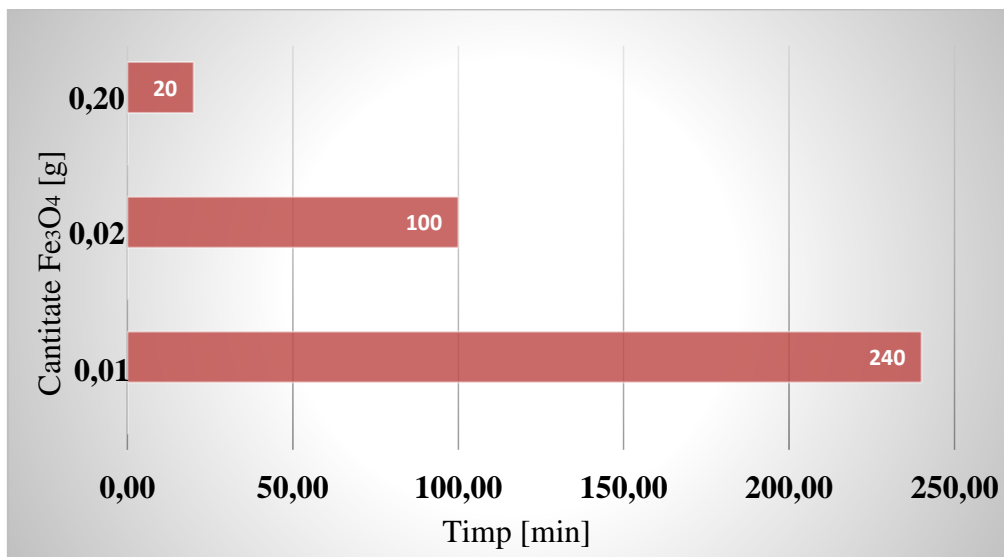


Figura 4.51. Timpul necesar de epurare a apelor pentru concentrația de 0,70 mg/L Cu<sup>2+</sup> utilizând 0,20; 0,02 și 0,01 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pH 11.5.

Din Figura 4.51. reiese faptul că timpul necesar pentru îndepărtarea unei concentrații de ioni de cupru de 0,70 mg/L a fost de maxim 20 de minute în cazul utilizării unei cantități de 0,20 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, maxim 100 de minute utilizând o cantitate de 0,02 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și maxim 240 de minute folosind o cantitate de 0,01 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

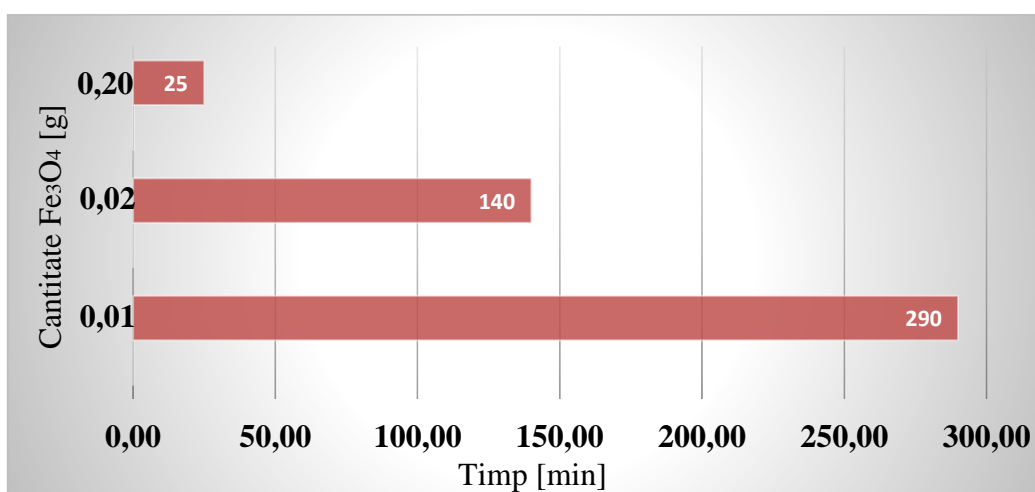
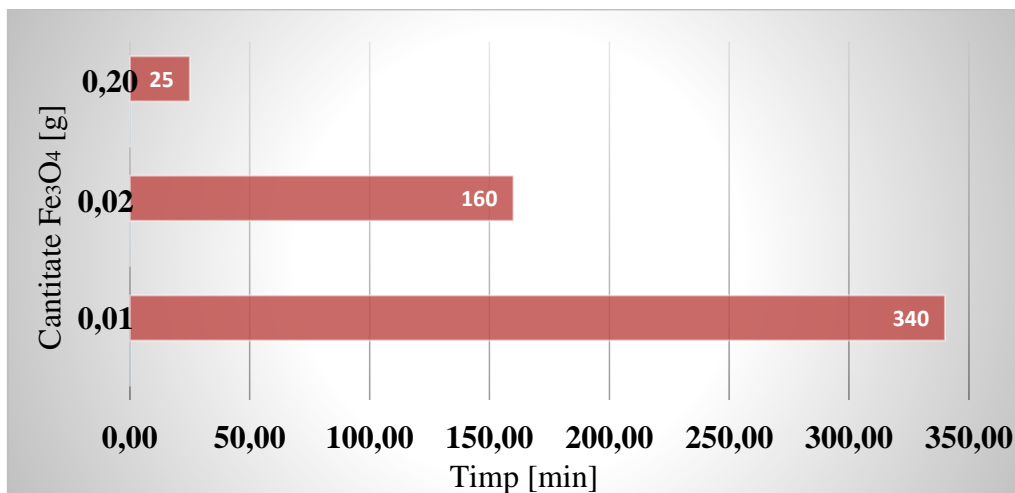


Figura 4.52. Timpul necesar de epurare a apelor pentru concentrația de 1,00 mg/L Cu<sup>2+</sup> utilizând 0,20; 0,02 și 0,01 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pH 11.5.

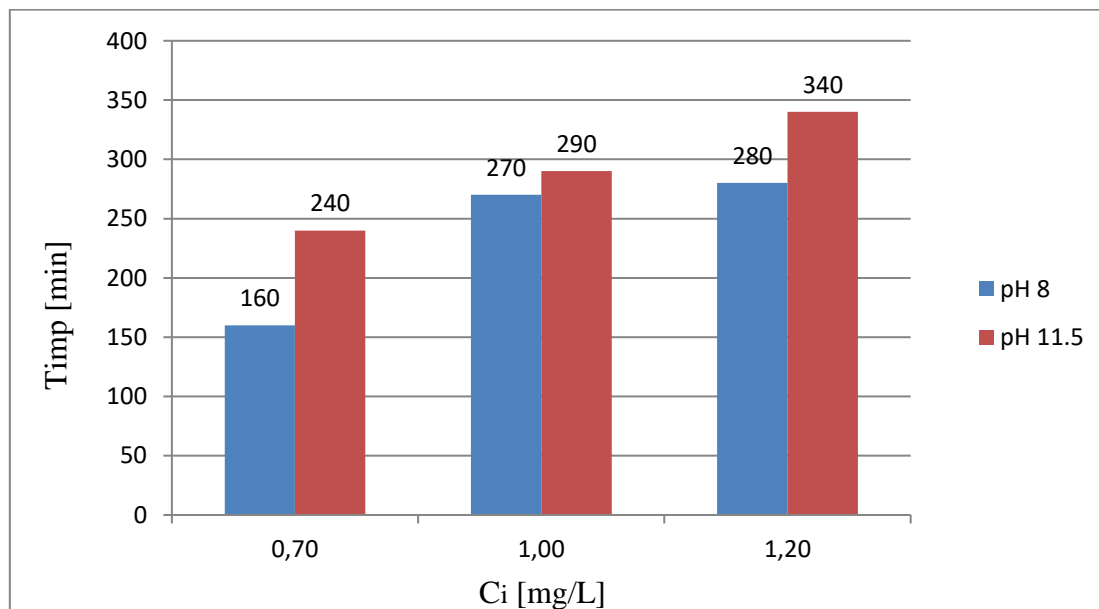
Din Figura 4.52. reiese faptul că timpul necesar pentru îndepărtarea unei concentrații de ioni de cupru de 1,00 mg/L a fost de maxim 25 de minute în cazul utilizării unei cantități de 0,20 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, maxim 140 de minute utilizând o cantitate de 0,02 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și maxim 290 de minute folosind o cantitate de 0,01 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Se observă că, față de rezultatele prezentate în Figura 4.51., timpul de epurare utilizând o cantitate de 0,20 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> este apropiat, pe când, în celelalte două cazuri, timpul de epurare necesar a crescut.



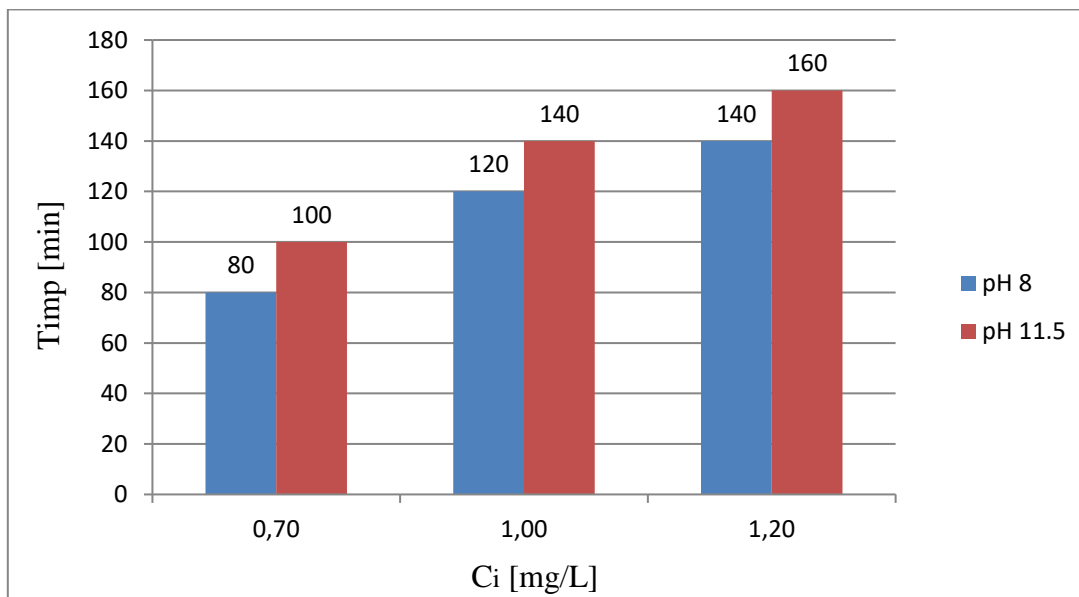
**Figura 4.53.** Timpul necesar de epurare a apelor pentru concentrația de 1,20 mg/L Cu<sup>2+</sup> utilizând 0,20; 0,02 și 0,01 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pH 11.5.

Din Figura 4.53. reiese faptul că timpul necesar pentru îndepărtarea unei concentrații de ioni de cupru de 1,20 mg/L a fost de maxim 25 de minute în cazul utilizării unei cantități de 0,20 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, maxim 160 de minute utilizând o cantitate de 0,02 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și maxim 340 de minute folosind o cantitate de 0,01 g de nanomaterial oxidic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

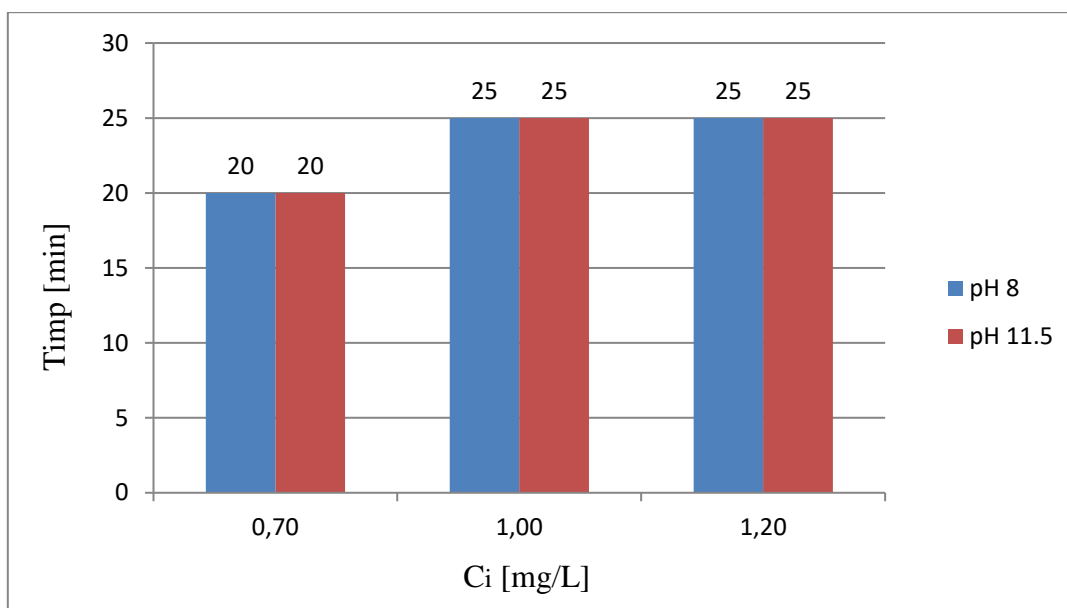
Eficiența de îndepărtare a ionilor de cupru din apa uzată a fost evaluată la două valori de pH, 8 și 11.5, în ambele cazuri ajungând la 100%, astfel diferența dintre acestea constă în timpul de contact. În figurile 4.54. – 4.56. sunt prezentate rezultatele pentru cele trei concentrații de ioni de cupru (0.70, 1.00 și respectiv 1.20 mg/L) în funcție de pH-ul apei uzate și timpul de contact necesar în cazul utilizării a 0.10, 0.20 și respectiv 2.00 g/L de magnetită (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



**Figura 4.54.** Influența pH-ului asupra îndepărtării ionilor de Cu<sup>2+</sup> din apele uzate pentru concentrațiile de poluant 0,70; 1,00; 1,20 mg/L în cazul utilizării a 0,10 g/L Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 4.55.** Influența pH-ului asupra îndepărtării ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate pentru concentrațiile de poluant 0,70; 1,00; 1,20 mg/L în cazul utilizării a 0,20 g/L  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figura 4.56.** Influența pH-ului asupra îndepărtării ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate având concentrațiile de poluant 0,70; 1,00; 1,20 mg/L în cazul utilizării a 2,00 g/L  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Din figurile 4.54. – 4.56. se observă că pH-ul este un parametru important în acest proces de epurare atunci când cantitatea de magnetită utilizată este mai mică deoarece creșterea valorii pH-ului la 11.5 conduce la un timp de epurare mai ridicat, pe când menținerea acestuia la valoarea 8 conduce la un timp de epurare mai scăzut. Cu cât cantitatea de magnetită utilizată crește cu atât diferența dintre timpul epurare la cele două valori ale pH-ului scade până ce timpul necesar de epurare se egalează (în cazul utilizării a 2.00 g/L  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Influența timpului de epurare asupra apei uzate la pH 8 și 11.5 a fost studiat și se poate observa în figurile 4.57. – 4.59.

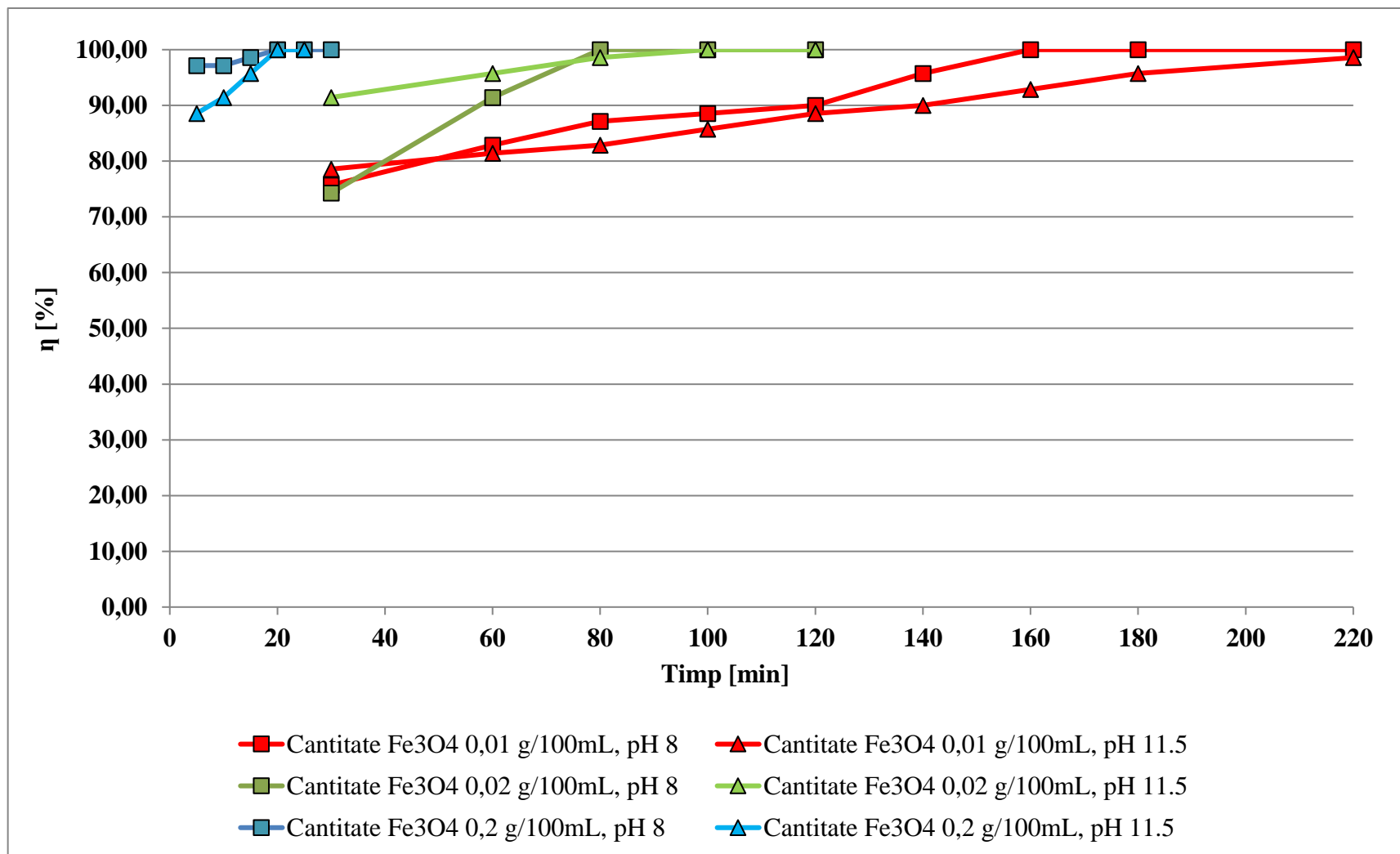
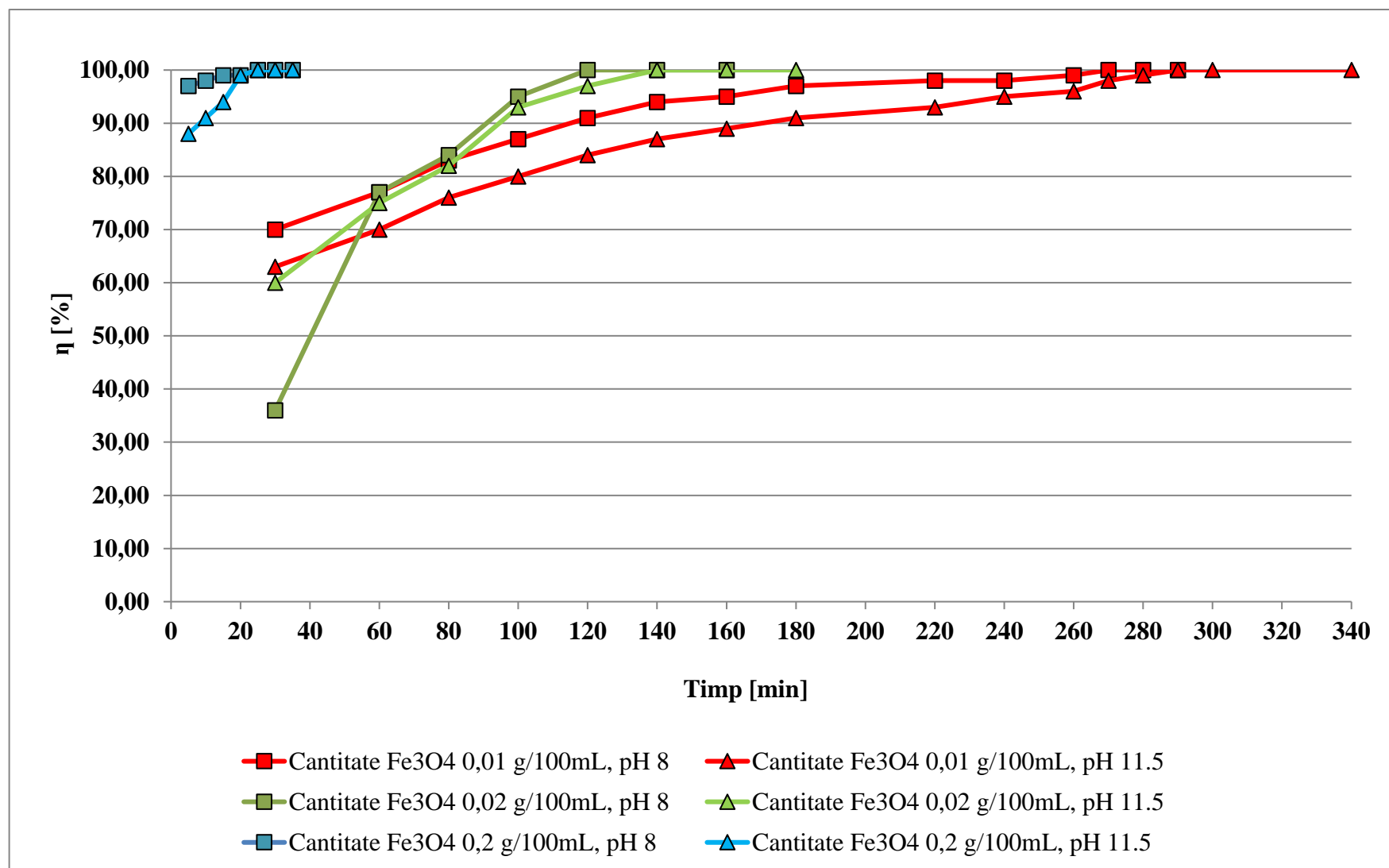
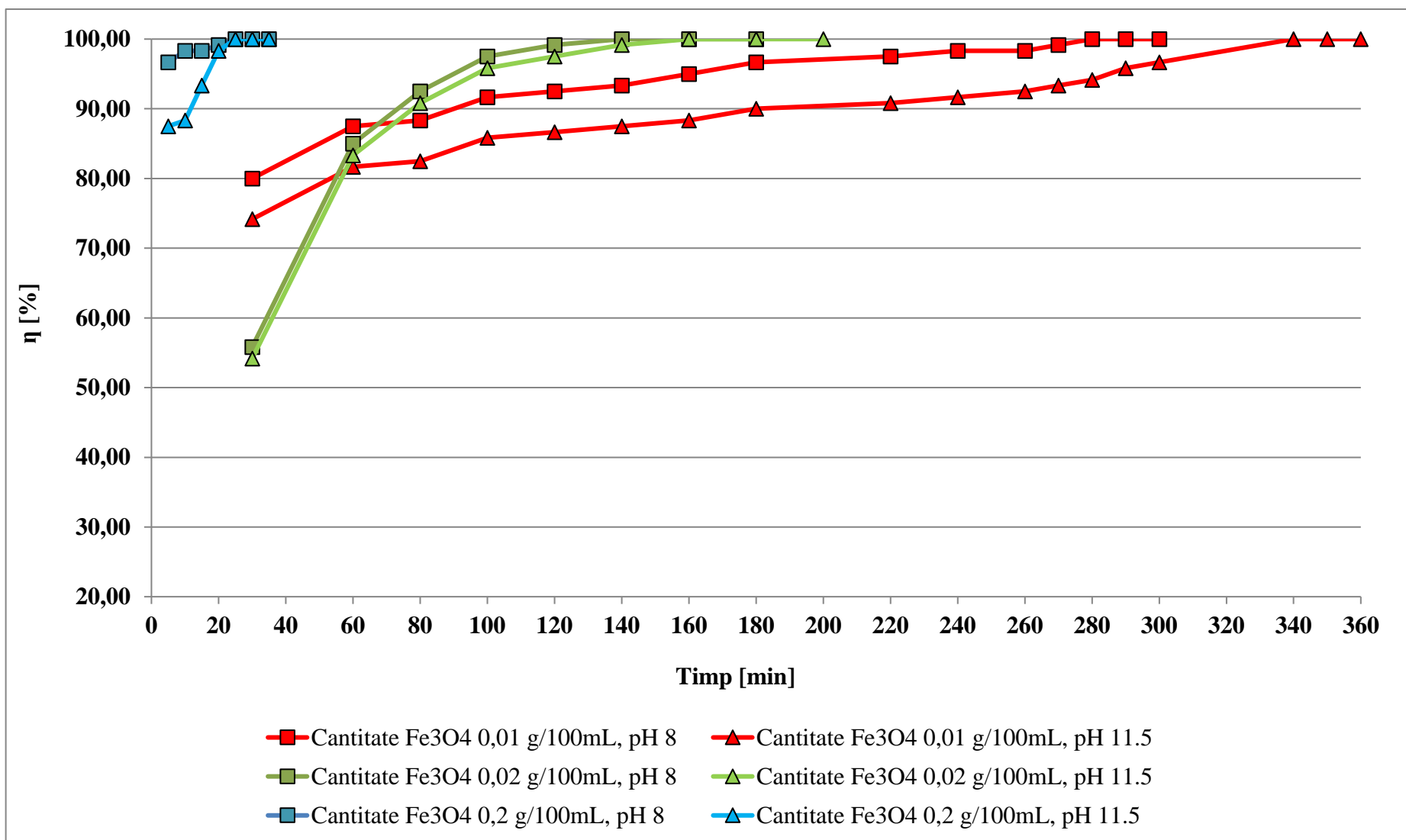


Figura 4.57. Influența timpului de epurare asupra îndepărtării ionilor de Cu<sup>2+</sup> din apele uzate pentru concentrația 0,70 mg/L.



**Figura 4.58.** Influența timpului de epurare asupra îndepărtării ionilor de Cu<sup>2+</sup> din apele uzate pentru concentrația 1,00 mg/L.



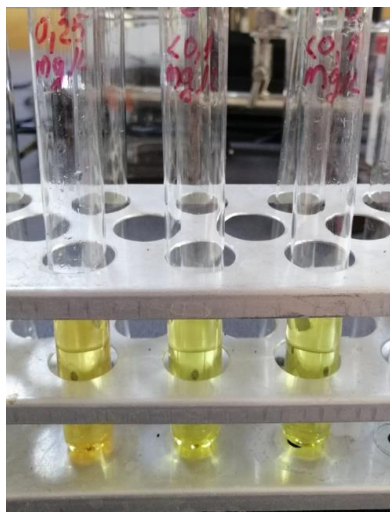
**Figura 4.59.** Influența timpului de epurare asupra îndepărtării ionilor de Cu<sup>2+</sup> din apele uzate pentru concentrația 1,20 mg/L.



După cum se poate observa în figurile 4.57. – 4.59., o cantitate de magnetită de 0,01g îndepărtează ionii de cupru din apele uzate într-o perioadă de timp mai lungă decât o cantitate de magnetită de 0,20g care, de asemenea, conduce la randamente maxime de epurare, dar într-un timp mult mai scurt. Acest lucru se datorează faptului că, utilizând o cantitate mai mare de magnetită în acest proces, centrii de adsorbție existenți pe suprafața nanoparticulelor de magnetită sunt mai numeroase și astfel ionii de cupru sunt adsorbiți mai rapid.

#### 4.1.2.2. Experimente de adsorbție a ionilor de plumb ( $Pb^{2+}$ )

Experimentele de adsorbție în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate au fost realizate utilizând magnetita ( $Fe_3O_4$ ) ca și nanomaterial adsorbant. Apele uzate s-au preparat dintr-o soluție standard de plumb de 1000 mg/L la concentrații de 0,70; 1,00; 1,20; 1,45 și 1,64 mg/L  $Pb^{2+}$ . Cantitatea de magnetită utilizată pentru aceste experimente a fost de 0,20 g. PH-ul a fost stabilit la valorile 4 și 6. Omogenizarea apelor uzate cu nanomaterialul adsorbant s-a realizat utilizând o baie cu ultrasunete și un agitator mecanic. Concentrațiile ionilor de plumb din probele prelevate (Figura 4.60.) au fost determinate cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12. Randamentele au fost calculate cu formula prezentată în ecuația (25).



**Figura 4.60.** Pregătirea soluțiilor pentru măsurarea ionilor de  $Pb^{2+}$  în timpul proceselor de epurare.

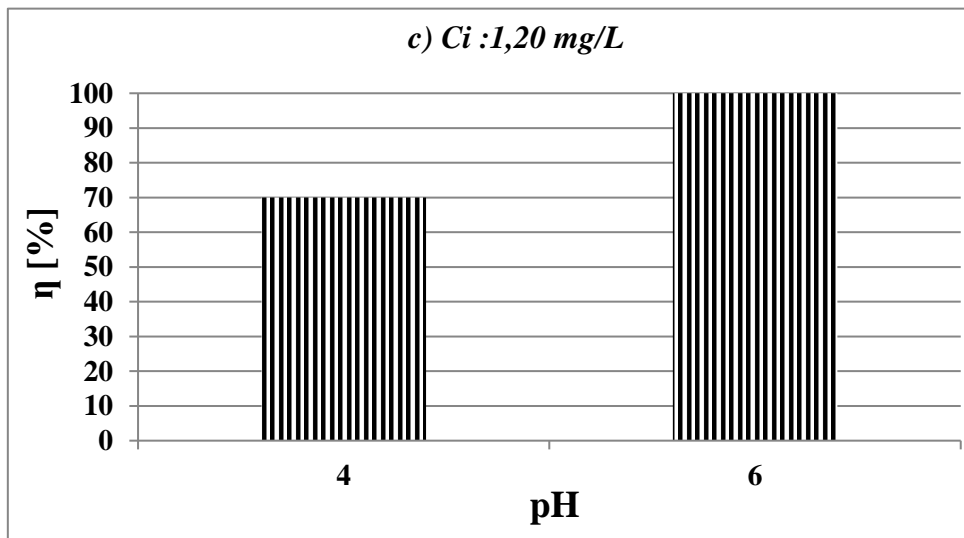
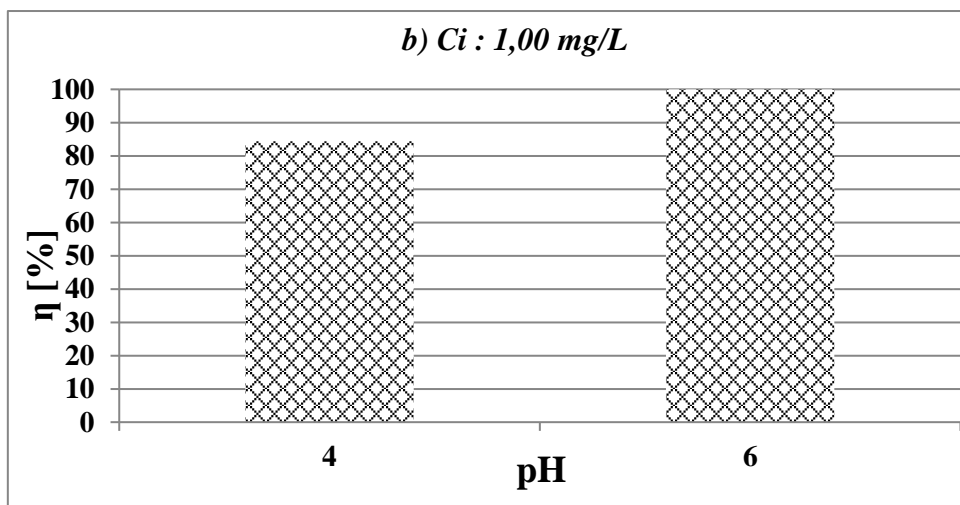
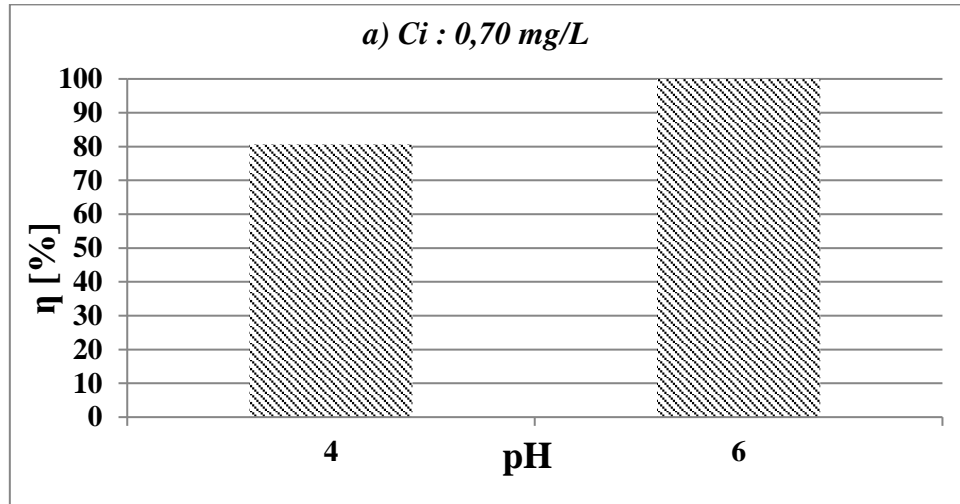
Cantitatea de adsorbție la echilibru a ionilor de Pb (II) a fost calculată folosind următoarea formulă:

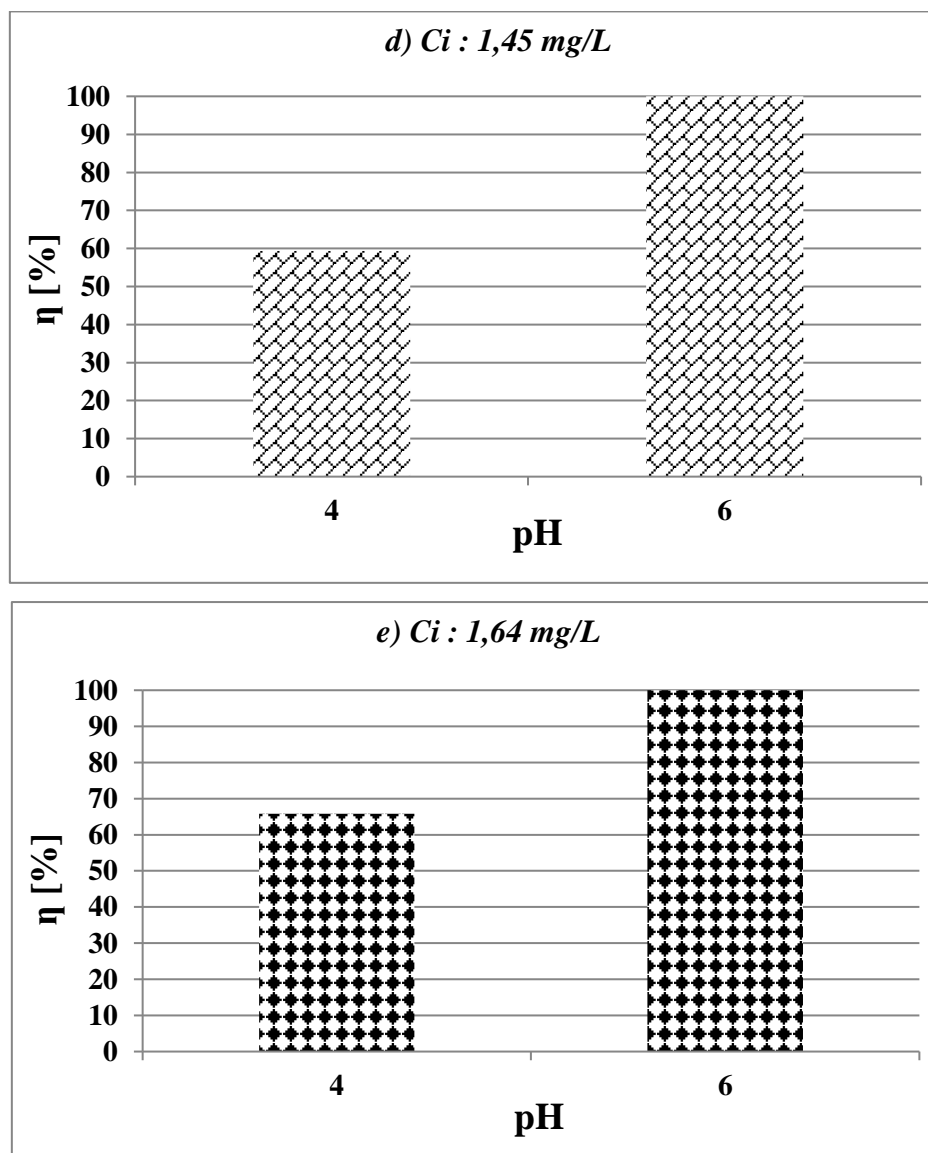
$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{W} \quad (26)$$

unde:  $q_e$ , cantitatea de adsorbție la echilibru [mg/g];  $C_i$ , concentrația inițială a ionilor de Pb (II) [mg/L];  $C_e$ , concentrația la echilibru a ionilor de Pb (II) [mg/L];  $V$ , volumul apei uzate sintetice [L];  $W$ , cantitatea de magnetită [g].

Rezultatele obținute cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12 au fost determinate în conformitate cu normele ISO 8466-1 și DIN 38402 A51 (celula de 10 mm) cu un domeniu de măsurare de 0,1-5,0 mg/L  $Pb^{2+}$ .

Eficiența de îndepărtare a ionilor de plumb din apa uzată a fost evaluată la două valori de pH, 4 și 6. Rezultatele sunt prezentate în Figura 4.61.

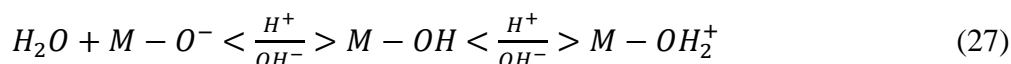




**Figura 4.61.** Efectul pH-ului asupra procesului de îndepărtare a ionilor de  $Pb^{2+}$  din apa uzată (concentrațiile ionilor de Pb(II): 0.70 (a); 1.00 (b); 1.20 (c); 1.45 (d); 1.64 (e) mg/L).

Se observă că, în cazul valorii 4 a pH-ului, eficiența de epurare ajunge până la 84,40%, în timp ce, la pH 6 s-au obținut randamente de 100%. De asemenea, se observă că odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor de plumb, timpul de contact necesar crește mai mult în cazul pH-ului 4 (de la 180 la 420 minute) decât în cazul pH-ului 6 (de la 90 la 270 minute). În cazul pH-ului 6 procesul este mai rapid (până la 270 minute) decât în cazul pH-ului 4 (până la 420 minute). Experimentele realizate la valori ale pH-ului mai mari decât 6 nu arată certitudinea că ionii de plumb vor fi eliminați din apa uzată prin procesul de adsorbție.

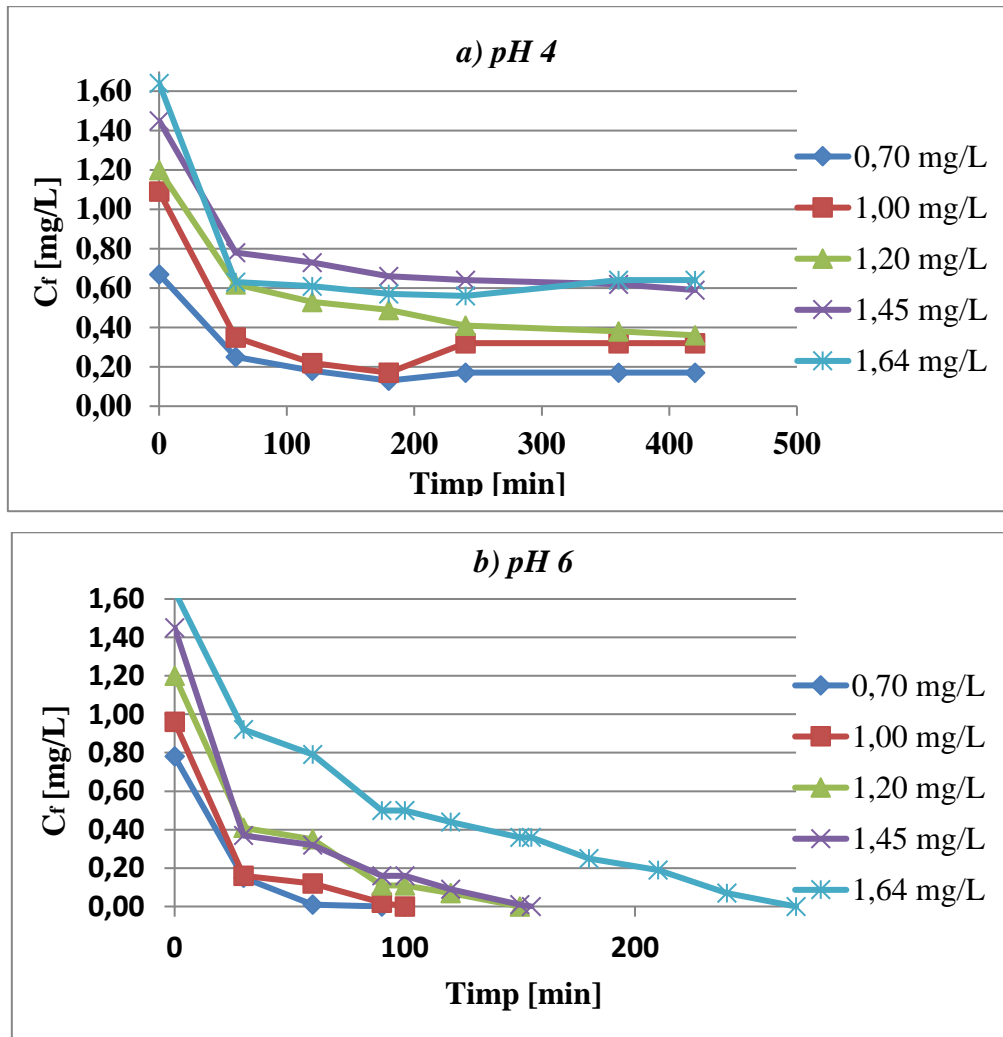
În cazul interacțiunii ionilor de plumb cu nanomaterialul magnetită, literatura de specialitate arată că, în cazul unui pH mai mare de 6.5,  $Pb(OH)_2$  este specia dominantă, iar în cazul unui pH mai mic de 6.5 avem  $Pb^{2+}$  și  $Pb(OH)^+$  [319]. Reacția de mai jos demonstrează că suprafața nanomaterialului adsorbant poate fi supusă protonării sau deprotonării [320, 321]:



Dacă mediul apelor uzate este bazic, va exista o atracție electrostatică destul de mare între suprafața nanomaterialului magnetită care este încărcat negativ și ionii de plumb. Atunci când scade pH-ul apei uzate, numărul centrilor care sunt încărcăți pozitiv va crește și numărul centrilor care sunt încărcăți negativ va scădea. Astfel, adsorbția ionilor de plumb nu este favorizată din cauza repulsiei electrostatice. Într-un mediu acid, ionii de hidrogen prezenți în exces vor concura cu ioni de plumb pentru centrii de adsorbție și, prin urmare, eficiența epurării este mai mică.

În apă, nanoparticulele de magnetită prezintă grupări hidroxil de suprafață (Fe – OH). În funcție de pH-ul apelor uzate, se observă protonarea sau deprotonarea grupărilor hidroxil. La  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  suprafața nanoparticulelor este încărcată pozitiv ( $\text{FeOH}_2^+$ ), iar la  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  suprafața nanoparticulelor este încărcată negativ ( $\text{FeO}^-$ ) [301]. Pe măsură ce pH-ul apelor uzate crește de la 4.0 la 6.0, adsorbția ionilor de plumb crește datorită atracțiilor electrostatice care apar între Fe–O și  $\text{Pb}^{2+}$ . Adsorbția scăzută a ionilor de plumb la pH 4 se datorează concurenței pentru siturile de adsorbție de pe suprafața nanoparticulelor de magnetită disponibile între  $\text{H}_3\text{O}^+$  și  $\text{Pb}^{2+}$ .

Efectul timpului de contact asupra apei uzate la pH 4 și 6 a fost studiat și se poate observa în figurile 4.62. și 4.63.



**Figura 4.62.** Concentrațiile finale ale ionilor de  $\text{Pb}^{2+}$  din apele uzate în funcție de timpul de epurare la pH 4 (a) și pH 6 (b).

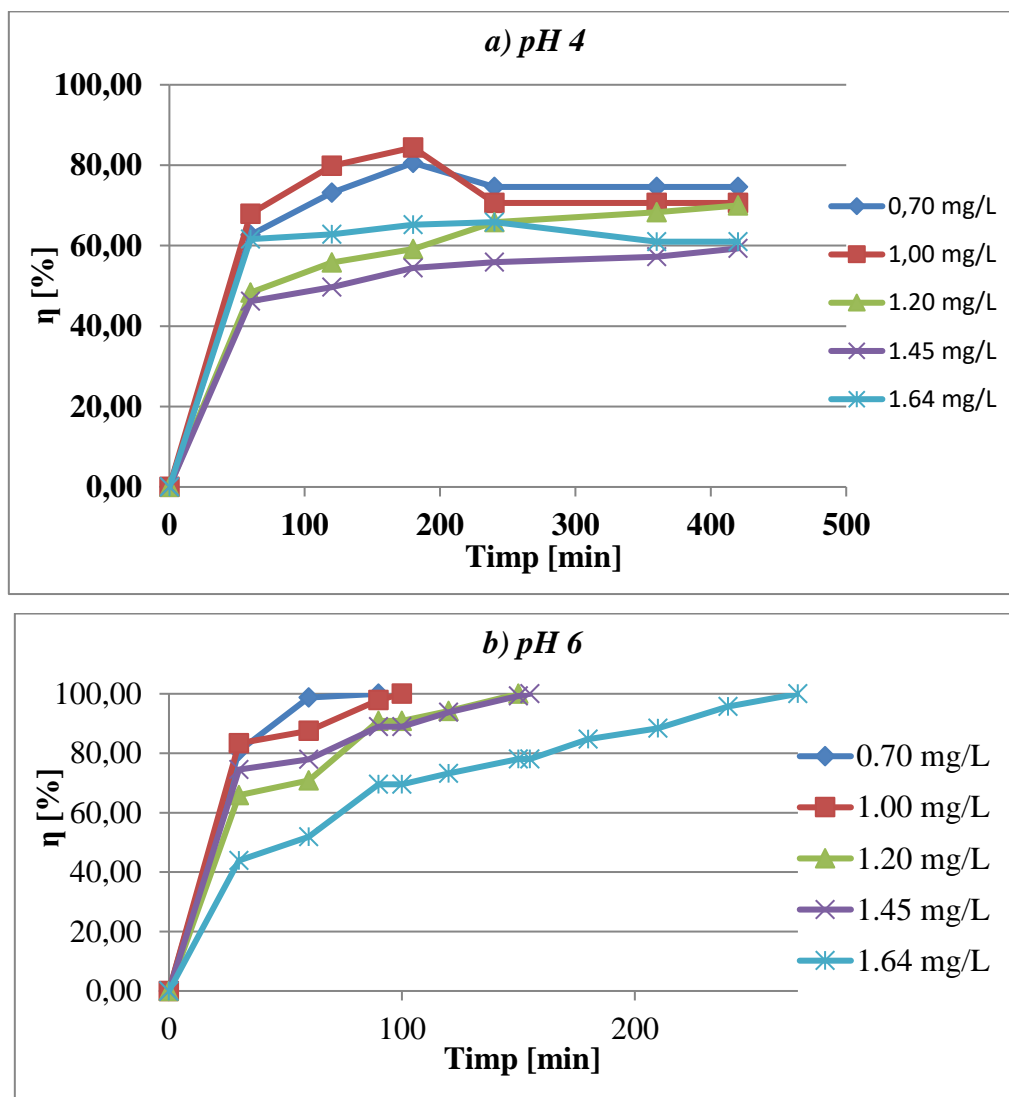


Figura 4.63. Randamentele de epurare în funcție de timpul de epurare la pH 4 (a) și pH 6 (b).

Din figurile 4.62. a) și b) se observă că, în cazul pH-ului 6 se ajunge într-un timp de epurare mai scurt la concentrația de echilibru (90 minute pentru concentrația inițială 0,70 mg/L, 150 minute pentru concentrația inițială 1,20 mg/L) decât în cazul pH-ului 4 (180 min pentru concentrație 0,70 mg/L, 420 minute pentru concentrația inițială 1,20 mg/L). În figurile 4.63. a) și b) sunt reprezentate grafic randamentele de epurare în funcție de timpul necesar de contact. Cel mai mare randament de epurare în cazul pH-ului 4 a fost de 84,40 %. În cazul pH-ului apei 6 se observă că randamentele de epurare au fost maxime pentru toate concentrațiile de poluant studiate.

#### Izoterme de adsorbție

Datele experimentale au fost utilizate pentru modelele Langmuir și Freundlich (Figurile 4.64., 4.65. și 4.66.). Modelarea izotermelor de adsorbție oferă informații despre procesul de adsorbție, proprietățile de suprafață ale nanomaterialului adsorbant și afinitățile acestuia.

În tabelul 4.23. sunt prezentate constantele izotermelor de adsorbție Langmuir și Freundlich rezultate din graficele din figurile 4.64. – 4.66.

Tabel 4.23. Constantele izotermelor de adsorbție

Adsorbant	Langmuir			Freundlich			
	$K_L$ [L/mg]	$R_L$	$R^2$	1/n	n	$K_F$ [mg/g]	$R^2$
$Fe_3O_4$	0.60	0.68	0.93	0.10	9.25	1.45	0.75

Datorită faptului că valoarea  $R_L$  este cuprinsă între 0 și 1, înțelegem că adsorbția este favorabilă și că există o interacțiune eficientă între nanomaterialul adsorbant  $Fe_3O_4$  și ionii de plumb în conformitate cu modelul Langmuir.

Izoterma Freundlich explică adsorbția monostrat și multistrat. Valorile  $K_F$  și  $n$  pot fi determinate folosind o ecuație liniară care rezultă din reprezentarea graficului curbei  $\log q_e/\log C_e$  (Figura 4.66.). Astfel, valoarea  $1/n$  trebuie să fie cuprinsă între 0 și 1 pentru a aplica modelul Freundlich. În cazul de față, valoarea  $1/n$  este 0,10, ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție este favorabil.

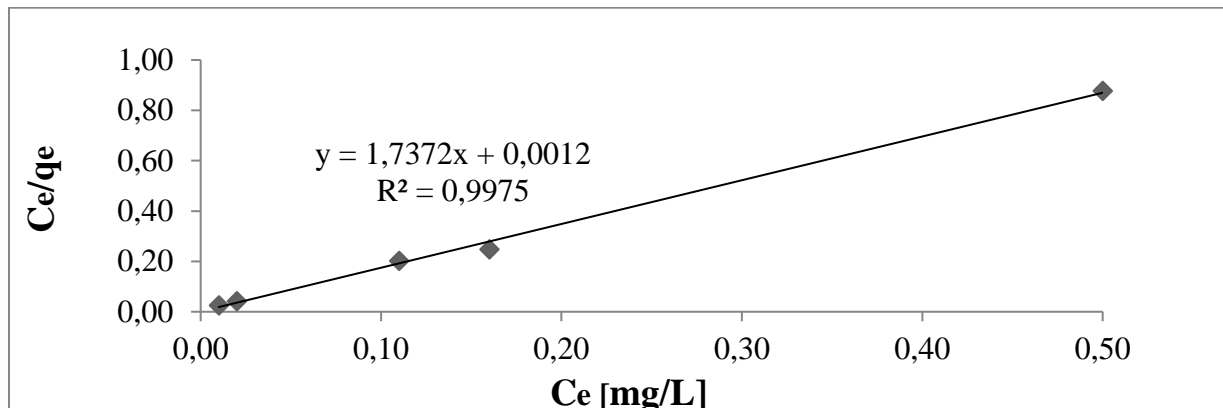


Figura 4.64. Izotermă de adsorbție pentru diferite concentrații de ioni de  $Pb^{2+}$  (0,70; 1,00; 1,20; 1,45; 1,64 mg/L).

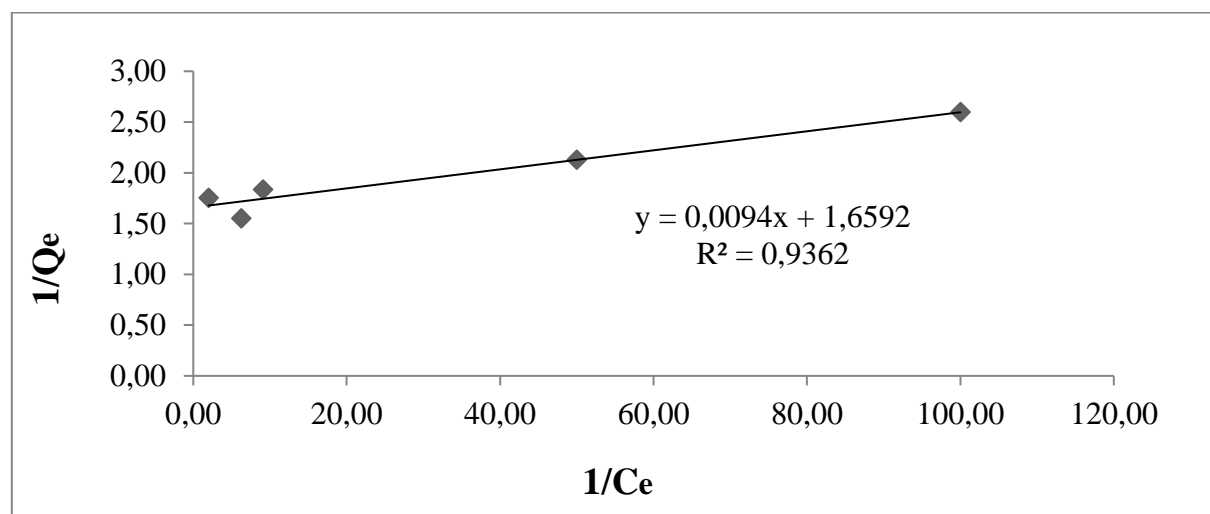
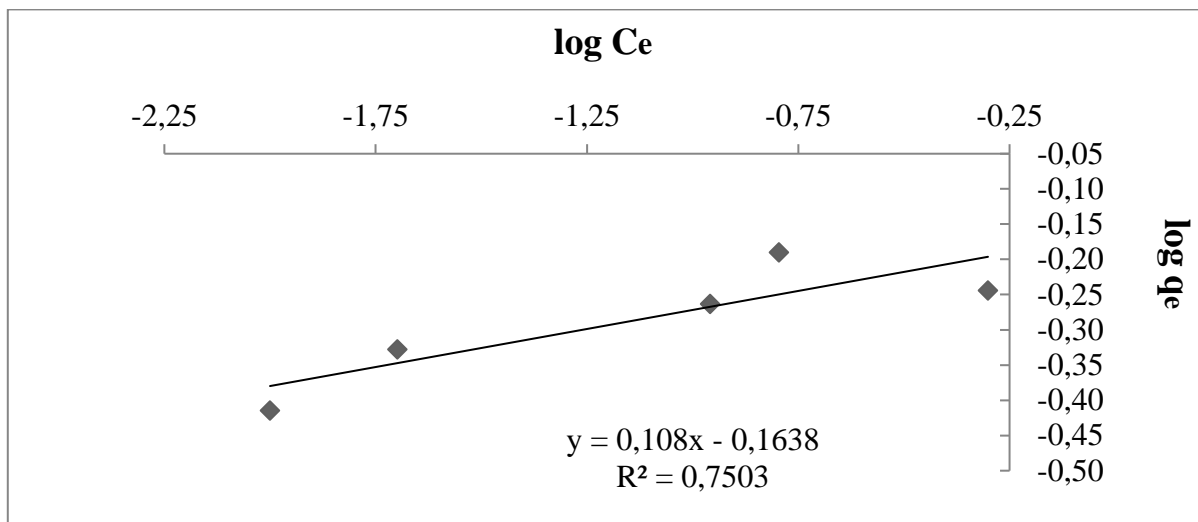


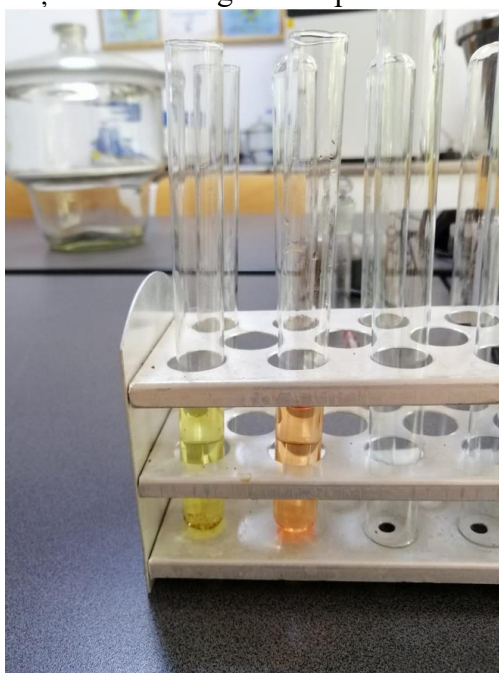
Figura 4.65. Modelul Langmuir pentru adsorbția ionilor de  $Pb^{2+}$  din apa uzată.



**Figura 4.66.** Modelul Freundlich pentru adsorbția ionilor de  $Pb^{2+}$  din apa uzată.

#### 4.1.2.3. Experimente de adsorbție a ionilor de mangan ( $Mn^{2+}$ )

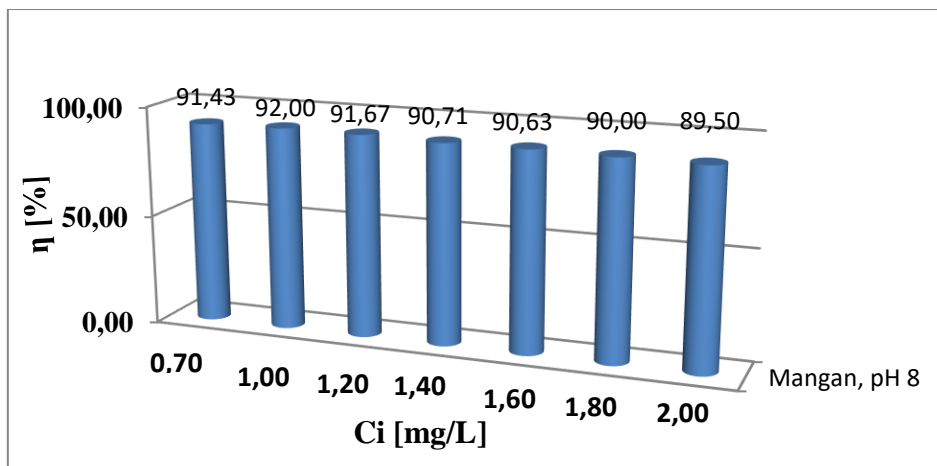
Experimentele de adsorbție au fost realizate ca și cazul ionilor de cupru și plumb. Concentrațiile de poluant preparate au fost de 0,70; 1,00; 1,20; 1,40; 1,60; 1,80 și 2,00 la valoarea pH-ului 8 și respectiv 0,70; 1,00 și 1,20 mg/L la valoarea pH-ului 11.5. Cântărea de magnetită utilizată a fost de 0,20 g. În figura 4.67. se observă pregătirea probelor prelevate pentru determinarea concentrațiilor de mangan din apa uzată.



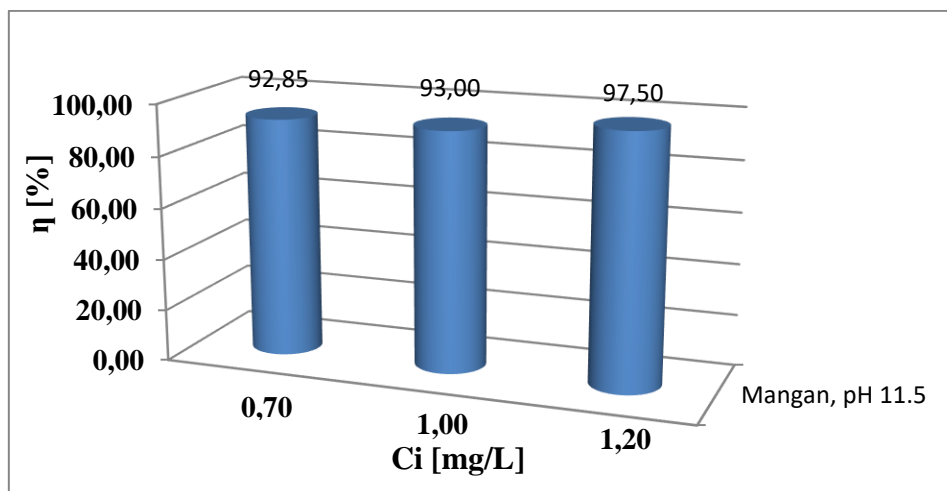
**Figura 4.67.** Pregătirea soluțiilor pentru măsurarea ionilor de  $Mn^{2+}$  în timpul proceselor de epurare.

Rezultatele obținute cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12 au fost determinate în conformitate cu normele ISO 8466-1 și DIN 38402 A51 (celula de 10 mm) cu un domeniu de măsurare de 0,5 – 10,0 mg/L  $Mn^{2+}$ .

În figurile 4.68. și 4.69. sunt reprezentate grafic randamentele de epurare la pH-ul apei 8, respectiv 11.5.



**Figura 4.68.** Randamentul de epurare a apelor ce conțin ioni de  $Mn^{2+}$  la pH-ul 8.



**Figura 4.69.** Randamentul de epurare a apelor ce conțin ioni de  $Mn^{2+}$  la pH-ul 11.5.

pH-ul apei este foarte important atunci când vorbim despre sistemul poluant-adsorbant. S-au efectuat teste la diferite valori ale pH-ului (8 și 11.5) și diferite concentrații de poluant (0,70 – 2,00 mg/L). În cazul îndepărtării ionilor de mangan cu o concentrație de 0,70 mg/L eficiența de epurare crește odată cu creșterea valorii pH-ului de la 91,4% to 92,8%, la o concentrație de 1,00 mg/L eficiența de epurare crește odată cu creșterea pH-ului de la 91,0% la 93,0% și în cazul concentrației de 1,20 mg/L eficiența de epurare crește odată cu creșterea pH-ului de la 90,0% to 97,5%. Aceste observații conduc la concluzia ca un mediu bazic este cel mai favorabil pentru îndepărtarea ionilor de mangan din apele uzate industriale.

#### *Izotermele de adsorbție*

Tabelul 4.25. prezintă constantele izotermelor de adsorbție utilizând magnetita ( $Fe_3O_4$ ) ca și nanomaterial adsorbant în vederea îndepărtării ionilor de mangan. Constantele sunt calculate folosind graficele de mai jos (Figurile 4.70., 4.71.)



Tabel 4.25. Constantele izotermelor de adsorbție Langmuir și Freundlich

Adsorbant	Poluant	IZOTERMA LANGMUIR			IZOTERMA FREUNDLICH			
		$K_L$ [L/mg]	$R_L$	$R^2$	$n$	$1/n$	$K_F$ [mg/g]	$R^2$
$Fe_3O_4$	Mangan	3,34	0,23	0,9818	1,27	0,78	3,15	0,9802

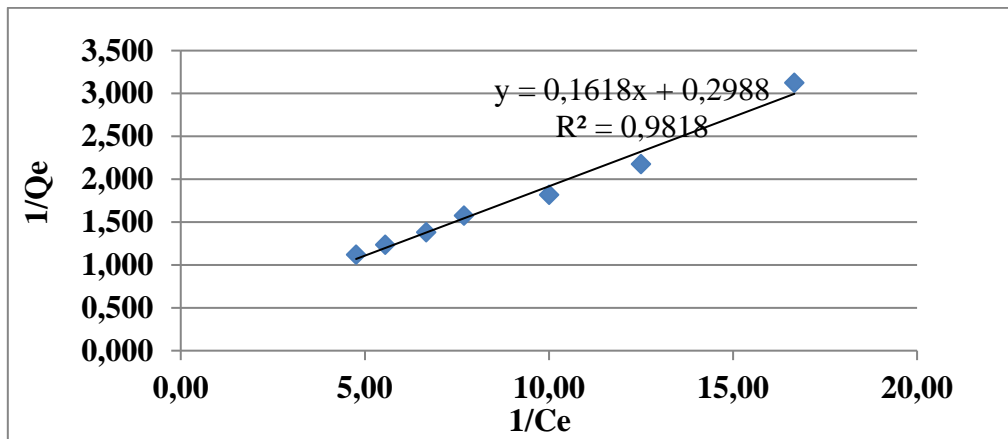


Figura 4.70. Reprezentarea grafică a modelului Langmuir, în cazul ionilor de  $Mn^{2+}$  prezenți în apa uzată.

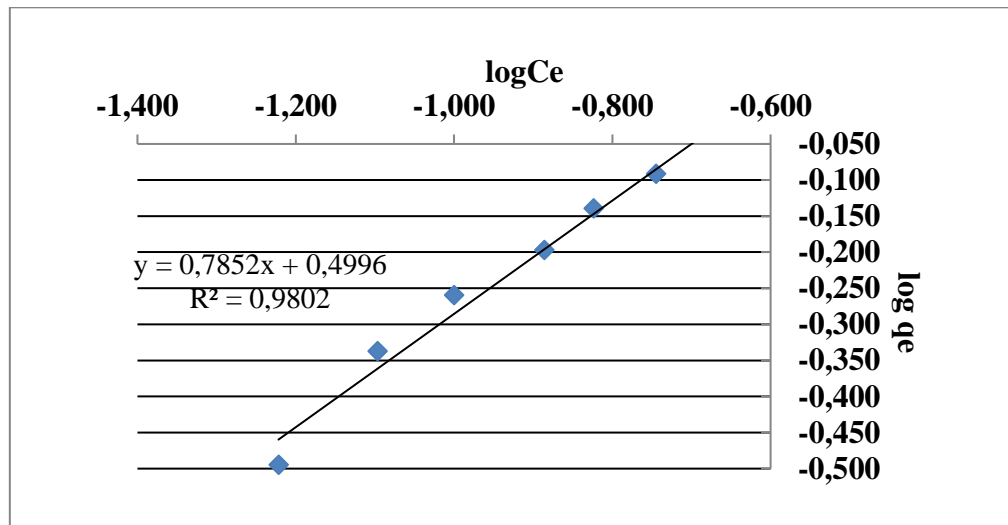


Figura 4.71. Reprezentarea grafică a modelului Freundlich, în cazul ionilor de  $Mn^{2+}$  prezenți în apa uzată.

Modelele Langmuir și Freundlich bazate pe date experimentale au fost reprezentate grafic (Figura 4.70., 4.71.). Constantele ambelor modele sunt prezentate în tabelul 4.25. Se observă că valorile experimentale se potrivesc în mod adecvat cu izotermele de adsorbție. În cazul modelului Langmuir, aplicabilitatea acestuia indică acoperirea monostrat a suprafeței magnetitei de către ionii de mangan. Constanta Langmuir  $R_L$  este cuprinsă în intervalul 0-1, indicând faptul că procesul de reținere a ionilor Mn (II) este favorabil. Graficul liniar dintre  $\log(C_e)$  și  $\log(Q_e)$  confirmă aplicabilitatea modelului Freundlich. Valoarea  $1/n$  este 0,78 (tabel 4.25.) ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție este favorabil.

Rezultatele sugerează că acest tip de nanomaterial magnetic ar putea fi utilizat cu succes pentru eliminarea ionilor de mangan din apele uzate industriale. Posibilitatea separării rapide prin câmp magnetic a magnetitei de apele uzate la sfârșitul epurării și eficiența ridicată a îndepărtării o recomandă ca nanoadsorbant util.

### 4.1.3. Concluzii

În cazul apelor uzate cu pH 6, eficiența de îndepărtare a ionilor de plumb din apele uzate a atins 100% la toate concentrațiile studiate la temperatura camerei. Cea mai mare eficiență de epurare în cazul eliminării ionilor de plumb din apele uzate cu pH 4 a fost de 85,71% la concentrația inițială de 0,70 mg/L la temperatura camerei. Timpul de contact necesar este mai lung în cazul pH 4 decât în cazul pH 6. Timpul de contact minim la care s-a atins eficiența maximă de epurare a fost de 60 de minute și 150 de minute în cazul apelor uzate cu pH 6 (100%) și, respectiv, pH 4 (85,71%). Există, de asemenea, fenomenul de desorbție (adsorbție reversibilă).

Pe măsură ce pH-ul apei reziduale crește (până la pH 6), este facilitată adsorbția ionilor de plumb pe suprafața  $Fe_3O_4$ . Pe de altă parte, dacă pH-ul crește peste 6, eliminarea ionilor de plumb se poate realiza prin procesul de adsorbție, dar poate apărea și precipitarea datorită hidrolizei metalice a hidroxidului de plumb.

Comparativ cu literatura de specialitate, concentrațiile studiate pentru ionii de plumb au fost mai mici, dar s-a observat importanța pH-ului apei uzate, iar procesul de epurare a fost rapid. Studiul unor concentrații mai mici de ioni de plumb în condiții de laborator demonstrează eficiența maximă a epurării, iar datele pot fi raportate la scară industrială.

## **4.2. Adsorbția ionilor de $Cu^{2+}$ din apa uzată utilizând $Fe_3O_4$ -PVP**

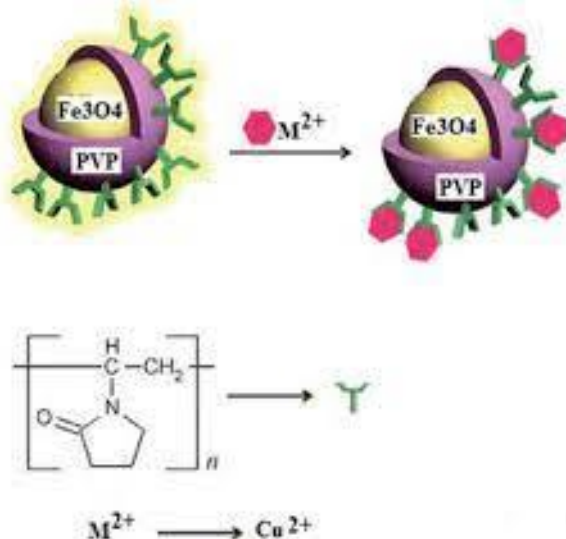
### 4.2.1. Considerații generale

Deși nanomaterialul magnetită are un rol important în multe domenii, nanoparticulele neacoperite pot avea unele dezavantaje, cum ar fi faptul că ele formează cu ușurință agregate mari sau că nu sunt selective, astfel încât este esențial să le acoperim pentru a depăși aceste limitări. Acoperirea suprafeței nanoparticulelor magnetice cu diverși compuși poate îmbunătăți proprietățile chimice și mecanice ale acestora, stabilizează și determină forma lor finală, crește capacitatea de dispersie în diverși solvenți și oferă grupe funcționale pentru atașarea unor liganzi sau metale specifice, astfel încât acoperirea poate deveni o metodă de adaptare a proprietăților particulelor magnetice la aplicațiile ulterioare [322].

Polivinilpirolidona (PVP) este un polimer solubil în apă utilizat în mod obișnuit care este ușor solubil în etanol și izopropanol și este utilizat pe scară largă în alimente, medicamente OTC, pansamente pentru răni, produse cosmetice și alte domenii. Este, de asemenea, o matrice polimerică utilizată în mod obișnuit la prepararea nanofibrelor prin electrospinning. În comparație cu sistemele convenționale de eliberare a medicamentelor, fibrele obținute prin electrospinning au caracteristicile unei suprafețe specifice ridicate, o încărcătură mare de medicamente, costuri de producție reduse și solvenți organici reziduali mici în cadrul câmpului de eliberare a medicamentelor. În prezent, membranele din fibre de PVP au fost utilizate pe scară largă. utilizate pe scară largă pentru încărcarea medicamentelor [323].

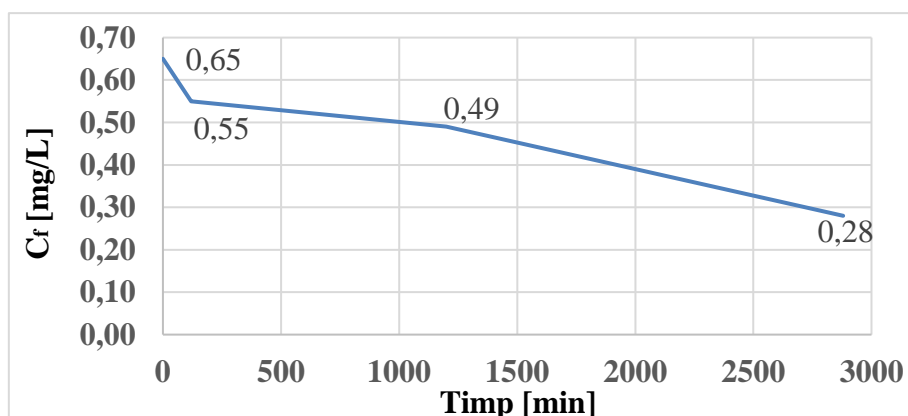
4.2.2. Cercetări experimentale

Experimentele de adsorbție au fost efectuate pentru procesul de îndepărtare a ionilor de cupru la diferite pH-uri și concentrații de poluant, utilizând Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PVP (Figura 4.72.) ca nanomaterial adsorbant. Astfel s-au preparat probe (100 mL fiecare) dintr-o soluție standard de cupru de 1000 mg/L cu concentrații de 0,70; 1,00 și 1,20 mg/L. Pentru aceste probe s-a folosit 0,017g nanomaterial compozit (figura 4.72.). PH-ul a fost stabilit la 8 și 11.5. Concentrațiile finale au fost determinate cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12.



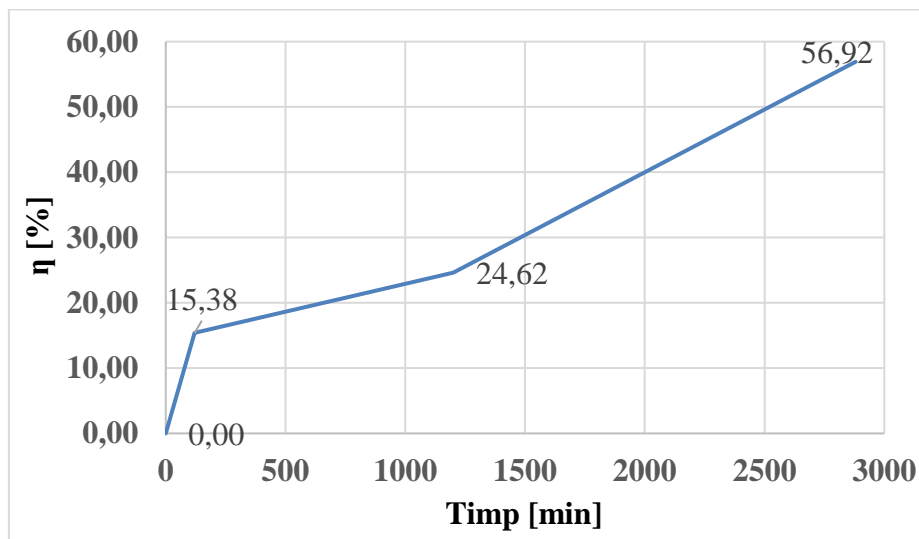
**Figura 4.72.** Nanomaterial compozit utilizat în procesul de îndepărtare a ionilor de Cu<sup>2+</sup> din apele uzate.

În Figurile 4.73., 4.74. sunt prezentate variațiile concentrațiilor ionilor de cupru și randamentelor de epurare în timp, utilizând nanomaterialul compozit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PVP în vederea eliminării ionilor de cupru, în concentrație de 0,65 mg/L, din apele uzate cu pH 8.



**Figura 4.73.** Variația concentrațiilor ionilor de Cu<sup>2+</sup> din apele uzate cu pH 8, utilizând nanomaterialul compozit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PVP (C<sub>i</sub> = 0,65 mg/L).

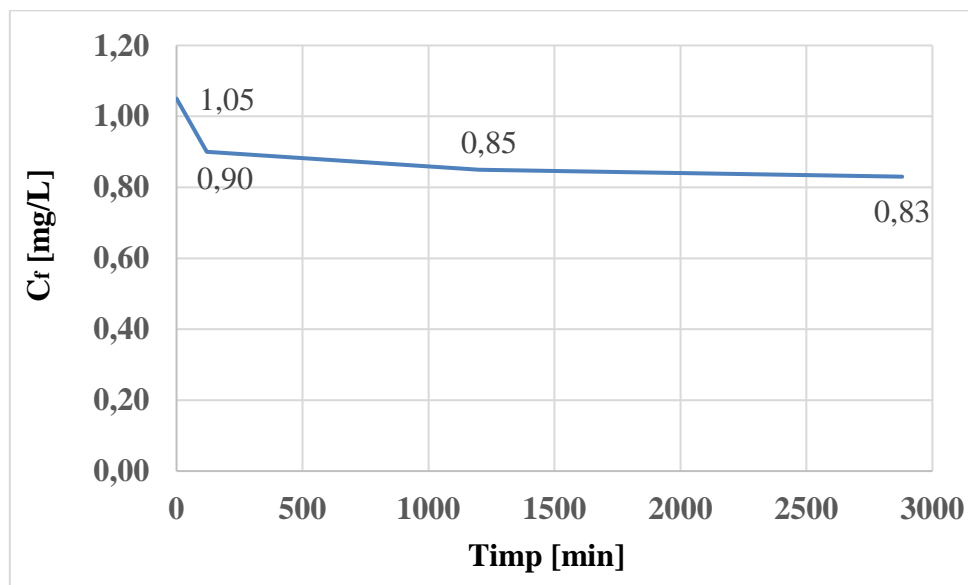
În Figura 4.73. se observă scăderea concentrației ionilor de cupru din apa uzată ajungând la 0,55 mg/L după 120 de minute, 0,49 mg/L după 1200 de minute și 0,28 mg/L după 2880 de minute de timp de epurare.



**Figura 4.74.** Variația eficiențelor de eliminare a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 8, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP ( $C_i = 0,65$  mg/L).

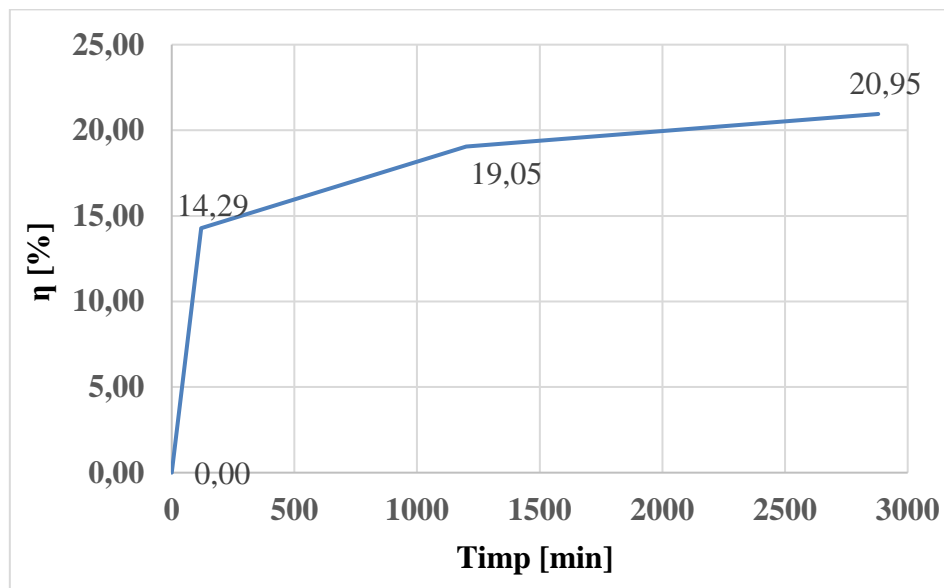
Figura 4.74. prezintă variația eficienței de epurare a apei în timp, randamentul ajungând la 15,38 % după 120 de minute, 24,62 % după 1200 de minute și 56,92 % după 2880 de minute de timp de epurare.

Figurile 4.75., 4.76. prezintă variațiile concentrațiilor ionilor de cupru și randamentelor de epurare în timp, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP în vederea eliminării ionilor de cupru, în concentrație de 1,05 mg/L, din apele uzate cu pH 8.



**Figura 4.75.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 8, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP ( $C_i = 1,05$  mg/L).

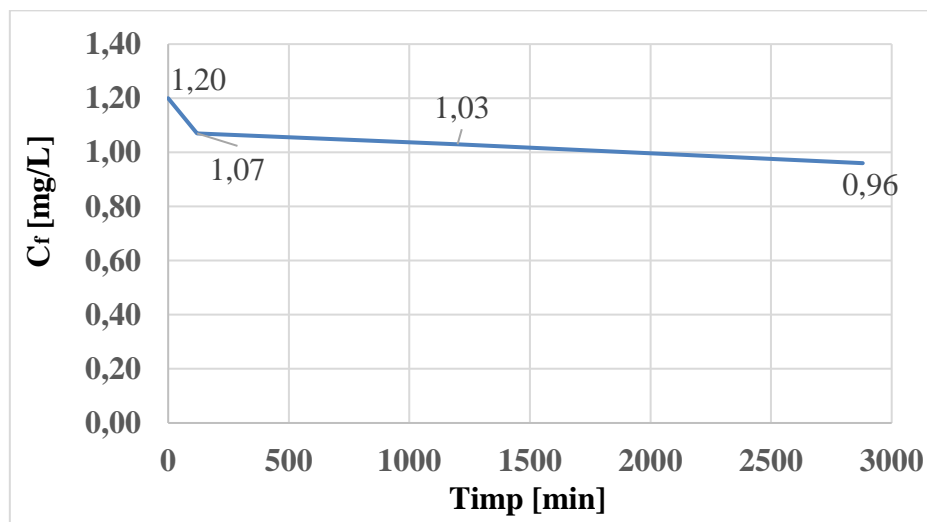
Se observă în Figura 4.75. că, concentrația finală a ionilor de cupru din apa uzată a ajuns la 0,83 mg/L de la concentrația inițială de 1,05 mg/L și după 48 de ore nu a mai scăzut.



**Figura 4.76.** Variația eficiențelor de eliminare a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 8, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP ( $C_i = 1,05$  mg/L).

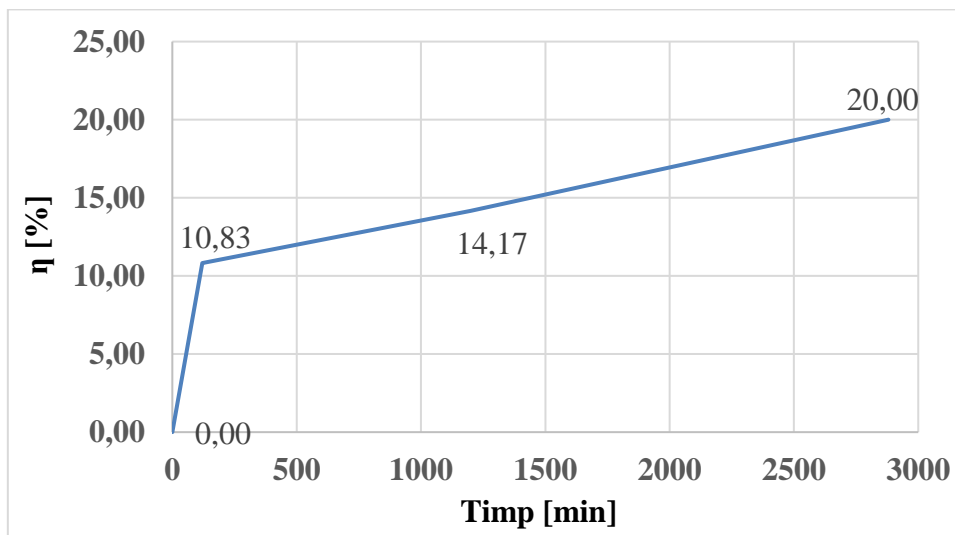
În Figura 4.76. se observă o eficiență de epurare de 14,29 % după 120 de minute, 19,05 % după 1200 de minute și o eficiență de epurare de numai 20,95 % după 2880 minute de timp de epurare.

Figurile 4.77., 4.78. prezintă variația concentrațiilor ionilor de cupru, precum și variația randamentelor de epurare în timp, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP în vederea eliminării ionilor de cupru, în concentrație de 1,20 mg/L, din apele uzate cu pH 8.



**Figura 4.77.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 8, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP ( $C_i = 1,20$  mg/L).

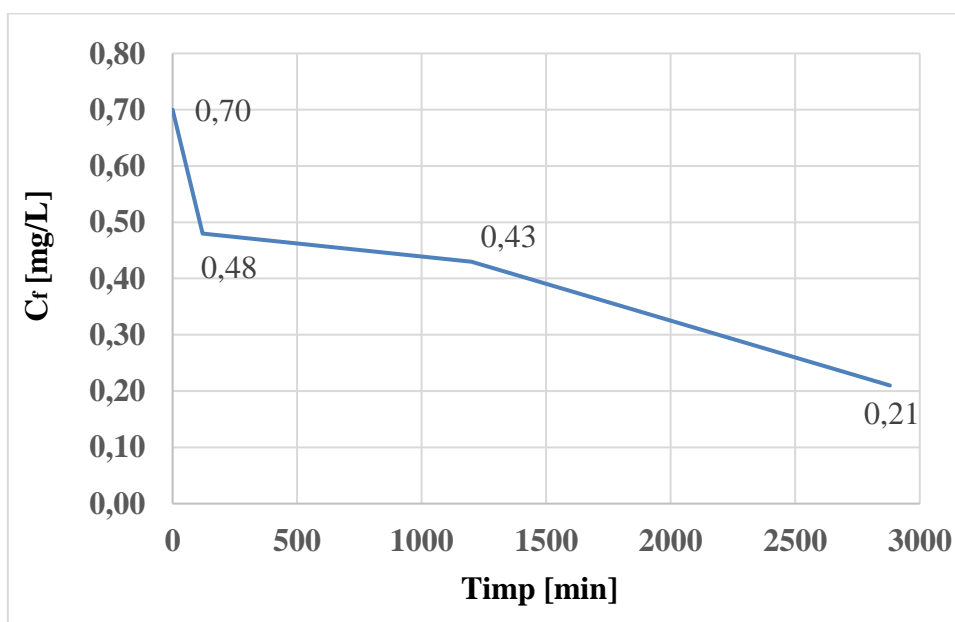
Figura 4.77. prezintă variația concentrațiilor ionilor de cupru și se observă că nu s-a ajuns la o concentrație mai mică de 0,96 mg/L după un timp de epurare de 2880 de minute.



**Figura 4.78.** Variația eficiențelor de eliminare a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 8, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP ( $C_i = 1,20$  mg/L).

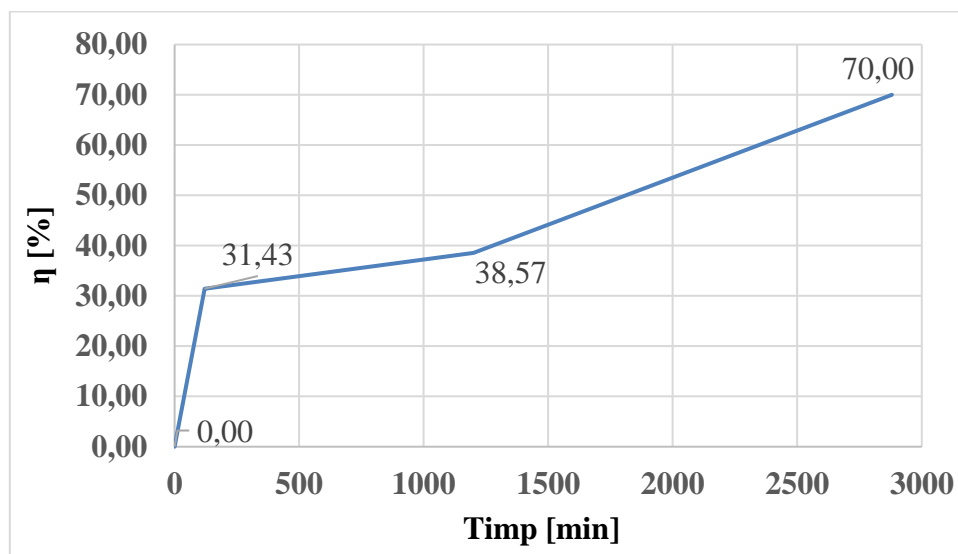
Figura 4.78. prezintă variația eficienței de epurare a apei în timp, randamentul ajungând la 10,83 % după 120 de minute, 14,17 % după 1200 de minute și 20,00 % după un timp de epurare de 2880 de minute.

Figurile 4.79., 4.80. prezintă variațiile concentrațiilor ionilor de cupru și variațiile randamentelor de epurare în timp, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP în vederea eliminării ionilor de cupru, în concentrație de 0,70 mg/L, din apele uzate cu pH 11.5.



**Figura 4.79.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 11.5, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP ( $C_i = 0,70$  mg/L).

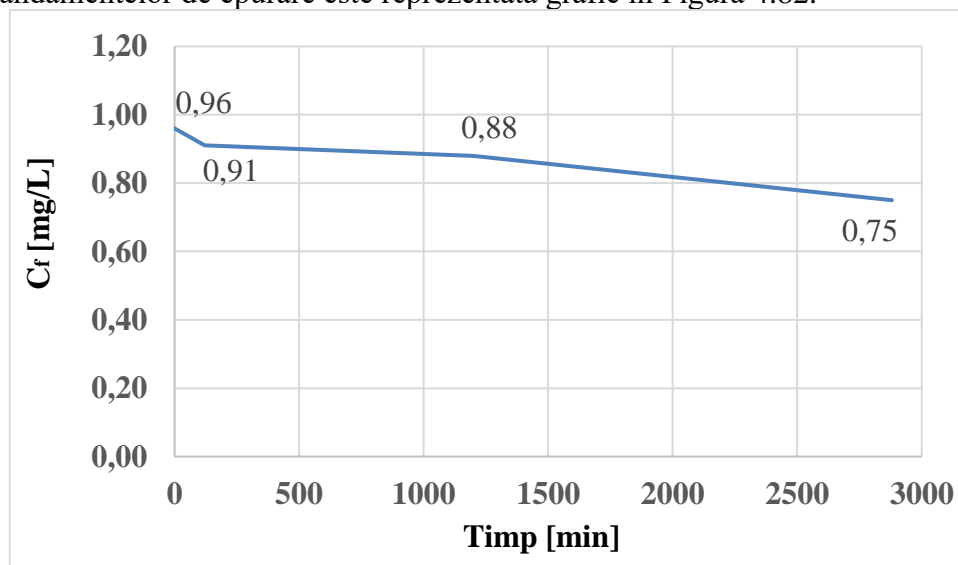
Figura 4.79. prezintă variația concentrațiilor ionilor de cupru, acestea ajungând la 0,48 mg/L după 120 de minute, 0,43 mg/L după 1200 de minute și 0,21 mg/L după un timp de epurare de 2880 de minute.



**Figura 4.80.** Variația eficiențelor de eliminare a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 11.5, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP}$  ( $C_i = 0,70$  mg/L).

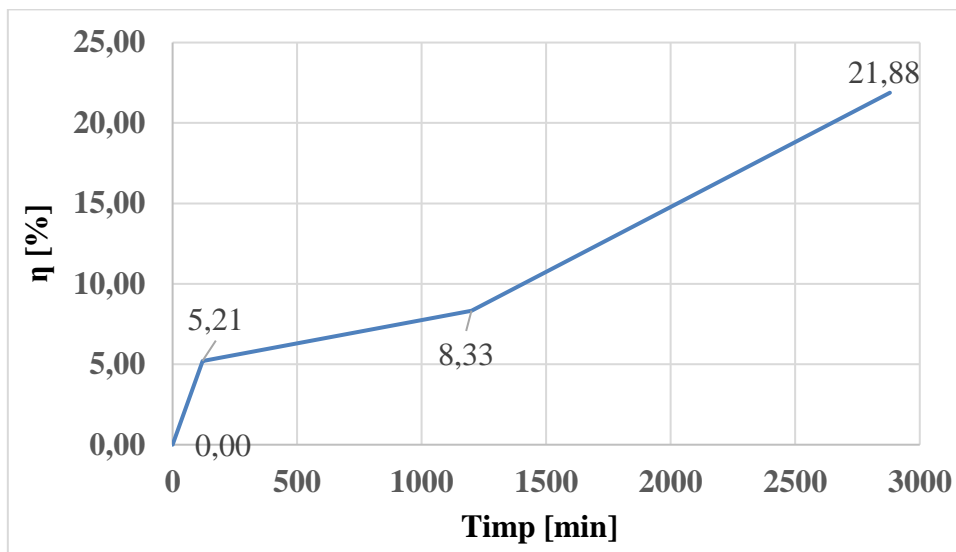
Figura 4.80. prezintă variația randamentelor de epurare a apei în timp, randamentul ajungând la 31,43 % după 120 de minute, 38,57 % după 1200 de minute și 70,00 % după un timp de epurare de 2880 de minute.

Variația concentrațiilor ionilor de cupru este reprezentată grafic în Figura 4.81, iar variația randamentelor de epurare este reprezentată grafic în Figura 4.82.



**Figura 4.81.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 11.5, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP}$  ( $C_i = 0,96$  mg/L).

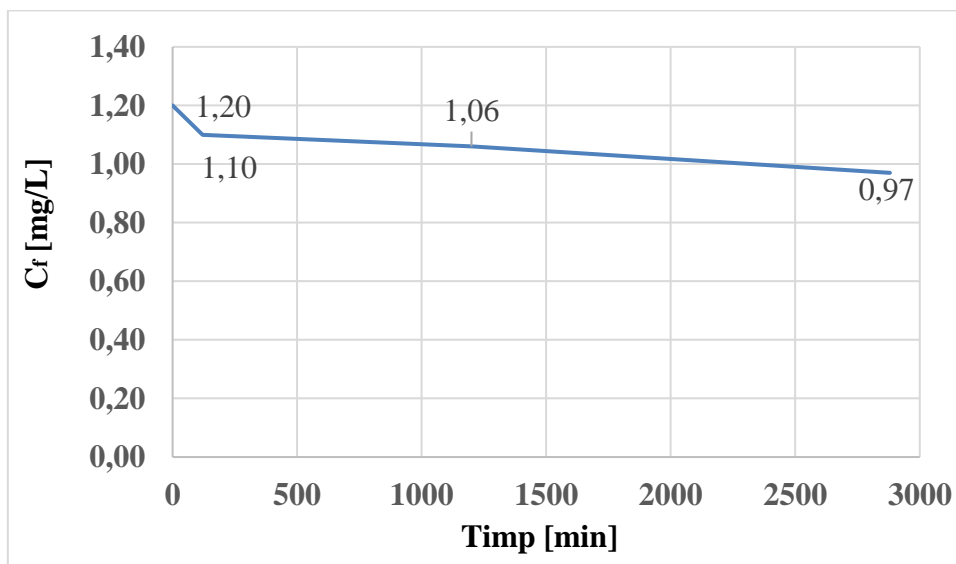
Figura 4.81. prezintă variația concentrațiilor ionilor de cupru, pornind de la concentrația inițială de 0,96 mg/L, acestea ajungând la 0,91 mg/L după 120 de minute, 0,88 mg/L după 1200 de minute și 0,75 mg/L după un timp de epurare de 2880 de minute.



**Figura 4.82.** Variația eficiențelor de eliminare a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 11.5, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP ( $C_i = 0,96$  mg/L).

Figura 4.82. prezintă variația randamentelor de epurare a apei în timp, randamentul ajungând la 5,21 % după 120 de minute, 8,33 % după 1200 de minute și 21,88 % după un timp de epurare de 2880 de minute.

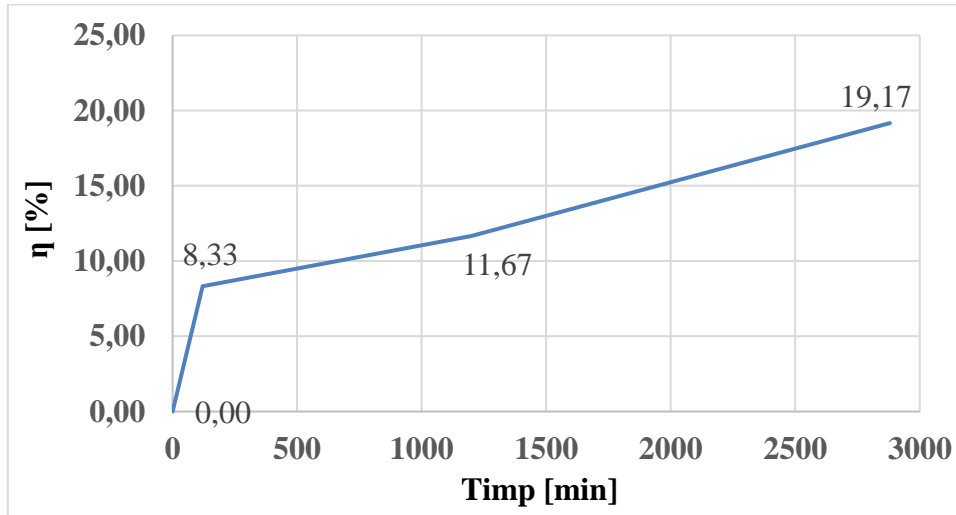
Figurile 4.83., 4.84. prezintă variația concentrațiilor ionilor de cupru, precum și variația randamentelor de epurare în timp, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP în vederea eliminării ionilor de cupru, în concentrație de 1,20 mg/L, din apele uzate cu pH 11.5.



**Figura 4.83.** Variația concentrațiilor ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate cu pH 11.5, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP ( $C_i = 1,20$  mg/L).

Figura 4.83. arată variația concentrațiilor ionilor de cupru și se observă că nu s-a ajuns la o concentrație mai mică de 0,97 mg/L după 2880 de minute.

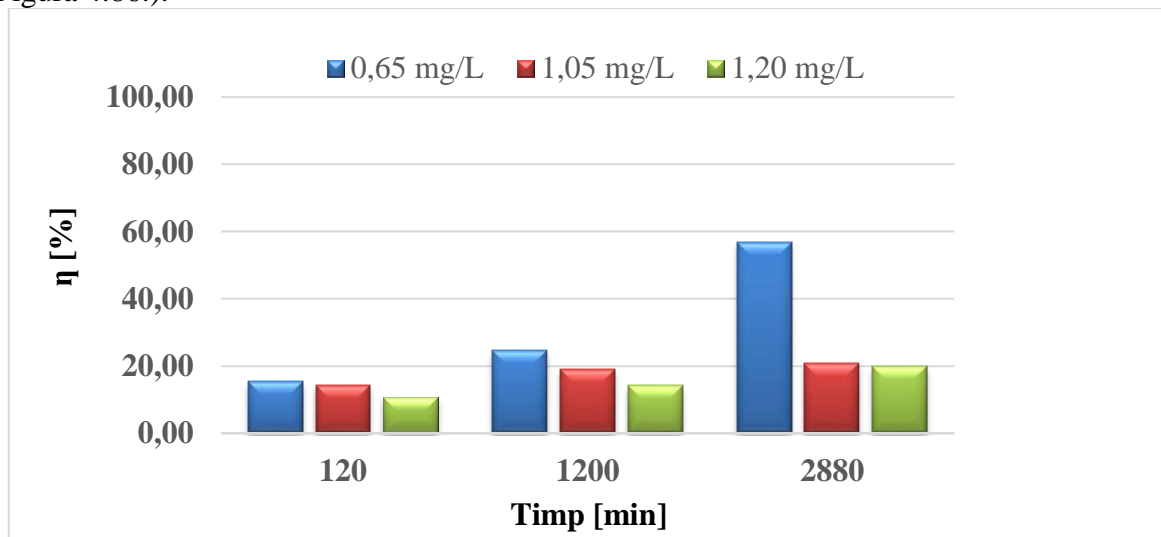




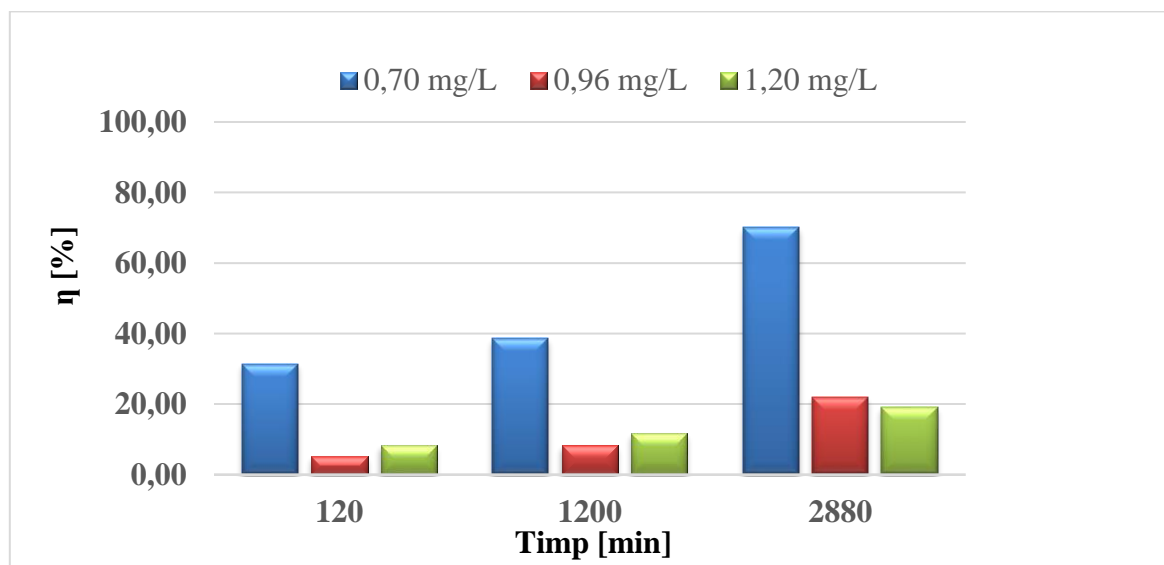
**Figura 4.84.** Variația eficiențelor de eliminare a ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  în concentrație de 1,20 mg/L, din apele uzate cu pH 11.5, utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP}$  ( $C_i = 1,20$  mg/L).

Figura 4.84. prezintă variația randamentelor de epurare a apei în timp, randamentul ajungând la 8,33 % după 120 de minute, 11,67 % după 1200 de minute și 19,17 % după un timp de epurare de 2880 de minute.

PH-ul are un rol important pentru îndepărtarea ionilor de cupru din apele uzate utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP}$ . Mediul acid (pH 4) are un impact negativ asupra procesului de adsorbție. Randamentul rezultat a fost de numai 1,45% după 1200 de minute. Când valorile pH-ului au fost 8 și 11.5, s-au observat modificări ale randamentului de epurare a apelor uzate la 56,92% pentru pH 8 (Figura 4.85.) și 70,00% pentru pH 11.5 după 48 de ore (Figura 4.86.).



**Figura 4.85.** Îndepărtarea ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apa uzată având pH 8 folosind nanomaterialul compozit adsorbant  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP}$ .



**Figura 4.86.** Îndepărtarea ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  din apa uzată având pH 11.5 folosind nanomaterialul compozit adsorbant  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PVP.

#### 4.2.3. Concluzii

În cazul adsorbției ionilor de cupru din apele uzate utilizând nanomaterialul compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – PVP randamentul obținut la epurarea apelor uzate a fost de numai 1,45% la pH 4, ajungând la valori mai mari de 70% la pH 11,5.

Procesul de epurare este dependent de valoarea pH-ului apei uzate observându-se că mediul acid nu este benefic sistemului constatând un procent de epurare de numai 1,45% după un timp de epurare de 1200 de minute. Eficiențele de epurare de 56,92 % și 70,00% au fost observate la valori de pH de 8 și respectiv 11.5.

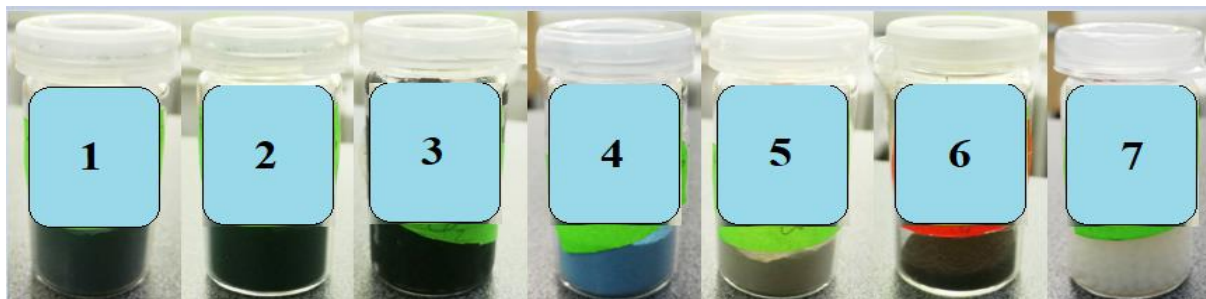
### **4.3. Adsorbția ionilor de $\text{Cu}^{2+}$ și $\text{Pb}^{2+}$ din apa uzată utilizând compozite pe bază de nanotuburi de haloisiți**

#### 4.3.1. Considerații generale

Nanotuburile de haloisit (HNT), un tip de minerale argiloase naturale cu structuri nanotubulare, sunt din ce în ce mai mult în atenția cercetărilor. Fiind un tip de caolin bine cristalizat, HNT-urile au fost raportate pentru prima dată de Berthier în 1826 și se găsesc depozitate pe scară largă în solurile din întreaga lume. Multe țări, cum ar fi China, Franța, Belgia și Noua Zeelandă au depozite de HNT [324].

#### 4.3.2. Cercetări experimentale

Experimentele de adsorbție au fost efectuate pentru procesul de îndepărtare a ionilor de cupru și plumb la pH 6 și concentrația de poluant 1,00 mg/L, utilizând diferite nanomateriale compozite (Figura 4.88.), având la bază nanotuburi de haloisiți, ca și nanomateriale adsorbante. Cantitatea de nanomateriale utilizată în procesele de epurare a fost de 0,20 g. După ce apele uzate au fost preparate, au fost omogenizate utilizând o plită cu agitare (Figura 4.89.). Concentrațiile au fost determinate la anumite intervale de timp cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12 în conformitate cu normele ISO 8466-1 și DIN 38402 A51 (celula de 10 mm) cu un domeniu de măsurare de 0,1-6,0 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$  și 0,1-5,0 mg/L pentru apele uzate poluate cu ioni de plumb. Randamentele au fost calculate cu formula prezentată în ecuația (25).



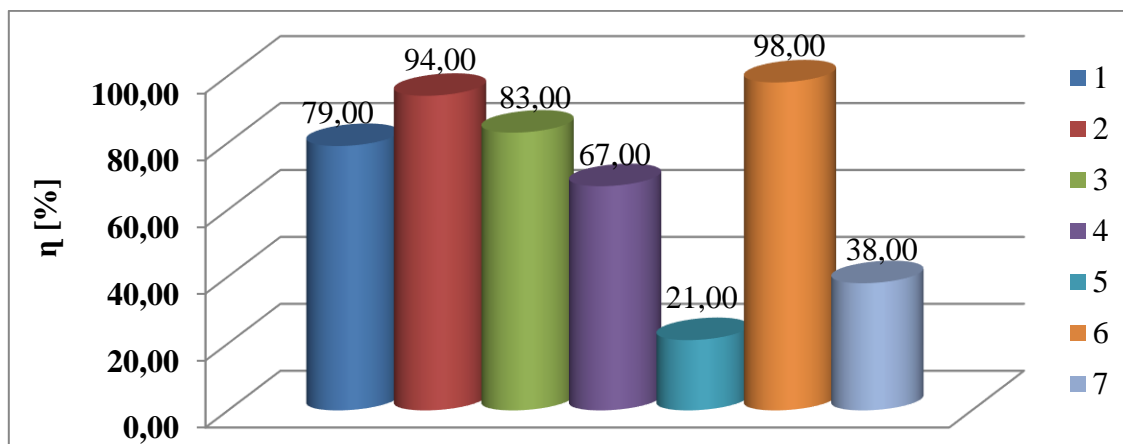
**Figura 4.88.** Nanomateriale compozite. 1) HNTs:PANI (1:0,058), 2) HNTs-PANI (1:0,26), 3) PRGO HNT CoCl<sub>2</sub>, 4) HNTs:Albastru de Prusia 5) HNTs:CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1:0,058), 6) HNTs:CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1:0,26), 7) HNTs:CaNaAlg.



**Figura 4.89.** Ape uzate conținând nanomateriale compozite adsorbante.

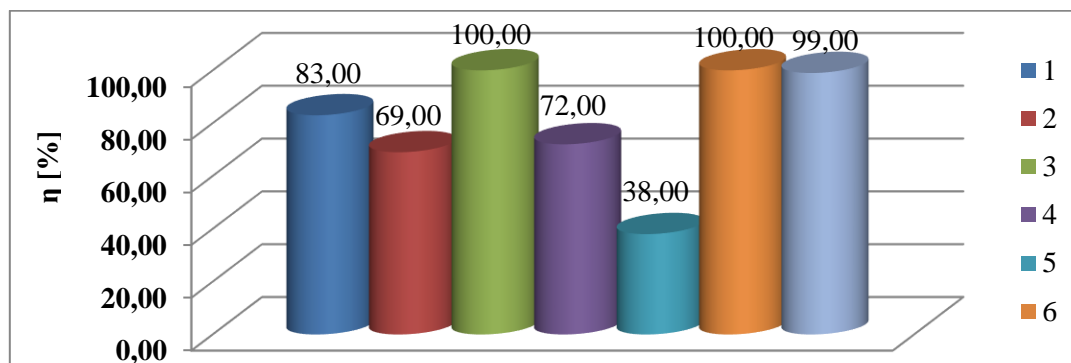
Dimensiunea medie a nanoparticulelor compozite pe bază de haloisiți corespondente numerelor 1, 2, 4, 5, 6 este de 50 nm, iar dimensiunea medie a nanoparticulelor compozite pe bază de haloisiți corespondente numerelor 3 și 7 este de 80 nm.

În Figura 4.93. sunt prezentate randamentele de epurare obținute pentru îndepărtarea ionilor de cupru din apele uzate după 900 minute de contact.



**Figura 4.93.** Randamentele de epurare obținute după 900 minute în cazul îndepărtării ionilor de Cu<sup>2+</sup> din apele uzate.

În Figura 4.94. sunt prezentate randamentele de epurare obținute pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele uzate după 900 minute de contact.



**Figura 4.94.** Randamentele de epurare obținute după 900 minute în cazul îndepărtării ionilor de  $Pb^{2+}$  din apele uzate.

#### 4.3.3. Concluzii

Se observă că, în cazul nanomaterialelor compozite formate din nanotuburi de haloisiți și polianilină, creșterea cantității de polianilină influențează randamentul de epurare în mod pozitiv în cazul îndepărtării ionilor de cupru și în mod negativ în cazul îndepărtării ionilor de plumb din apa uzată.

În cazul nanomaterialului compozit care conține oxid de grafit parțial redus și clorură de cobalt s-a obținut un randament de epurare maxim pentru îndepărtarea ionilor de plumb.

În cazul nanomaterialului compozit care conține pigmentul Prussian Blue s-au obținut randamente acceptabile de până la 72%.

Sinteza nanotuburilor de haloisiți cu ferită de cobalt influențează randamentul de epurare pentru îndepărtarea ionilor de cupru și plumb în funcție de concentrația acesteia. Atunci când concentrația feritei de cobalt este mică randamentul de epurare este influențat în mod negativ, acesta nefiind mai mare de 38%, iar când concentrația feritei de cobalt este mai mare, randamentul de epurare ajunge la 98% în cazul îndepărtării ionilor de cupru și la 100% în cazul îndepărtării ionilor de plumb.

Nanotuburile de haloisiți adăugate în soluție de alginat de sodiu influențează procesul de îndepărtare a ionilor de cupru în mod negativ, iar în cazul ionilor de plumb, procesul este influențat în mod pozitiv, randamentul ajungând la 99%.

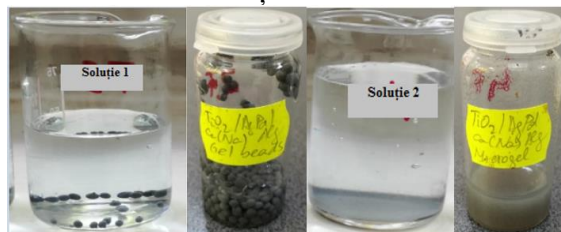
### **4.4.Îndepărtarea albastrului de metilen din apa uzată prin fotocataliză utilizând materiale compozite pe bază de $TiO_2$**

#### 4.4.1. Considerații generale

Degradarea coloranților din apele reziduale industriale a primit o atenție sporită și au fost propuse unele metode de remediere. Tehnicile fizice tradiționale (adsorbția pe cărbune activ, ultrafiltrarea, osmoza inversă, coagularea cu agenți chimici, schimbul de ioni pe rășini adsorbante sintetice etc.) au fost utilizate pentru îndepărtarea poluanților coloranți [338, 341]. Aceste metode reușesc doar să transfere compușii organici din apă într-o altă fază, creând astfel o poluare secundară. Acest lucru va necesita o tratare suplimentară a deșeurilor solide și regenerarea adsorbantului, ceea ce va adăuga costuri suplimentare la proces. Descompunerea microbiologică sau enzimatică, biodegradarea, ozonarea și procesele avansate de oxidare, cum ar fi reacțiile catalitice Fenton și foto Fenton, procesele  $H_2O_2/UV$  au fost, de asemenea, utilizate pentru îndepărtarea coloranților din apele reziduale [337].

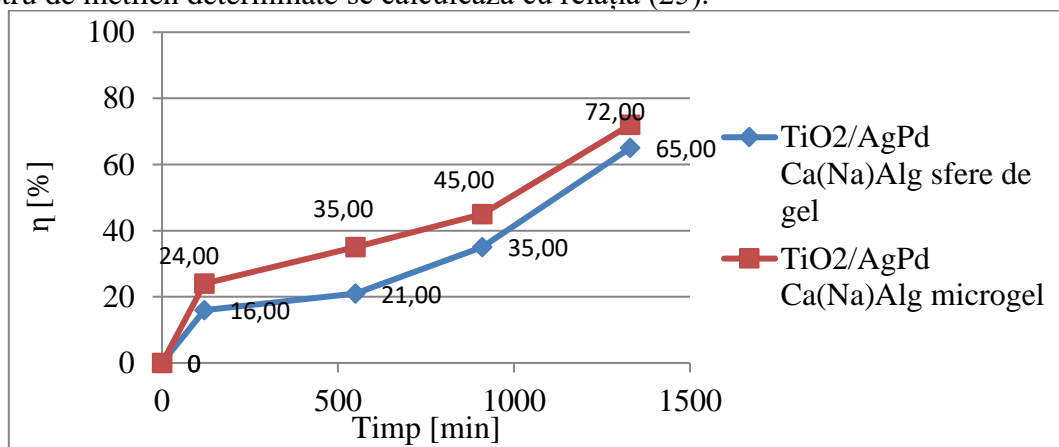
#### 4.4.2. Cercetări experimentale

S-au preparat apele uzate cu conținut de albastru de metilen (50 mL) cu o concentrație de 0,01 mg/L dintr-o soluție de albastru de metilen 1%. În primul sistem a fost adăugată o cantitate de 0,80 g de sfere de gel de  $\text{TiO}_2/\text{AgPd}$   $\text{Ca}(\text{Na})\text{Alg}$ , iar în cel de-al doilea un volum de 7 mL de microgel  $\text{TiO}_2/\text{AgPd}$   $\text{Ca}(\text{Na})\text{Alg}$ . Apele uzate astfel preparate (Figura 4.95.) au fost puse pe plita de agitare la 120 rot/min sub acțiunea luminii ultraviolete.



**Figura 4.95.** Îndepărtarea albastrului de metilen din apele uzate utilizând  $\text{TiO}_2/\text{AgPd}$   $\text{Ca}(\text{Na})\text{Alg}$ .

Eficiența reacției de degradare fotocatalitică a colorantului folosind concentrațiile de albastru de metilen determinate se calculează cu relația (25).



**Figura 4.96.** Randamentele de epurare folosind procesul de fotocataliză.

Pentru aceste experimente s-a folosit o lampă UV Philips type HB 171/A 220-230V~50 Hz 75W UV Type 3, iar pentru determinarea absorbanței s-a folosit un spectrofotometru SPECORD 200PLUS.

După 1330 minute de contact sferele de gel de  $\text{AgPd}$  dopate cu  $\text{TiO}_2$  au demonstrat un randament de 65,00 %, pe când microgelul a demonstrat un randament mai eficient, acesta fiind 72,00 %.

#### 4.4.3. Concluzii

Diferiți parametri operaționali influențează eficiența fotocatalizatorilor pe bază de  $\text{TiO}_2$ . Unii coloranți sunt degradați la un pH mai ridicat, în timp ce alții la un pH mai scăzut; prin urmare, în cazul degradării fotocatalitice a coloranților din apele reziduale, reacția ar trebui să se desfășoare la un pH adecvat. S-a constatat că agenții de oxidare, temperatura de calcinare și încărcăturile catalizatorilor exercită o influență individuală asupra degradării fotocatalitice a oricărui colorant. S-a descoperit, de asemenea, că sunt utilizate multe metode în prepararea fotocatalizatorilor pe bază de  $\text{TiO}_2$ . Cu toate acestea, metoda sol-gel este utilizată pe scară largă, deoarece metoda facilitează sinteza pulberii de catalizatori pe bază de  $\text{TiO}_2$  cristalizat de dimensiuni nanometrice de puritate ridicată la o temperatură relativ scăzută.

Din partea de cercetare experimentală proprie utilizând fotocataliza ca și tehnică de fotodegradare a poluanților din apele uzate utilizând catalizatori se observă un procent de degradare a albastrului de metilen de maxim 72,00 %. S-a utilizat  $\text{TiO}_2/\text{AgPd Ca(Na)Alg}$  sub formă de sfere de gel și microgel și s-a observat degradarea constantă a albastrului de metilen pe o perioadă de timp de 1330 de minute. În cazul utilizării  $\text{TiO}_2/\text{AgPd Ca(Na)Alg}$  sub formă de sfere de gel s-a observat o eficiență mai mare în mod constant decât în cazul  $\text{TiO}_2/\text{AgPd Ca(Na)Alg}$  sub formă de microgel.

S-au utilizat nanomateriale compozite ( $\text{TiO}_2/\text{AgPd Ca(Na)Alg}$ ) sub formă de sfere de gel (dimensiunea medie de 60 nm) și microgel în vederea degradării albastrului de metilen din apele uzate și s-au obținut randamente de 65,00 și respectiv 72,00%. Astfel s-a observat că dimensiunea mică a nanomaterialelor compozite utilizate influențează pozitiv eficiența de degradare a albastrului de metilen datorită suprafeței specifice mari.

## **CAPITOLUL 5. CONTRIBUȚII ORIGINALE. CONCLUZII FINALE. PERSPECTIVE**

### **5.1. Contribuții originale**

Contribuțiile originale, susținute prin activitățile de cercetare realizate în timpul stagiului doctoral, sunt următoarele:

1) Studiul amplu de literatură cu privire la aplicarea metodelor convenționale și neconvenționale în vederea epurării apelor uzate, aplicarea nanotehnologiei în procesele îndepărtare a poluanților din apele uzate;

2) Testarea nanomaterialului oxidic magnetită în scopul îndepărtării ionilor de cupru din apele uzate utilizând concentrații diferite de metale grele decât cele raportate în literatura de specialitate;

3) Evaluarea performanțelor nanomaterialului oxidic magnetită în scopul îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate utilizând concentrații diferite de metale grele decât cele raportate în literatura de specialitate;

4) Testarea nanomaterialului oxidic magnetită în scopul îndepărtării ionilor de mangan din apele uzate utilizând concentrații diferite de metale grele decât cele raportate în literatura de specialitate;

5) Utilizarea nanomaterialului compozit  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP}$  în cercetările experimentale în vederea îndepărtării ionilor de cupru din apele uzate;

6) Testarea unor noi nanomateriale compozite pe bază de nanotuburi de haloșiți în vederea epurării apelor cu conținut de ioni de cupru;

7) Aplicarea unor noi nanomateriale adsorbante compozite pe bază de nanotuburi de haloșiți în scopul îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate;

8) Studiul unor nanomateriale compozite pe bază de  $\text{TiO}_2$  sub formă de sfere de gel și microgel în scopul îndepărtării albastrului de metilen din apele uzate.

### **5.2. Concluzii finale**

Rezultatele sugerează că nanomaterialul oxidic magnetită ar putea fi utilizat cu succes pentru îndepărtarea ionilor de cupru, plumb și mangan din apele reziduale industriale. Posibilitatea separării rapide prin câmp magnetic a magnetitei din apele reziduale la sfârșitul epurării și eficiența ridicată a îndepărtării o recomandă ca nanomaterial adsorbant util. De asemenea, în viitor se vor întreprinde studii de regenerare pentru a stabili durata de viață a nanomaterialului adsorbant magnetită. Există o probabilitate foarte mare ca nanomaterialul de magnetită să poată fi adaptat la îndepărtarea altor tipuri de metale grele din apele reziduale.

Ionii de cupru din apele uzate au fost îndepărtați în proporție de 100% prin utilizarea nanomaterialului oxidic magnetită atât în cazul în care pH-ul apei uzate a fost 8, cât și în cazul pH-ului 11.5. PH-ul 8 s-a dovedit a fi pH-ul optim pentru aceste experimente de îndepărtare a ionilor de cupru din apele uzate datorită faptului că procesul de epurare a fost mai rapid.

Pentru îndepărtarea unei concentrații de 0,70 mg/L Cu (II) timpul de epurare necesar a fost de 20 minute atunci când s-a utilizat o cantitate de 0,20 g magnetită. Cea mai mare perioadă de timp de epurare înregistrată a fost de 280 de minute și 340 de minute pentru a îndepărta o concentrație de 1,20 mg/L ioni de cupru utilizând 0,01 g magnetită la pH 8 și respectiv 11.5.

Am realizat experimente pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele uzate la pH 4 și 6. Am observat că procentul de epurare în cazul apelor uzate cu pH 4 a fost de maxim 84,40 % și timpul necesar a fost de 180 de minute, în timp ce la pH 6 eficiența de epurare a fost maximă (100%) pe o perioadă de 90 de minute, concentrația inițială a ionilor de plumb fiind de 1,00 mg/L. Se constată că odată cu creșterea valorii pH-ului se facilitează adsorbția ionilor de plumb pe suprafața magnetitei. Totuși, în cazul în care valoarea pH-ului crește peste valoarea 6 pot apărea precipitații din cauza hidrolizei metalice a hidroxidului de plumb.

Procesul de îndepărtare a ionilor Mn (II) din apele uzate utilizând nanomaterialul oxidic magnetită este puternic dependent de pH astfel că la pH 11.5 eficiența de epurare a fost de 97,50%, pe când la un pH mai mic și anume 8, eficiența de epurare a fost de 91,00%. Timpul necesar de epurare pentru a îndepărta ionii de mangan din apele uzate a fost de 500 de minute.

Utilizând nanomaterialul compozit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – PVP în vederea adsorbției ionilor de cupru din apele uzate se observă că mediul acid (pH 4) nu favorizează procesul de epurare, iar creșterea pH-ului la valoarea 11.5 este benefică, eficiența de epurare ajungând la procentul de 70,00%.

Utilizând nanomaterialelor compozite cu conținut de nanotuburi de haloisiți, eficiența cea mai mare a fost oferită de nanomaterialul compozit format din nanotuburi de haloisiți și CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, aceasta fiind de 98% în cazul îndepărtării ionilor de cupru din apele uzate. Două nanomateriale compozite, PRGO HNT CoCl<sub>2</sub> și HNTs:CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, au demonstrat randamente de epurare maxime în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate.

Utilizarea fotocatalizei în vederea îndepărtării albastrului de metilen din apa uzată a condus la randamente de 65,00 % în cazul utilizării sferelor de gel de AgPd dopate cu TiO<sub>2</sub> și respectiv 72,00 % în cazul folosirii microgelului.

### **5.3.Perspective**

Lucrarea constituie o bază solidă pentru continuarea cercetărilor în vederea dezvoltării teoriei și perfecționării soluțiilor de epurare a apelor prin aplicarea nanotehnologiei.

Prin continuarea cercetărilor experimentale se poate analiza regenerarea nanomaterialelor și materialelor compozite utilizate în vederea îndepărtării poluanților din apele uzate. Se poate studia numărul de cicluri de funcționare al nanomaterialelor, precum și eficiența de epurare după regenerare.

Nanomaterialele și materialele compozite utilizate în studiile prezentate în teza de doctorat pot fi aplicate și pentru îndepărtarea altor poluanți din apele uzate industriale.

## **LISTĂ LUCRĂRI**

### **Articole publicate care au legătură cu subiectul tezei de doctorat**

1. Cristina Ileana Covaliu, Gigel Paraschiv, Oana Stoian and Alexandru Vișan, Nanomaterials applied for heavy metals removal from wastewater, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **572** (2019) 012074, 1-7;



2. Cristina Covaliu, Gigel Paraschiv, Oana Stoian, Bogdan Buzatu, Costin Mircea, Camelia Cristea, Halloysite nanotube applications for heavy metals removal from wastewater, *8th International Conference on Thermal Equipment, Renewable Energy and Rural Development (TE-RE-RD 2019)*, **112**, (2019) 04010, 1-4;
3. Eugeniu Vasile, Cristina-Ileana Covaliu, Oana Stoian, Gigel Paraschiv, Ecaterina Matei, Gina-Alina Catrina (Traistaru), Alexandru Ciric, Manganese Ions Removal from Industrial Wastewater, *Revista de Chimie* **71 (7)**, (2020) 391-396;
4. Cristina Ileana Covaliu, Ecaterina Matei, Oana Stoian, Gigel Paraschiv, Magnetic Nanocomposite Material Containing Chitosan Polymer Used in Wastewater Depollution Processes, *Materiale Plastice* **57 (4)** (2020) 70-76, *F.I. = 0,8*;
5. Cristina Ileana Covaliu, Oana Stoian, Ecaterina Matei, Gigel Paraschiv, Eugenia Tanasa, Gina Alina Catrina (Traistaru), Research on Copper Ions Removal from Wastewater Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- PVP Hybrid Nanomaterials, *Materiale Plastice* **58 (1)** (2021) 154-166, *F.I. = 0,8*;
6. Oana Stoian, Cristina Ileana Covaliu, Gigel Paraschiv, Gina-Alina Catrina (Traistaru), Mihai Niță-Lazăr, Ecaterina Matei, Sorin Ștefan Biriș and Paula Tudor, Magnetite Oxide Nanomaterial Used for Lead Ions Removal from Industrial Wastewater, *Materials* **14** (2021) 2831, *F.I. = 3,4*;
7. Oana Stoian, Cristina Ileana Covaliu, Gigel Paraschiv, Mihai Nita-Lazar, and Ioana-Corina Moga, Photodegradable organic pollutants from wastewater, *E3S Web of Conferences* **286** (2021) 03017, 1-8;
8. Oana Stoian, Cristina Ileana Covaliu, Gigel Paraschiv, Removal of copper ions from wastewater by adsorption using magnetite nanomaterial, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, **83**, Iss. 3 (2021), 293-299, *F.I. = 0,5*;
9. Cristina Ileana Covaliu-Mierlă, Ecaterina Matei, Oana Stoian, Leon Covaliu, Alexandra-Corina Constandache, Horia Iovu and Gigel Paraschiv, TiO<sub>2</sub>-Based Nanofibrous Membranes for Environmental Protection, *Membranes* **12** (2022) 236, *F.I. = 4,2*;
10. Leon Dumitru COVALIU, Oana STOIAN (PĂUNESCU), Ecaterina MATEI, Cristina Ileana COVALIU-MIERLĂ, Iulia Andreea GRIGORE, Reducing the toxicity of wastewater by applying the photocatalysis process. A review, *International Symposium ISB-INMA TEH* **4** (2022), 748-753;
11. Cristina Ileana Covaliu-Mierla, Oana Paunescu, Horia Iovu, Recent Advances in Membranes Used for Nanofiltration to Remove Heavy Metals from Wastewater: A Review, *Membranes* **13** (2023), 643, *F.I. = 4,2*.

#### **Alte articole publicate**

1. Cristina Ileana Covaliu, Ancuta Nedelcu, Gyorgy Deak, Oana Stoian, Norazian Mohamed Noor, Biotechnology of Water Treatment Based on Algae Cultures, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* **616** (2020) 012081, 1-4;
2. Roxana Mitroi, Oana Stoian, Cristina Ileana Covaliu, and Dragoș Manea, Pollutants resulting from intensive poultry farming activities and their impact on the environment, *E3S Web of Conferences* **286** (2021) 03018, 1-6;
3. Paul-Octavian Stanescu, Ionut-Cristian Radu, Rebeca Leu Alexa, Ariana Hudita, Eugenia Tanasa, Jana Ghitman, Oana Stoian, Aristidis Tsatsakis, Octav Ginghina, Catalin



Zaharia, Mikhail Shtilman, Yaroslav Mezhuev, Bianca Galateanu, Novel chitosan and bacterial cellulose biocomposites tailored with polymeric nanoparticles for modern wound dressing development, *Drug delivery*, **28**, 1 (2021) 1932-1950;

4. Loredana Ioana Diaconu, Cristina Ileana Covaliu-Mierla, Oana Paunescu, Leon Dumitru Covaliu, Horia Iovu, Gigel Paraschiv, Phytoremediation of Wastewater Containing Lead and Manganese Ions Using Algae, *Biology* **12** (6), (2023) 773.

#### **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

[1] Qu X., Alvarez P. J. J., Li Q., Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Research*, 2013, **47**, p. 3931-3946;

[2] Prachi, Gautam P., Madathil D., Nair A. N. B., Nanotechnology in Waste Water Treatment: A Review, *International Journal of ChemTech Research*, 2013, **5**, p. 2303-2308;

[3] Ravindra K. G., Sanjay K. S., Suresh M. and Mahesh C. C., CHAPTER 1: Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation, in *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*, 2014, p. 1-24;

[4] Roth, J.A., Homeostatic and toxic mechanisms regulating manganese uptake, retention, and elimination, *Biological Research*, 2006, **39**(1), p. 45-57;

[5] <https://www.shutterstock.com/>

[13] Cooper P., Color in dyehouse effluent, *Society of Dyers and Colourists*, 1995, p. 1-200;

[14] Forgacs E., Crestile T., Oros G., Removal of synthetic dyes from waste water. A review, *Environmental International*, 2004, **30**(7), pp. 953-971;

[15] Hao O.J., Kim O.J., Chiag P.C., Decolourisation of waste water critical review in environmental, *Science and Technology*, 2000, **30**, p. 449-505;

[19] <https://www.carmenbusquets.com/journal/post/fashion-waste-water;>

[20] Pырzynska K., Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7**, 102795;

[21] Khadr A.M., Copper concentrations and phases in polluted surface sediments of Lake Edku, Egypt., *The Egyptian Journal of Aquatic Research.*, 2005, **31**(2), p. 253-260;

[23] Fu F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**, p. 407-418;

[69] Kumar P. G. N. and Sumangala K. B., Fungal Degradation of Azo dye- Red 3BN and Optimization of Physico-Chemical Parameters, *International Journal of Environmental Sciences*, 2011, 1(6), p. 17-24;

[79] Alyüz B., Veli S., Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**, p. 482-488;

[187] Nataraj S. K., Hosamani K. M., Aminabhavi T. M., Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal, *Desalination*, 2007, **217**, p.181-190;

[195] Medina B. Y., Torem M. L., de Mesquita L. M. S., On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol, *Minerals Engineering*, 2005, **18**, p. 225-231;

- [271] Byrne C., Subramanian G., Pillai S. C., Recent advances in photocatalysis for environmental applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, **6**, p. 3531–3555;
- [277] Patil S. S., Shedbalkar U. U., Truskewycz A., Chopade B. A., Ball A. S., Nanoparticles for environmental clean-up: A review of potential risks and emerging solutions, *Environmental Technology & Innovation*, 2016, **5**, p. 10–21;
- [278] Singh R., Bhateria R., Experimental and modeling process optimization of lead adsorption on magnetite nanoparticles via isothermal, kinetics, and thermodynamic studie, *ACS Omega*, 2020, **5**, p. 10826–10837;
- [279] Bagbi Y., Sarswat A., Mohan D., Pandey A., Solanki P. R., Lead (Pb<sup>2+</sup>) adsorption by monodispersed magnetite nanoparticles: Surface analysis and effects of solution chemistry, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**, p. 4237–4247;
- [280] Hong J., Xie J., Mirshahghassemi S., Lead J., Metal (Cd, Cr, Ni, Pb) removal from environmentally relevant waters using polyvinylpyrrolidone-coated magnetite nanoparticles, *RSC Advances*, 2020, **10**, p. 3266;
- [301] Rajput S., Pittman C. U. Jr., Mohan D., Magnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb<sup>2+</sup>) and chromium (Cr<sup>6+</sup>) removal from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **468**, p. 334–346;
- [319] Naiya T. K., Bhattacharya A. K., Das S. K., Adsorption of Pb (II) by sawdust and neem bark from aqueous solutions, *Environmental Progress*, 2008, **27**, p. 313–328;
- [320] Roonasi P., Holmgren A., An ATR-FTIR study of sulphate sorption on magnetite; rate of adsorption, surface speciation, and effect of calcium ions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **333**, p. 27–32;
- [321] Johnson S. B., Franks G. V., Scales P. J., Boger D. V., Healy T. W., Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions, *International Journal of Mineral Processing*, 2000, **58**, p. 267–304;
- [322] Covaliu C. I., Matei E., Stoian O., Paraschiv G., Magnetic Nanocomposite Material Containing Chitosan Polymer Used in Wastewater Depollution Processes, *Materiale Plastice*, 2020, **57**(4), p. 70-76;
- [323] Teng Y., Li Y., Li Y., Song Q., Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVP magnetic nanofibers via in situ method with electrospinning, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, **1549**, 032087;
- [324] Du M., Guob B., Jia D., Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review, *Polymer International*, 2010, **59**, p. 574–582;
- [337] Akpan U. G., Hameed B. H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**, p. 520–529;
- [338] Konstantinou I. K., Albanis T. A., TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations—A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **49**, p. 1–14;
- [341] Tang W. Z., An H., UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere*, 1995, **31**, p. 4158–4170.