



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



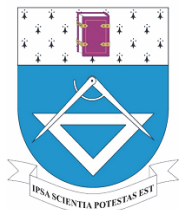
Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și
Protecția Mediului



SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DE NOI MATERIALE PE BAZĂ DE CENUȘĂ CU POTENȚIALE APLICAȚII INDUSTRIALE

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Daniel Mircea Sutiman

Doctorand:

Ing. Gabriela Buema

IAȘI – 2013



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407.

Proiectul **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407, este un proiect strategic care are ca obiectiv general *„Aplicarea de strategii manageriale, de cercetare și didactice destinate îmbunătățirii formării inițiale a viitorilor cercetători prin programul de studii universitare de doctorat, conform procesului de la Bologna, prin dezvoltarea unor competențe specifice cercetării științifice, dar și a unor competențe generale: managementul cercetării, competențe lingvistice și de comunicare, abilități de documentare, redactare, publicare și comunicare științifică, utilizarea mijloacelor moderne oferite de TIC, spiritul antreprenorial de transfer al rezultatelor cercetării. Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare și inovare va contribui pe termen lung la formarea doctoranzilor la nivel european cu preocupări interdisciplinare. Sprijinul financiar oferit doctoranzilor va asigura participarea la programe doctorale în țară și la stagii de cercetare în centre de cercetare sau universități din UE. Misiunea proiectului este formarea unui tânăr cercetător adaptat economiei de piață și noilor tehnologii, având cunoștințe teoretice, practice, economice și manageriale la nivel internațional, ce va promova principiile dezvoltării durabile și de protecție a mediului înconjurător.”*

Proiect finanțat în perioada 2010 - 2013

Finanțare proiect: **16.810.100,00 RON**

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

.....

Vă facem cunoscut că în ziua de **22.10.2013**, la orele **11:00**, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**“SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA DE NOI MATERIALE PE BAZĂ DE CENUȘĂ
CU POTENȚIALE APLICAȚII INDUSTRIALE”**

elaborată de inginer **Gabriela Buema**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Silvia Curteanu
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Președinte |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Daniel Mircea Sutiman
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Conducător științific |
| 3. Prof. univ. dr. chim. Alexandra Raluca Iordan
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași | Referent oficial |
| 4. Prof. univ. dr. chim. Aurel Pui
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași | Referent oficial |
| 5. Conf. univ. dr. ing. Daniel Mareci
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof. univ. dr. ing. **Ion GIURMĂ**



SECRETAR,
Ing. **Cristina NAGÎȚ**

Mulțumiri

Finalizarea acestei teze de doctorat, prin care se încheie o etapă importantă din pregătirea mea profesională, nu reprezintă doar munca mea, ci se datorează și unor oameni minunați care au avut un rol esențial atât în evoluția mea științifică, cât și în dezvoltarea mea morală.

Sincere mulțumiri și deosebită recunoștință adresez domnului Prof. univ. dr. ing. Daniel Mircea Sutiman care mi-a oferit oportunitatea de a lucra ca doctorand sub coordonarea domniei sale și pentru încrederea, îndrumarea, rigurozitatea și sprijinul acordat în realizarea și finalizarea tezei de doctorat.

În egală măsură aș dori să-i mulțumesc doamnei Conf. univ. dr. ing. Maria Harja care m-a recomandat domnului Prof. univ. dr. ing. Daniel Mircea Sutiman. Îi sunt recunoscătoare pentru colaborarea deschisă și pentru efortul depus pe parcursul cercetării mele, pentru deosebitul sprijin științific și pentru experiența dobândită de-a lungul acestei colaborări.

Deasemenea, doresc să mulțumesc membrilor comisiei pentru amabilitatea de a accepta să facă parte din comisia de doctorat și pentru timpul alocat evaluării acestei teze.

Doresc să-i mulțumesc domnului Prof. univ. dr. ing. Igor Crețescu pentru oportunitatea oferită de a efectua stagiul de cercetare la Universitatea Aristotelio din Thessaloniki, Grecia.

Domnului Prof. dr. Misaelides Panagiotis și doamnei Lector dr. Noli Fotini de la Universitatea Aristotelio din Thessaloniki, Grecia doresc să le transmit recunoștința pentru colaborarea fructuoasă și pentru modalitatea în care m-au sprijinit la realizarea acestei teze, în special în partea utilizării noilor materiale pe bază de cenușă ca adsorbanți în procese de reținere a unor cationi metalici radioactivi din soluții. Le mulțumesc pentru o experiență minunată în Grecia, pentru îndrumările științifice și condițiilor adecvate necesare desfășurării Stagiului de cercetare.

*Iași,
Octombrie 2013*

Cuprins

Introducere.....	5
Partea I. Studiul de literatură.....	7
Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor științifice în domeniul abordat.....	7
1.1. Introducere.....	7
1.2. Potențiale aplicații. Direcții de valorificare.....	8
1.3. Clasificarea și caracterizarea cenușii.....	9
Caracterizarea fizică.....	9
Caracterizarea mineralogică.....	10
Compoziția chimică.....	10
1.4. Metode de modificare a cenușii.....	13
1.4.1. Metoda activării directe.....	16
1.4.2. Metoda fuziunii urmată de metoda activării directe.....	19
1.4.3. Metoda ultrasunetelor.....	21
1.5. Potențiale aplicații industriale ale noilor materiale pe bază de cenușă.....	23
1.5.1. Introducere.....	23
1.5.2. Izoterme de adsorbție.....	26
1.5.3. Modele cinetice de adsorbție.....	27
Modelul cinetic Lagergren (modelul de ordin pseudo-unu).....	28
Modelul cinetic Ho (modelul cinetic de ordin pseudo-doi).....	28
Modelul difuziei intra-particulă.....	29
1.5.4. Studii de literatură referitoare la adsorbția pe cenușă nemodificată și pe noile materiale pe bază de cenușă.....	29
Capitolul 2. Strategia cercetării.....	34
2.1. Aparatura utilizată pentru sinteza și caracterizarea adsorbanților.....	34
2.1.1. Aparatura utilizată pentru sinteza adsorbanților.....	34
2.1.2. Aparatura utilizată pentru caracterizarea adsorbanților.....	35
2.2. Studii de adsorbție.....	40
2.2.1. Instalația utilizată pentru studiile de adsorbție.....	40

2.2.2. Aparatura utilizată pentru studiile de adsorbție.....	41
Partea a II a Contribuții proprii.....	43
Capitolul 3. Caracterizarea cenușii și a materialelor sintetizate prin tehnici experimentale moderne.....	46
3.1.Caracterizarea cenușii.....	46
3.1.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	46
3.1.2. Determinarea suprafeței specifice BET ..	48
3.1.3.Compoziția chimică elementală.....	48
3.1.4. Spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR).....	50
3.1.5. Determinarea cristalinității prin metoda de difracții de raze X (XRD).....	51
3.1.6. Analiza termogravimetrică (TG).....	51
3.2. Caracterizarea noilor materiale pe bază de cenușă.....	53
3.2.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	53
3.2.2. Determinarea suprafeței specifice BET...	57
3.2.3. Compoziția chimică elementală.....	61
3.2.4. Determinarea cristalinității prin metoda de difracții de raze X (XRD).....	65
3.2.5. Spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR).....	68
3.2.6. Analiza termogravimetrică (TG).....	70
3.3. Concluzii privind caracterizarea cenușii și materialelor sintetizate prin tehnici moderne de caracterizare	74
Capitolul 4. Utilizarea noilor materiale pe bază de cenușă în procese de separare a unor cationi metalici din soluții.....	76
4.1. Reținerea ionului Cu^{2+}	76
4.1.1. Influența parametrilor de lucru.....	77
Influența pH-ului.....	77
Influența raportului s/L.....	78
Influența concentrației inițiale.....	86
Influența tipului de adsorbant și a timpului de contact.....	93
4.1.2. Cinetica procesului de adsorbție a Cu^{2+} ...	95
4.1.3. Concluzii privind reținerea ionului Cu^{2+} din soluții.....	97

4.2. Reținerea ionului Cd^{2+}	98
4.2.1. Influența timpului de contact.....	98
4.2.2. Cinetica procesului de reținere a Cd^{2+}	99
4.2.3. Echilibrul reținerii Cd^{2+} pe A6.....	102
4.2.4. Concluzii privind reținerea ionului Cd^{2+}	104
din soluții.....	
4.3. Reținerea ionului Cs^+ radioactiv.....	104
4.3.1. Influența parametrilor de lucru asupra procesului de reținere a Cs^+ radioactiv din soluții.....	104
Influența concentrației inițiale (C^0) asupra reținerii Cs^+ radioactiv.....	104
Influența temperaturii asupra reținerii Cs^+ radioactiv.....	106
4.3.2. Echilibrul reținerii Cs^+ radioactiv pe A0, A2, A4 și A5.....	107
4.3.3. Cinetica procesului de reținere a Cs^+ radioactiv pe A5	109
4.3.4. Studiul termodinamicii procesului de reținere a Cs^+ radioactiv pe A5.....	112
4.3.5. Concluzii privind reținerea ionului Cs^+ radioactiv din soluții.....	113
4.4. Reținerea ionului Cs^+ radioactiv în prezență de 0,1M NaNO_3 din soluții.....	113
4.4.1. Influența pH-ului asupra reținerii ionului Cs^+ radioactiv în prezență de 0,1M NaNO_3	114
4.4.2. Echilibrul reținerii Cs^+ radioactiv în prezență de 0,1M NaNO_3 din soluții pe A5.....	114
4.4.3. Concluzii privind reținerea ionului Cs^+ radioactiv în prezență de 0,1M NaNO_3 din soluții din soluții.....	116
4.5. Reținerea ionului Eu^{3+} radioactiv din soluții.....	116
4.5.1. Influența parametrilor de lucru asupra procesului de reținere a Eu^{3+} radioactiv din soluții.....	117
Influența concentrației inițiale și a tipului de adsorbant asupra reținerii Eu^{3+} radioactiv din soluții.....	117
4.5.2. Echilibrul reținerii Eu^{3+} radioactiv pe A0, A2, A4 și A5.....	117
4.5.3. Concluzii privind reținerea ionului Eu^{3+} radioactiv din soluții.....	119
4.6. Reținerea ionului uranil (UO_2) $^{2+}$ din soluții	119
4.6.1. Influența parametrilor de lucru asupra	120

procesului de reținere a $(\text{UO}_2)^{2+}$ din soluții.....	
Influența concentrației inițiale (C^0) asupra	120
adsorbției $(\text{UO}_2)^{2+}$	
Influența temperaturii asupra adsorbției	121
$(\text{UO}_2)^{2+}$	
4.6.2. Echilibrul reținerii $(\text{UO}_2)^{2+}$ pe A0, A2 și	122
A4.....	
4.6.3. Cinetica procesului de reținere a $(\text{UO}_2)^{2+}$	123
pe A0 și A4.....	
4.6.4. Studii de termodinamică.....	127
4.6.5. Concluzii privind reținerea ionului	129
$(\text{UO}_2)^{2+}$ din soluții.....	
4.7. Reținerea ionilor Cr^{3+} radioactiv și Ba^{2+}	129
radioactiv din soluții.....	
Concluzii privind reținerea ionilor Cr^{3+}	131
radioactiv și Ba^{2+} radioactiv din soluții.....	
4.8. Stabilirea condițiilor de sinteză pe baza	132
studiilor de adsorbție.....	
4.9. Concluzii	137
Capitolul 5. Concluzii generale.....	140
Activitatea științifică.....	145
Bibliografie.....	148

**Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, figurilor și tabelelor din cadrul acestui rezumat este identică numerotării din teza de doctorat*

INTRODUCERE

Teza de doctorat „*Sinteza și caracterizarea de noi materiale pe bază de cenușă cu potențiale aplicații industriale*” își propune obținerea și caracterizarea unor materiale pe bază de cenușă de termocentrală, precum și potențialele aplicații ale acestora în procese de separare a unor cationi metalici din soluții.

Obiectivele generale care au fost urmărite în acest studiu și care permit realizarea temei propuse sunt:

- ✚ efectuarea unui studiu detaliat al literaturii de specialitate cu scopul obținerii de informații și cunoștințe privind sinteza unor noi materiale pe bază de cenușă de termocentrală;

- ✚ sinteza unor noi materiale pe bază de cenușă de termocentrală;

- ✚ studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor sintetizate prin tehnici moderne de caracterizare: microscopia electronică de baleiaj, determinarea suprafeței specifice BET, compoziția chimică elementală a macroelementelor (EDAX și NAA), spectroscopia IR cu transformată Fourier, determinarea cristalinității prin difracția de raze X și analiza termogravimetrică;

- ✚ analiza utilizării noilor materiale pe bază de cenușă ca adsorbanți în procese de separare a cationilor metalici: cupru, cadmiu, uraniu, cesiu radioactiv, cesiu radioactiv + 0,1M NaNO₃, europiu radioactiv, crom radioactiv și bariu radioactiv.

Obiectivele specifice ale tezei sunt:

- ✚ analiza procesului de adsorbție a cationilor metalici;

- ✚ studiul influenței diferiților parametri: pH, raport s/L, concentrația soluției inițiale, temperatură, timp de contact asupra reținerii ionilor metalici din soluții;

- ✚ modelarea cinetică și termodinamică a procesului de adsorbție;

- ✚ optimizarea parametrilor de sinteză a noilor materiale în vederea obținerii unei capacități maxime de reținere.

Noutatea și originalitatea cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat sunt:

- ✓ obținerea unor cunoștințe noi cu privire la sinteza materialelor pe bază de cenușă de termocentrală;

- ✓ stabilirea parametrilor experimentali pentru obținerea noilor materiale pe bază de cenușă;

- ✓ realizarea unor studii comparative privind adsorbția unor cationi metalici pe materialele sintetizate.

Rezultatele obținute au fost valorificate prin publicarea a 8 articole științifice (6 lucrări în reviste cotate ISI și 2 lucrări indexate BDI) și 11 lucrări prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale/internaționale.

Teza de doctorat este structurată în două părți cu 5 capitole:

- ✓ Partea I – Studiul de literatură – în care se prezintă stadiul actual al cunoașterii privind problematica abordată, așa cum reiese din literatura de specialitate, pe baza lucrărilor științifice existente.

- ✓ Partea a II-a – Contribuții proprii – cuprinde capitolele 3 și 4, în care sunt prezentate rezultatele obținute în corelație cu obiectivele generale și specifice ale tezei.

Capitolul 1 prezintă o sinteză de literatură cu privire la direcțiile de valorificare ale cenușii, clasificarea și caracterizarea cenușii, metodele de modificare a cenușii, precum și potențialele aplicații industriale ale noilor materiale pe bază de cenușă.

În capitolul 2 este prezentată strategia cercetării (caracterizarea noilor materiale prin tehnici moderne de analiză, aparatura, materialele și metodele de investigare a noilor materiale în vederea reținerii unor cationi metalici din soluții cu potențial toxic ridicat.

Capitolul 3 prezintă rezultatele obținute privind caracterizarea cenușii și a noilor materiale prin tehnici moderne de analiză: microscopia electronică de baleiaj, determinarea suprafeței specifice BET, compoziția chimică elementală, spectroscopia IR cu transformată Fourier, determinarea cristalinității prin difracția de raze X și analiza termogravimetrică.

Capitolul 4 prezintă rezultatele obținute în vederea utilizării noilor materiale ca adsorbanți în procese de separare a unor cationi metalici din soluții. Au fost realizate studii cinetice de adsorbție a ionilor cupru, cadmiu, uraniu, cesiu radioactiv, cesiu radioactiv +0,1M NaNO₃, europiu radioactiv, crom radioactiv și bariu radioactiv. De asemenea s-a realizat optimizarea parametrilor de sinteză a noilor materiale în vederea obținerii unei capacități maxime de reținere.

Concluziile generale ale tezei de doctorat, desprinse în urma cercetărilor efectuate, sunt prezentate în capitolul 5.

Partea I Studiul de literatură

Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor științifice în domeniul abordat

În condițiile pericolului de epuizare a resurselor de materii prime își face tot mai mult loc în lume ideea necesității creării unor tehnici și elaborării unor tehnologii care să determine schimbări radicale în metodele de producție industrială, utilizarea cât mai completă a resurselor secundare, creșterea gradului de recirculare și folosirea succesivă a resurselor, prin adoptarea așa-numitelor tehnologii fără deșeuri.

Pe baza inventarului de materiale, combustibili și energie, rezultate ca deșeuri în diversele procese de producție, precum și a posibilităților de captare a acestora, au fost stabilite programe de cercetare care asigură continua îmbunătățire a tehnologiilor existente și crearea de noi tehnologii moderne și eficiente.

Cărbunele este combustibilul cel mai des întâlnit, iar rezervele sale sunt distribuite în toate continentele (BP Statistical Review of World Energy, 2010). Prin arderea acestuia, centralele termice generează cantități mari de reziduuri anorganice (cenușă, zguri) care prezintă mai multe probleme de mediu asociate cu depozitarea lor.

Cenușile de termocentrală reprezintă un deșeu rezultat în urma arderii cărbunelui la temperaturi cuprinse între 650 - 800 °C.

Conform Societății Americane pentru Testarea Materialelor (ASTM C618) în urma arderii cărbunelui rezultă două clase de cenușă:

- ↳ clasa C de cenuși care rezultă din arderea lignitului.
- ↳ clasa F de cenuși care rezultă din arderea huilei.

Diferența dintre aceste două clase este cantitatea de calciu, siliciu, aluminiu și fier din cenușă: Cenușile din clasa F sunt recunoscute ca fiind materiale pozzolanice: acestea vor reacționa cu hidroxidul de calciu, la temperaturi obișnuite și în prezența umidității, pentru a forma compuși care prezintă proprietăți de ciment.

România a fost printre primele țări din lume care a adoptat, la nivel de stat, o nouă concepție tehnologică, bazată pe folosirea repetată a materiilor prime și a resurselor intrate în procesul de producție, pe utilizarea intensivă a resurselor secundare, reciclarea și reintroducerea în producția industrială a cenușilor de termocentrală.

Pentru intensificarea utilizării cenușilor de termocentrală, a fost aprobat Programul de valorificare a cenușilor, pe baza căruia se cercetează extragerea din acestea a unor metale și substanțe valoroase precum și noi metode de utilizare a cenușilor în execuția lucrărilor de construcții și în producția materialelor de construcții.

1.2. Potențiale aplicații. Direcții de valorificare

În ultimii ani utilizarea cenușii s-a aflat în atenția cercetătorilor și industriei pentru reducerea poluării cu cheltuieli reduse.

În literatura de specialitate se specifică faptul că producția globală de cenușă este de aproximativ 500 de milioane de tone pe an (Ahmaruzzaman, 2010). Cifrele actuale de utilizare ale cenușilor sunt de 39% în SUA și 47% în Europa (International Energy Statistics, US Energy Information Administration, 2011; Production and Utilisation of CCPs in 2008 in Europe, European Coal Combustion Products Association, 2008).

Media globală anuală este estimată la aproape 25% (ACAA, 2009 Coal Combustion Product (CCP) Production & Use Survey Report, 2010). Depozitarea cenușii se face în locuri special amenajate. Depozitele sunt cunoscute ca surse de poluare, cauzând nenumărate

probleme de mediu, precum și risc pentru comunitatea locală (Dewan, 2008).

Cenușile de la CET-uri reprezintă principalul deșeu industrial care, datorită compoziției chimice și proprietăților hidraulice, pot constitui surse de noi materii prime valorificabile în diverse domenii :

- ✓ obținerea unor materiale de construcții (Yu și Ye, 2013; Garbacz și Sokołowska, 2013; Huang și colab., 2013; Kosior-Kazberuk, 2013);

- ✓ catalizatori (Jain și colab., 2012; Zhang și Liu, 2013; Lu și colab., 2013);

- ✓ sinteza unor adsorbanți pentru reținerea gazelor (Izquierdo și Querol, 2010; Rubio și Izquierdo, 2010);

- ✓ folosirea cenușii ca stabilizator pentru terenurile din anumite zone (Trivedi și colab., 2013; Singh și Pandey, 2013; Ukwattage și colab., 2013)

- ✓ pentru reținerea metalelor grele (Papandreou și colab., 2011; Kuboňová și colab., 2013; Nowak și colab., 2013; Prasetyo și Fahmi, 2013; Shyam și colab., 2013);

- ✓ aplicații în ceramică (Fang și colab., 2011; Sokolar și Vodova, 2011; Albertini și colab., 2013);

- ✓ obținerea zeoliților (noi materiale pe bază de cenușă) (Tanaka și Fujii, 2009; Kazemian și colab., 2010; Asl și colab., 2013; Izidoro și colab., 2013; Kouamo Tchakoute și colab., 2013; Shoumkova și Stoyanova, 2013; Sommerville și colab., 2013; Vereshchagina și colab., 2013; Zhang și colab., 2013).

Obținerea unor noi materiale pe bază de cenușă reprezintă una din cele mai importante aplicații ale cenușii. Formarea materialelor sintetizate depinde foarte mult de raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a materialului de bază.

Modificarea cenușii este un procedeu analog formării zeoliților naturali vulcanici. În timp ce acest proces de conversie poate dura zeci de mii de ani în natură, într-un laborator durata de reacție poate fi redusă remarcabil la câteva zile sau chiar ore.

1.4. Metode de modificare a cenușii

Datorită cantității semnificative generate în întreaga lume cenușa este cea mai indicată pentru obținerea noilor materiale, însă pot fi folosite și alte deșeuri (Maia și colab., 2007; Mignoni și colab., 2007; Foletto și colab., 2009; Rahman și colab., 2009).

În general, există două metode principale pentru sinteza noilor materiale utilizând deșeuri solide - cenuși de la termocentrale.

Metodele sunt cunoscute ca fiind formate dintr-o singură etapă sau două etape.

În anul 1985 Holler și Wirsching au sintetizat pentru prima dată cenușa de termocentrală prin metoda activării directe (Holler și Wirsching, 1985).

În urma studiilor realizate de Holler și Wirsching mai mulți cercetători au propus în articole și brevete diferite metode pentru a obține noi materiale pe bază de cenușă de termocentrală:

○ *metoda activării directe (metoda hidrotermală)* (Hemni, 1987; Mondragon și colab., 1990; Shih și colab., 1996; Querol și colab., 1997; Inada și colab., 2005; Juan și colab., 2007; Walek și colab., 2008; Izidoro și colab., 2012b; Liu și colab., 2013; Zhang și colab., 2013; Sharma și colab., 2013; Shoumkova și Stoyanova, 2013);

○ *metoda fuziunii urmată de metoda activării directe* (Shigemoto și colab., 1993; Hollman și colab., 1999; Chang și Shih, 2000; Rayalu și colab., 2000; Rios și colab., 2009; Zhang și colab., 2011; Javadian și colab., 2013; Izidoro și colab., 2013);

○ *metoda ultrasunetelor* (Toufar, 1998; Schmachtl și colab., 2000; Park și colab., 2001; Andac și colab., 2005);

Indiferent de metoda utilizată, cei mai importanți parametri în procesul de modificare sunt:

-  timpul de activare
-  concentrația soluțiilor de modificare
-  temperatura
-  raport soluție-cenușă

Prin aplicarea diferitelor temperaturi, concentrații ale soluției alcaline de modificare, raport solid/ lichid, timp de contact se pot obține materiale cu aplicații specifice.

Metoda generală recomandată pentru obținerea noilor materiale este activarea directă, deoarece prezintă avantaje atât din punct de vedere economic, cât și practic.

Tabel 1.4 Compoziția chimică și abrevierea unor noi materiale pe bază de cenușă (PCPDF Win, 1999; Treacy și Higgins J.B., 2001)

Material	Abreviere	Formula chimică
NaP1	NaP1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Zeolitul A	Zeolitul A	$\text{NaAlSi}_{1.1}\text{O}_{4.2} \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$
Zeolitul X	X	$\text{NaAlSi}_{1.23}\text{O}_{4.46} \cdot 3.07\text{H}_2\text{O}$
Zeolitul Y	Y	$\text{NaAlSi}_{2.43}\text{O}_{6.86} \cdot 4.46\text{H}_2\text{O}$
Analcime	A	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Hidroxy-sodalit	HS	$\text{Na}_{1.08}\text{Al}_2\text{Si}_{1.68}\text{O}_{7.44} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$
Hidroxy-cancranit	HC	$\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Tobermorit	T	$\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Faujasit	Fau	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{8.8} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$
Cancranit	Can	$\text{Na}_7\text{Ca}_{0.9}(\text{CO}_3)_{1.4}(\text{H}_2\text{O})_{2.1} \text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}$
Gismondin	Gis	$\text{Ca}_{3.68}(\text{H}_2\text{O})_{17.2}\text{Si}_{8.8}\text{Al}_{7.2}\text{O}_{32}$
Sodalit	S	$\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}$
Cabazit	Cha	$\text{K}_{3.2}\text{Na}_{0.75}(\text{H}_2\text{O})_{8.4}\text{Si}_{8.2}\text{Al}_{3.8}\text{O}_{24}$
Na-X	Na-X	$\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{220}\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}$
Na-Y	Na-Y	$\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$
Linde A	Linde A	$\text{Na}_{96}(\text{H}_2\text{O})_{216}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$
Linde L	Linde L	$\text{Na}_3\text{K}_6(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{Si}_{27}\text{Al}_9\text{O}_{72}$
Tobermorit	T	$\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinotobermorit	CT	$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Herchelit (Na-cabazit)	Her	$\text{Na}_{1.08}\text{Al}_2\text{Si}_{1.68}\text{O}_{7.44} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$
Nephelin	Nep	$\text{Na}_3\text{H}_2\text{OSi}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}$

În figura 1.2 este prezentată structura ideală a unui nou material pe bază de cenușă conform lui Querol și colaboratorilor (Querol și colab, 2002).

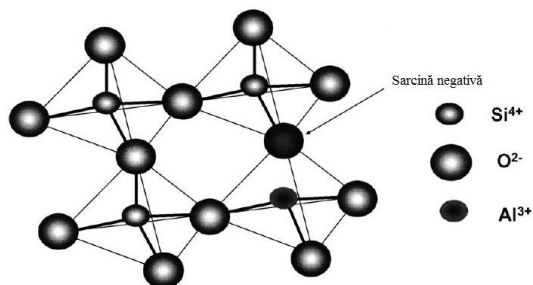


Figura 1.2 Structura ideală a unui nou material pe bază de cenușă (Querol și colab., 2002)

În figura 1.3 sunt prezentate structurile unor materiale sintetizate, de tip: cancranit, gismodin, faujasit, sodalit, zeolit A, zeolit X, zeolit Y.

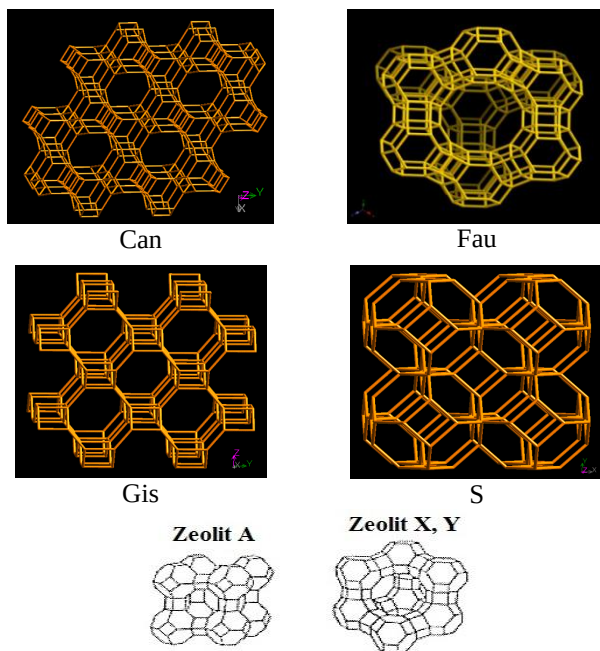


Figura 1.3 Structuri ale unor noi materiale pe bază de cenușă: cancranit, gismodin, faujasit, sodalit, zeolit A, zeolit X, zeolit Y

1.5. Potențiale aplicații industriale ale noilor materiale pe bază de cenușă

1.5.1. Introducere

Concomitent cu dezvoltarea metodelor de sinteză, foarte multe cercetări au fost întreprinse pe potențialele aplicații ale materialelor sintetizate prin tratarea cenușii cu soluții alcaline. Raportul mare Al/Si a acestor materiale determină CEC mare a unora dintre acestea, precum NaP1, 4A, X, cabazit, herschelit și faujasit.

Aplicațiile noilor materiale pe bază de cenușă ca adsorbanți în procese de separare a unor cationi metalici cu potențial toxic ridicat din soluții au dobândit un interes crescut.

Capacitatea lor ridicată de adsorbție poate fi atribuită suprafeței specifice BET mari (de 2 până la de 17 ori mai mare comparativ cu cea a cenușii nemodificate).

1.5.4. Studii de literatură referitoare la adsorbția pe cenușă nemodificată și pe noile materiale pe bază de cenușă

Materialele (adsorbânți) folosite în procesul de adsorbție pot fi: carbon activ, carbonați, roci fosfatice, cenușa de termocentrală, noi materiale pe bază de cenușă. Cercetările privind utilizarea noilor materiale pe bază de cenușă sunt foarte numeroase (Qiu și Zheng, 2009; Koukouzas și colab., 2010; Medina și colab., 2010; Atun și colab., 2011; Olgun și Atar, 2012; Rasouli și colab., 2012; Visa și colab., 2012; Asl și colab., 2013; Hernández-Montoya și colab., 2013; Javadian și colab., 2013; Liu și colab., 2013).

În tabele 1.12 și 1.13 sunt prezentate date din literatură privind capacitatea de reținere prin adsorbție a unor ioni metalici cu potențial toxic ridicat pe cenușă nemodificată și modificată.

Tabel 1.12 Adsorbția metalelor grele pe cenușă nemodificată

Metal	Capacitate de reținere, mg g ⁻¹	Referințe
Zn ²⁺	4,64	Weng și Huang, 1990
	0,27	Weng și Huang, 1994
	0,068 - 0,75	Weng și Huang, 2004
	5,75	Tofan și colab., 2008
Cd ²⁺	1,6-8,0	Ayala și colab., 1998
	0,67 - 0,83	Bayat, 2002
	0,08-0,29	Srivastava și colab., 2006
	0,05	Weng și Huang, 1994
	1,38	Panday și colab., 1985
Pb ²⁺	18,8	Ricou și colab., 1999
	18,0	Wang și colab., 2008
Cu ²⁺	1,39	Panday și colab., 1985
	1,7 - 8,1	Ayala și colab., 1998
	0,34 - 1,35	Bayat, 2002
	4,71	Tofan și colab., 2008
	0,76	Rao și colab., 2003
	7,0	Wang și colab., 2008
Ni ²⁺	9,0 - 14,0	Banerjee și colab., 2003
	0,40 - 0,98	Bayat, 2002
Cr ³⁺	1,8 ± 0,6	Wu și colab., 2008
	9,0 ± 0,7	Wu și colab., 2008
	8,1	Papandreu și colab., 2011

Tabel 1.13 Adsorbția metalelor grele pe noi materiale pe bază de cenușă

Metal	Adsorbant	Capacitate adsorbție, mg g ⁻¹	Referințe
Zn ²⁺	4A	30,8	Hui și colab., 2005
	Na-X	35,69	Derkowski și colab., 2006
	Na-P	26,55	
	NA-S	21,13	

Zn^{2+}	X	97,78	Apiratikul și Pavasant, 2008
		420,61	Apiratikul și Pavasant, 2008
		863	Rasouli și colab., 2012
	Cancranit	524	Qiu și Zheng, 2009
	Sepiolit	185	Yadanaparthi și colab., 2009
	NaP1	1501	Querol și colab., 2002
Ni^{2+}	4A	8,96	Hui și colab., 2005
	Cancranit	90	Qiu și Zheng, 2009
Cd^{2+}	Na-X	>40,10	Derkowski și colab, 2006
	Na-P	38,55	
	Na-S	29,76	
Co^{2+}	Na-X	35,66	
	Na-P	18,05	
	Na-S	19,07	
Cu^{2+}	Na-X	38,4	
	NaP	32,39	
	NA-S	22,38	
	4A	50,45	Hui și colab., 2005
	X	90,86	Apiratikul și Pavasant, 2008
Cr^{3+}	ZFA (conținut scăzut de calciu)	25,2	Wu și colab., 2008
	ZFA (conținut mediu de calciu)	39,4	Wu și colab., 2008
	ZFA (conținut mare de calciu)	75,5	Wu și colab., 2008
	(ZFA) Xiamen	35,67	Sui și colab., 2008
	ZFA Minhang	25,18	
	ZFA Yangpu C	22,29	
	ZFA Yangpu F	36,52	
	ZFA Datong	23,68	
	ZFA Baoshan	32,28	
	ZFA Nanshi	99,91	
Pb^{2+}	Cancranit	524	Qiu și Zheng, 2009
	NaP1	1501	Querol și colab., 2002
Cs^{+}	NaA-X	32-38	El-Naggar și colab., 2008

Capitolul 2. Strategia cercetării

2.2. Studii de adsorbție

Pentru evaluarea cantitativă a procesului de adsorbție, în literatura de specialitate sunt folosiți următorii indicatori:

Procentul de reținere, notat cu **R**, a fost calculat cu ajutorul ecuației:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} 100, \% \quad (2.4)$$

Capacitatea de reținere, notată cu **q**, a fost calculată cu ajutorul ecuației:

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m_s} V, \frac{mg}{g} \quad (2.5)$$

unde: **C₀**- concentrația inițială a soluției, mg L⁻¹; **C**- concentrația soluției la momentul prelevării probei, mg L⁻¹; **V**- volumul soluției, L; **m_s**- cantitatea de adsorbant, g.

Partea a II a. Contribuții proprii

Capitolul 3. Caracterizarea cenușii și a materialelor sintetizate prin tehnici experimentale moderne

În cadrul acestei cercetări experimentale s-a utilizat cenușă de termocentrală de la CET II Holboca Iași. Cenușa a fost obținută în urma arderii cărbunelui de tip huilă și **nu prezintă radioactivitate**.

În scopul obținerii unor noi materiale cu o capacitate mare de adsorbție în condițiile unui consum cât mai redus de energie s-au ales ca și condiții de sinteză:

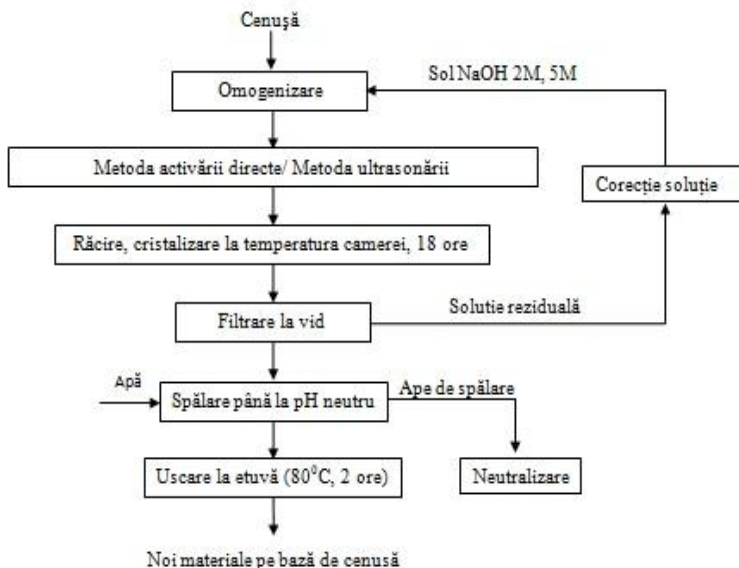
🔥 temperatura camerei – fără agitare – dar un timp mare de contact

✚ activare directă – cu agitare – la 70°C, 90°C

✚ activare directă – fără agitare – la 150°C

✚ ultrasunete, timp de contact redus (1, 2 ore)

Schema bloc de obținere a noilor materiale pe bază de cenușă este prezentată în figura următoare:



Pe baza datelor prezentate în literatura de specialitate și a unor teste preliminare privind capacitatea de reținere a unor ioni metalici (Cu^{2+} și Cd^{2+}), pentru acest studiu au fost selectate materialele prezentate în tabelul 3.2.

Tabel 3.2 Noile materiale selectate pentru studiu

Nr. Crt.	Metoda sintezei	Raport s/L	Temperatura, °C	Concentratia NaOH, M	Timp contact, ore
A0	Cenușa nemodificată				
A1	Activare directă	1/3	20	2M	168
A2	Ultrasunete	1/5	70	5M	1
A3	Ultrasunete	1/5	70	5M	2

Nr. Crt.	Metoda sintezei	Raport s/L	Temperatura, °C	Concentratia NaOH, M	Timp contact, ore
A4	Activare directă	1/3	90	5M	4
A5	Activare directă	1/3	90	5M	15
		Raport s/s			
A6	Activare directă	1/3	150	-	72

Caracterizarea cenușii și a materialelor sintetizate s-a realizat la Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, România și Universitatea “Aristotelio” din Thessaloniki, Grecia. Metodele de caracterizare au fost aceleași pentru a putea compara modificările apărute.

În vederea caracterizării cenușii și a noilor materiale pe bază de cenușă s-au efectuat următoarele analize:

- ✚ microscopia electronică de baleiaj (SEM)
- ✚ determinarea suprafeței specifice BET
- ✚ compoziția chimică elementală (analizele EDAX și NAA)
- ✚ spectroscopia IR cu transformată Fourier (FT-IR)
- ✚ determinarea cristalinității prin metoda de difracții de raze X (XRD)
- ✚ analiza termogravimetrică (TG)

Rezultatele experimentale au condus la formularea următoarelor concluzii:

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) evidențiază faptul că cenușa folosită în acest studiu are o consistență fină, particulele fiind de formă sferică, de diferite mărimi.

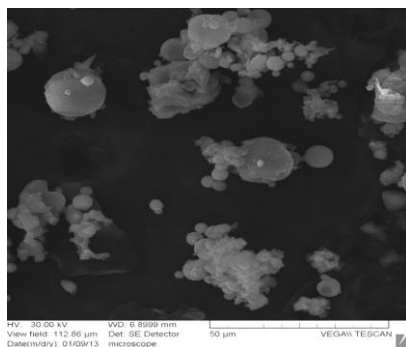


Figura 3.3 (a) Imaginea de microscopie electronică de baleiaj pentru A0

Din analiza SEM pentru noile materiale pe bază de cenușă se observă că acestea au morfologii diferite în funcție de condițiile de sinteză:

✓ cristale de forma unor tije alungite în cazul materialului sintetizat la un timp de contact de 7 zile - A1;

✓ tratamentul cu NaOH folosind metoda cu ultrasunete conduce la un număr mare de particule de formă aciculară, distribuite uniform. Pe de altă parte, în cazul materialelor modificate prin ultrasunete nu este recomandată creșterea timpului de contact, deoarece prin creșterea timpului de contact se realizează distrugerea avansată a particulelor.

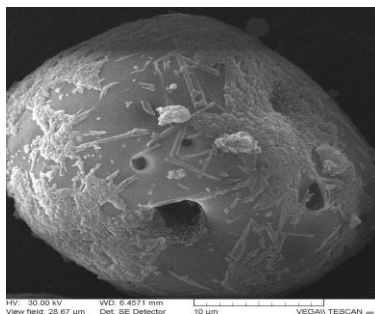


Figura 3.11 Influența timpului de contact

Microstructura probei A4 este similară cu cea a probelor A5 și A6. Singura diferență observată a fost cu privire la forma cristalelor. Tratamentul termic produce schimbări vizibile în microstructura probelor fără diferențe semnificative în compoziția elementală.

Din rezultatele de mai sus, se poate concluziona că timpul de contact și temperatură reprezintă 2 parametri importanți în obținerea unor materiale cu structură corespunzătoare zeoliților.

Suprafața specifică BET cea mai mică o prezintă cenușa nemodificată.

Materialul A1 prezintă o suprafață specifică mare, ceea ce demonstrează că timpul de contact influențează pozitiv, însă volumul mic al porilor arată o aglomerare a cristalelor datorată lipsei agitării.

Metoda ultrasunetelor, respectiv A2 și A3, determină creșterea suprafeței specifice de până la 3 ori, în schimb creșterea de la 1 la 2 ore a timpului de contact nu se regăsește în creșterea S_{BET} . Din contră la 2 ore particulele sunt distruse cu efecte negative asupra creșterii cristalelor.

Creșterea timpului de contact determină practic o dublare a S_{BET} . Temperatura ridicată (150°C) și timpul mare de contact (72 ore) determină obținerea unui material cu S_{BET} de 17 ori mai mare decât a cenușii nemodificate și un volum al porilor de 10 ori mai mare.

S-au obținut izoterme de adsorbție de tipul IV, cu bucle de histerezis de tipul H3.

Analiza chimică EDAX a demonstrat că cenușa nemodificată are ca elemente principale Si, O, Al, Ca, Fe, K, Na, Mg și Ti, datele fiind în concordanță cu literatura de specialitate.

Compoziția chimică a noilor materiale este asemănătoare cu cea a cenușii nemodificate, însă conținutul ionilor de sodiu a crescut datorită tratării cenușii nemodificate cu soluție de NaOH de concentrație 2, respectiv 5M. Raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pentru noile materiale este mai mic în comparație cu cel al cenușii nemodificate, fapt ce demonstrează că tratamentul hidrotermal contribuie la creșterea capacității de schimb ionic al acestor materiale.

Analiza NAA arată că elemente precum Co, As, Rb, Sc, Sb, Cs, La, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb, Lu, Hf, Ta și U se găsesc în cantități mici. Pe de altă parte, analiza activării cu neutroni demonstrează că elemente precum Ni, Cu, Sr, Zr, V, Cr, Mn, Ba, Ce, sunt, de asemenea, prezente atât în cenușă, cât și în materialele sintetizate, dar în cantități mai mari.

Analiza FT-IR demonstrează că pentru cenușa nemodificată există următoarele picuri (Criado și colab., 2007; Jain și colab., 2011; Du și colab., 2011; Curteanu și colab., 2013):

- ✓ în domeniul 3436 cm^{-1} – 2000 cm^{-1} , datorate vibrațiilor de alungire ale legăturilor simple --OH , H--O--H

- ✓ 1636 cm^{-1} , datorată vibrațiilor de deformare ale legăturilor simple --OH

- ✓ 1070 cm^{-1} sunt legăturile Si--O--Si , 787 cm^{-1} , O--T--O ($\text{T} = \text{Si}$ sau Al)

- ✓ 558 cm^{-1} sunt legăturile structurii Al--O--Si (vibrații de alungire simetrice) și Si--O

- ✓ 457 cm^{-1} este legătura Si--O--Al și T--O ($\text{T} = \text{Si}$ sau Al)

Aceste picuri corespund fazelor: cuarț, mulit, hematit, caolinit, muscovit, rutil și ilit.

În cazul materialelor sintetizate prin metoda ultrasunetelor analiza FT-IR este asemănătoare cu cea a cenușii nemodificate, fapt ce indică că 1 și 2 ore de modificare nu influențează structura cenușii. Singura diferență considerabilă dintre cenușă și materialele sintetizate prin metoda ultrasunetelor, este deplasarea picului din zona 1070 cm^{-1} la 1086 cm^{-1} (în cazul materialului A2) și 1094 cm^{-1} (pentru A3).

Odată cu creșterea timpului de contact se observă modificări semnificative în structura materialelor. Analiza FT-IR pentru materialul A4 demonstrează că acesta prezintă un pic la 1442 cm^{-1} , corespunzător zeolitului Na-Y, fapt confirmat și de analiza XRD.

A4 prezintă un pic corespunzător numărului de undă 2351 cm^{-1} mai pronunțat comparativ cu cenușa nemodificată. Se observă, deasemenea, deplasarea picului din zona 1070 cm^{-1} la 994 cm^{-1} (în cazul materialului A4) și 994 cm^{-1} (pentru A5). Materialul A5 prezintă

aproximativ aceleași valori ale numărului de undă ca materialul A4, singurele diferențe fiind lipsa picului din zona 1442 cm^{-1} și deplasarea picului de la 2351 cm^{-1} la 2367 cm^{-1} .

Spectrul XRD demonstrează că cenușa nemodificată conține elemente (faze cristaline), cum ar fi: cuarț (Q), ilit (I), caolinit (K), rutil (R), mulit (M), hematit (He), muscovit (Ms) și o fază vitroasă (PCPDF Win, 1999; Harja și colab., 2013).

Elementele existente în fază vitroasă a cenușii sunt estimate prin analiza XRD combinată cu analiza EDAX, indicând prezența Si, Al, Ca și K. Aceste elemente au fost incluse în 2 faze cristaline principale: cuarț și calciu–alumino silicați, respectiv într-o fază vitroasă care conține, deasemenea, diferite cantități de K, Na, Ca, Mg și Fe.

Din figura 3.7 se poate observa că picul de difracție obținut la 25° corespunzător cuarțului este ascuțit, având intensitatea cea mai mare. Picuri lățite și mai puțin intense se obțin la lungimi cuprinse între $30^\circ - 70^\circ$.

Picurile la valori mai mici decât 15° se suprapun și datorită acestui lucru sunt foarte greu de identificat.

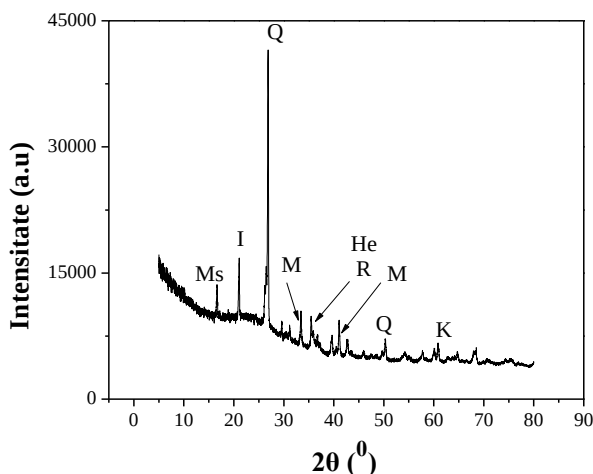


Figura 3.7 Difractograma de raze X pentru A0

Noile materiale pe bază de cenușă conțin mai multe picuri de difracție, care sunt diferite față de cenușa nemodificată. Materialele sintetizate sunt formate în principal din mulit, cuarț, hematit și magnetit, fapt confirmat de către compoziția chimică elementală. Elementele cuarț și mulit nu au putut fi complet dizolvate în timpul tratamentul hidrotermal. Literatura de specialitate prezintă ca elementul cuarț este rezistent la temperaturi ridicate (Tanaka și colab., 2004; Wu și colab., 2006; Walek și colab., 2008; Wang și colab., 2008; Wu și colab., 2008). Prin urmare elementele responsabile formării noilor materiale sunt în principal SiO_2 and Al_2O_3 .

Analiza XRD demonstrează că acestea conțin cuarț (Q), mulit (M), sodalit (S), feldspar (F), cabazit (Cha), clinotobermorit (CT), gismodine (Gis), Linde L (L), herchelite (Her), faujasit (Fau), Na-Y, tobermorit (T).

Sodalitul s-a format în toate probele. Acest tip de material are o stabilitate mare la diferite temperaturi, atunci când cenușa este folosită ca material pentru sinteză, fenomenul de cristalizare realizându-se între 353,15 K și 413,15 K (Poole și colab., 2000).

Noile materiale pot să conțină și analcime, dar în cantități mici. Alumiul este un element structural și cantitatea acestuia influențează formarea noilor materiale.

Elementul tobermorit s-a format numai în cazul materialului A4. Formarea zeolitului NaP1 este posibilă numai în cazul materialului sintetizat la 15 ore, iar Na-Y în cazul materialelor A4, A5 și A6.

Materialele A5 și A6 prezintă, de asemenea, picuri corespunzătoare zeoliților: Faujasit și Linde L.

Funcție de compoziția chimică a noilor materiale profilul curbelor este diferit. În cazul tuturor materialelor sintetizate descompunerea termică începe cu pierderea umidității.

Din analiza termogravimetrică se poate observa că cenușa prezintă o pierdere de 6 % până la 1000°C. În cazul noilor materiale pierderile la calcinare au loc în 4 etape în cazul materialelor A1, A3, A4.

Pierderile la calcinare pentru materialele A5 și A6 au loc, cu precădere, în două etape.

Capitolul 4. Utilizarea noilor materiale pe bază de cenușă în procese de separare din soluții a unor cationi metalici

În cadrul acestui capitol s-a studiat posibilitatea utilizării noilor materiale pe bază de cenușă în procese de separare din soluții a unor cationi metalici, precum: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cs^+ radioactiv, Cs^+ radioactiv în prezență de 0,1M NaNO_3 , $(\text{UO}_2)^{2+}$, Eu^{3+} radioactiv, Cr^{3+} radioactiv și Ba^{2+} radioactiv. Alegerea ionilor este justificată de potențialul lor toxic ridicat.

În vederea stabilirii condițiilor experimentale necesare pentru desfășurarea procesului de adsorbție (separare) a unor cationi metalici pe noi materiale pe bază de cenușă, a fost studiată influența următorilor parametri:

- pH-ul inițial al soluției
- doza de adsorbant
- concentrația inițială a cationului metalic
- timpul de contact
- temperatura

4.1. Reținerea ionului Cu^{2+}

4.1.1. Influența parametrilor de lucru

Influența pH-ului

pH-ul este unul din factorii cei mai importanți în procesul de adsorbție. pH-ul inițial s-a situat în intervalul 2- 5, la valoarea pH-ului 5,5 apărând fenomenul de precipitare (Harja și colab., 2012). Datele privind influența pH-ului asupra reținerii ionilor Cu^{2+} sunt prezentate în figura 4.1.

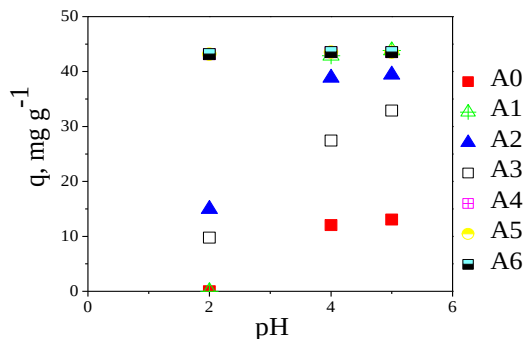


Figura 4.1 Influența pH-ului asupra adsorbției ionului Cu^{2+} pe A0 – A6

După cum se poate observa din figura 4.1, este evident faptul că pH-ul are o mare influență asupra cantității de cupru reținută pe toate tipurile de adsorbant.

Odată cu creșterea pH-ului, se observă o îmbunătățire semnificativă a capacității de adsorbție. pH- ul recomandat pentru îndepărtarea Cu^{2+} este 5.

Influența raportului s/L

Raportul s/L influențează, de asemenea, capacitatea de reținere a ionilor Cu^{2+} . Pentru a observa influența raportului asupra adsorbției Cu^{2+} , acesta a variat între 1:100 și 1:25.

Se poate observa că, odată cu creșterea raportului s/L, pentru un volum constant de soluție și pentru aceeași concentrație inițială de ion metalic, capacitatea de reținere a ionului Cu^{2+} scade. În schimb, procentul de reținere a cuprului din soluție crește odată cu creșterea raportului s/L. Creșterea procentul de reținere a Cu^{2+} odată cu creșterea raportului poate fi atribuită creșterii suprafeței și disponibilității mai multor centri activi de adsorbție.

Influența concentrației inițiale

Pentru a determina influența concentrației inițiale asupra cantității de Cu^{2+} care se reține pe cenușa nemodificată și pe noile

materiale s-au realizat o serie de experimente, în care au fost menținute constante: pH-ul și doza de adsorbant, iar concentrația ionului de Cu^{2+} în soluția inițială a variat în intervalul 300 – 700 mg L^{-1} .

Pe măsură ce concentrația crește se înregistrează o creștere a capacității de reținere. Procentul de reținere manifestă o tendință descrescătoare la o creștere a concentrației inițiale a ionului metalic de la 300 la 700 mg L^{-1} . Există mulți factori care contribuie la influența concentrației inițiale asupra procesului de adsorbție, dintre care cel mai semnificativ este numărul de centri de adsorbție care au rămas nesaturați pe parcursul procesului de adsorbție.

Influența tipului de adsorbant și a timpului de contact

În figura 4.16 este redată influența timpului de contact și a tipului de adsorbant asupra reținerii cuprului. Timpul de contact este un parametru esențial al procesului de adsorbție, influențând diferit adsorbția Cu^{2+} pe cenușa nemodificată și pe noile materiale. În vederea stabilirii timpului de contact necesar atingerii echilibrului s-a efectuat studiul reținerii pentru diferiți timpi de contact (0-480 minute). Pentru noile materiale, cantitatea maximă de reținere crește relativ repede, având o dependență liniară.

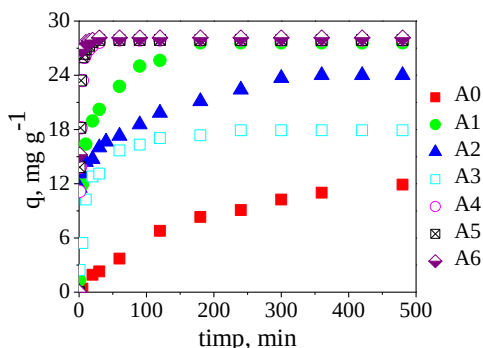


Figura 4.16 Influența tipului de adsorbant și a timpului de contact ($\text{pH}=5$, $t=25^{\circ}\text{C}$, $C^0=300 \text{ mg L}^{-1}$)

Din figura 4.16 se poate observa că la utilizarea cenușii nemodificate ca adsorbant pentru reținerea cuprului, cantitatea de Cu^{2+} reținută este mai mică decât la utilizarea noilor materiale pe bază de cenușă, iar aceste diferențe sunt cu atât mai mari cu cât concentrația inițială a ionului metalic în soluție, este mai mare.

Comparativ cu materialele sintetizate prin metoda activării directe, putem spune că materialele obținute prin metoda ultrasunetelor au prezentat o capacitate de reținere mai mică. Pe de altă parte se poate observa că materialele A4, A5 și A6 prezintă aceeași capacitate de reținere. Datorită acestui lucru nu este justificată sinteza materialelor la un timp de contact mai mare de 4 ore.

4.1.2. Cinetica procesului de adsorbție a Cu^{2+}

Pentru studiul cineticii procesului s-au folosit relațiile prezentate în tabelul 1.11.

Tabelul 4.1 Parametrii celor trei modele cinetice aplicate pentru adsorbția Cu^{2+} pe A0 – A6

Adsorbant	Model cinetic		
	Pseudo-unu	Pseudo-doi	Modelul difuziei intra-particulă
A0	$y = -0,002x + 1,043$ $R^2 = 0,960$	$y = 0,061x + 10,80$ $R^2 = 0,991$ $q_e = 11,904$ $k_2 = 0,0006$	$y = 0,372x + 3,010$ $R^2 = 0,336$
A1	$y = -0,008x + 1,231$ $R^2 = 0,930$	$y = 0,035x + 0,360$ $R^2 = 0,993$ $q_e = 27,58$ $k_2 = 0,0036$	$y = 1,770x + 7,335$ $R^2 = 0,831$
A2	$y = -0,004x + 1,125$ $R^2 = 0,919$	$y = 0,040x + 0,588$ $R^2 = 0,996$ $q_e = 24$ $k_2 = 0,0029$	$y = 0,763x + 10,02$ $R^2 = 0,775$
A3	$y = -0,003x + 1,020$ $R^2 = 0,909$	$y = 0,06x + 1,309$ $R^2 = 0,983$ $q_e = 17,92$ $k_2 = 0,0024$	$y = 0,563x + 5,277$ $R^2 = 0,865$

Adsorbant	Model cinetic		
	Pseudo-unu	Pseudo-doi	Modelul difuziei intra-particulă
A4	$y = -0,066x + 1,139$ $R^2 = 0,894$	$y = 0,035x + 0,036$ $R^2 = 0,999$ $q_e = 27,904$ $k_2 = 0,0356$	$y = 2,319 + 12,98$ $R^2 = 0,537$
A5	$y = -0,098x + 1,059$ $R^2 = 0,832$	$y = 0,035x + 0,006$ $R^2 = 1$ $q_e = 27,904$ $k_2 = 0,21$	$y = 0,499 + 20,56$ $R^2 = 0,239$
A6	$y = -0,092x + 1,091$ $R^2 = 0,890$	$y = 0,035x + 0,013$ $R^2 = 1$ $q_e = 28,16$ $k_2 = 0,097$	$y = 0,492 + 20,46$ $R^2 = 0,259$

După aplicarea celor 3 modele cinetice se poate constata faptul că procesul de adsorbție a Cu^{2+} pe cenușa nemodificată și pe noile materiale pe bază de cenușă este descris de modelul de ordin pseudo-doi. Această concluzie este în corelație cu datele din literatură (Alshameri și colab., 2013; Boycheva și colab., 2013; Malamis și Katsou, 2013) și indică că adsorbția este preponderant de natură chimică.

Rezultatele experimentale privind reținerea celorlalți cationi metalici au condus la formularea următoarelor concluzii:

-  Reținerea ionilor este dependentă de tipul de adsorbant.
-  Cantitatea de ioni metalici reținută crește odată cu creșterea pH-ului soluției inițiale.
-  Cantitatea de cationi metalici reținută crește odată cu creșterea concentrației inițiale a acestora din soluție, în domeniul de concentrație studiat.
-  Eficiența reținerii ionilor de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cs^+ radioactiv, Cs^+ radioactiv în prezență de $0,1\text{M NaNO}_3$, $(\text{UO}_2)^{2+}$, Eu^{3+} radioactiv, Cr^{3+} radioactiv și Ba^{2+} radioactiv din soluții pe cenușă și pe noile

materiale pe bază de cenușă crește odată cu creșterea timpului de contact dintre cele două faze. Viteza de adsorbție este rapidă, după care viteza procesului de adsorbție devine mult mai lentă în apropierea echilibrului.

 Temperatura influențează eficiența procesului de adsorbție în cazul ionilor $(\text{UO}_2)^{2+}$, Cs^+ radioactiv.

 Studiul experimental al izotermelor de adsorbție au evidențiat că reținerea ionilor din soluții pe cenușa nemodificată, este descris cel mai bine de modelul Freundlich, iar pentru noile materiale se verifică modelul Langmuir.

 Pentru toți adsorbanții mecanismul de reacție este descris de o cinetică de ordinul pseudo doi.

 Valorile variației energiei libere Gibbs, ΔG^0 , caracteristice procesului de adsorbție arată că reținerea ionilor de $(\text{UO}_2)^{2+}$, respectiv a Cs^+ radioactiv este un proces endoterm ($\Delta G^0 < 0$), favorizat de creșterea temperaturii.

 Capacitatea ridicată de adsorbție a noilor materiale poate fi atribuită suprafeței specifice BET mari (de 2 până la de 17 ori mai mare comparativ cu cea a cenușii nemodificată).

4.8. Stabilirea condițiilor de sinteză pe baza studiilor de adsorbție

Pentru a stabili condițiile optime de sinteză s-au utilizat studiile de adsorbție pentru ionul Cu^{2+} pe cele 6 noi materiale și pe cenușă, ca referință. Pentru optimizare s-a folosit ca indicator procentul de reținere.

Pentru stabilirea condițiilor optime s-au folosi rețelele neuronale, care prin similitudine cu creierul uman pot furniza informații pentru rezolvarea unor probleme complexe de știința materialelor și inginerie chimică (Curteanu și colab., 2013). Rețelele neuronale (NN), ca instrumente de modelare și algoritmi genetici (GA) ca metode de optimizare pot fi aplicate cu succes pentru rezolvarea unor probleme concrete.

În teză această tehnică este utilizată pentru procesul de reținere a ionilor de cupru (II) folosind cenușă nemodificată și materiale sintetizate pe bază de cenușă.

Strategia de optimizare bazată pe soft-computing

Setul de date utilizat pentru modelare conține 530 date experimentale referitoare la adsorbție. Prima etapă în proiectarea modelului neuronal reprezintă alegerea variabilelor de intrare. Luând în considerare faptul că obiectivul modelării este maximizarea procentului de reținere a ionului de Cu, pe noile materiale sintetizate au fost selectate un număr de opt variabile de intrare:

 Pentru sinteza adsorbanților: raport masic solid/lichid (R), temperatura (T1), concentrația soluției NaOH (C1), timp de sinteză (timp1), metoda de sinteză (codificată cu 1 și 0 pentru ultrasunete și activare directă),

 Pentru studiile de adsorbție: timp de adsorbție (timp2), concentrația inițială a ionilor Cu^{2+} (C2) și pH-ul.

Procentul maxim de reținere este variabila de ieșire (R, %).

Pentru optimizare s-a utilizat o rețea multistrat MLP (8: x: y: 1), cu unul sau două straturi ascunse, cu x și y neuroni intermediari, deoarece aceasta este cea mai simplă rețea pentru funcții neliniare. Softul NeuroSolutions a fost utilizat pentru a dezvolta diferite tipuri MLP, impunându-se cea mai mică eroare medie pătratică (MSE).

Stivuirea rețelelor neuronale reprezintă o tehnică foarte eficientă pentru procese complexe. În teză modelul neuronal reprezentat de o singură NN sau SNN a fost inclus într-o procedură de optimizare rezolvată cu un GA. Problema de optimizare propusă să fie rezolvată este: ***Care sunt condițiile optime de lucru necesare pentru obținerea unui procent de reținere maxim (raport s/L, temperatură, C₁, time₁, metoda sintezei, time₂, C₂, pH)?***

Obiectivul propus a fost realizat prin stabilirea condițiilor optime ale variabilelor: raport s/L, temperatură, C₁, timp₁, metoda de sinteză, timp₂, C₂, pH. Acestea sunt identice cu intrările rețelei neuronale.

Rezultatele modelării și optimizării cu modelul SNN-GA

Cea mai bună rețea neuronală, care realizează un compromis între performanță și dimensiune a fost MLP (8:25:1), adică un perceptron multistrat cu un strat ascuns care conține 25 neuroni.

Performanța modelului a fost: r (corelație între datele experimentale și rezultatele simulării) = 0,96, iar eroarea relativă medie de 11,8%. Rezultatele pot fi considerate satisfăcătoare. Pentru a îmbunătăți rezultatele, au fost alese trei rețele neuronale. Rezultatele obținute cu aceste modele, MLP (8:20:1), MLP (8:25:1), și MLP (8:18:1), sunt prezentate în tabelul 4.13.

Tabel 4.13 Performanța celor 3 modelelor în stivă

	NNs	Iteratii	Antrenare		Validare
			Eroare medie	Corelație	Eroare medie
N1	MLP(8:20:1)	2000	11,1249537	0,99995	12,30079
N2	MLP(8:25:1)	1000	12,61238	0,99995	11,76692
N3	MLP(8:18:1)	2000	12,03669	0,99995	10,72547

Figurile 4.57 și 4.58 prezintă influența raportului s/L asupra performanței SNN (media erorilor și corelarea) în faza de învățare, respectiv etapa de validare, dovedind că acest parametru are o influență semnificativă asupra rezultatelor de simulare, astfel încât alegerea trebuie să se facă cu grijă, dacă este posibil, într-o variantă optimă.

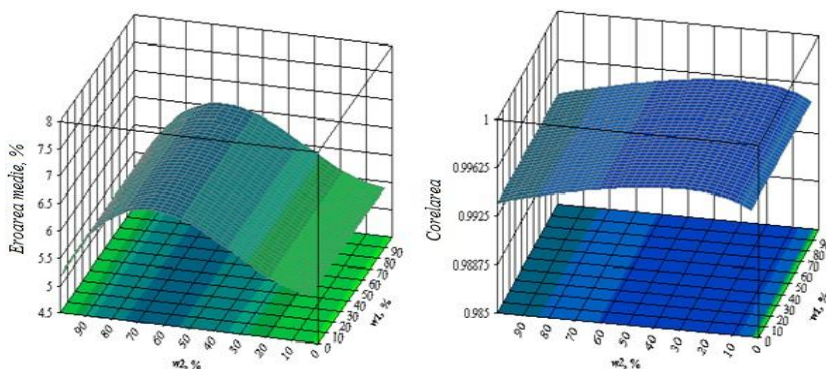


Figura 4.57 Influența raportului s/L asupra performanței SNN (media erorilor și corelarea) în faza de învățare

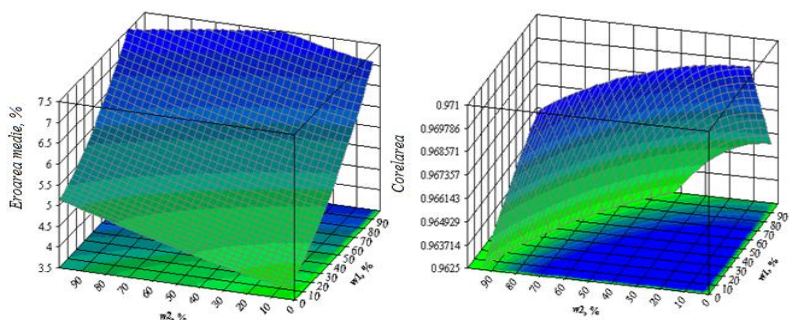


Figura 4.58 Influența raportului s/L asupra performanței SNN (media erorilor și corelarea) în etapa de validare

Rezultatele oferite de GA depind de valorile parametrilor algoritmului: dimensiunea populației inițiale (DIP), numărul de generații (ng), rata de trecere (CR) și rata de mutație (mr). Parametrii GA care au asigurat rezultatele corecte au fost: dip = 800, ng = 100, cr = 1,9 și mr = 0,03.

Analizând datele obținute s-a considerat că materialele M1 și M5 sunt cele mai potrivite în cazul procesului de reținere. Pentru cele două noi materiale sintetizate, M1 și M5, a fost studiat experimental procentul de reținere, rezultatele fiind prezentate în figura 4.59. Datele prezentate în figura 4.59 demonstrează o bună concordanță între condițiile stabilite și datele experimentale obținute.

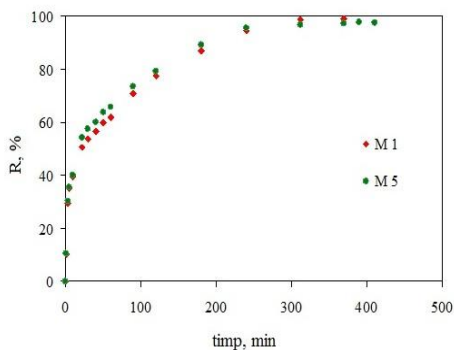


Figura 4.59 Procentul de reținere pentru materialele sintetizate în condițiile optime de sinteză

Materialele sintetizate propuse în acest studiu au o capacitate de reținere foarte bună a ionilor de cupru.

Capitolul 5. Concluzii generale

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat au abordat o tematică de larg interes în domeniu:

- ✚ studiul obținerii unor noi materiale pe bază de cenușă,
- ✚ studiul proprietăților fizico-chimice ale materialelor sintetizate,
- ✚ utilizarea noilor materiale în procese de separare a unor cationi metalici cu potențial toxic ridicat din soluții.

Rezultatele obținute în urma efectuării acestor studii au permis conturarea următoarelor concluzii generale:

✚ Obținerea unor noi materiale pe bază de cenușă reprezintă una din cele mai importante aplicații ale cenușii, datorită capacității mari de reținere a unor cationi metalici cu potențial toxic ridicat.

✚ Modificarea cenușii este un procedeu analog formării zeoliților naturali vulcanici. În timp ce acest proces de conversie poate dura zeci de mii de ani în natură, într-un laborator, durata de reacție poate fi redusă remarcabil la câteva zile sau chiar ore.

✚ Literatura de specialitate prezintă diferite metode de obținere a materialelor pe bază de cenușă. Indiferent de metoda utilizată, cei mai importanți parametri în procesul de modificare sunt:

- ✚ timpul de activare
- ✚ concentrația soluțiilor de modificare
- ✚ temperatura
- ✚ raportul soluție-cenușă
- ✚ timpul de contact

S-au sintetizat 21 noi materiale pe bază de cenușă prin metoda activării directe și metoda ultrasonării, în condiții de lucru diferite (raport s/L, temperatură, concentrația NaOH, timp de contact).

Pe baza datelor prezentate în literatura de specialitate și testelor preliminare privind capacitatea de reținere a unor ioni metalici (Cu^{2+} și Cd^{2+}), pentru acest studiu au fost selectate materialele

❖ Concluzii privind caracterizarea adsorbantilor

Cenușa și noile materiale au fost caracterizate prin tehnici moderne, precum: microscopia electronică de baleiaj, determinarea suprafeței specifice BET, compoziția chimică elementală, spectroscopia IR cu transformată Fourier, difracția de raze X, analiza termogravimetrică.

Rezultatele obținute în urma caracterizării arată că:

✓ Cenușa folosită în acest studiu are o consistență fină, particulele fiind de formă sferică, de diferite mărimi.

✓ Din analiza imaginilor SEM pentru noile materiale pe bază de cenușă se poate observa că pe suprafața cenușii se formează cristale de diferite forme datorită activării alcaline.

✓ Proprietățile noilor materiale sunt influențate de temperatura la care a avut loc sinteza, deoarece creșterea temperaturii determină accelerarea reacțiilor chimice cu modificarea rețelei cristaline. Modificări semnificative au fost obținute în cazul materialelor A4, A5 și A6. Acestea au fost sintetizate prin metoda activării directe la temperaturi ridicate. În cazul materialelor modificate prin ultrasunete nu este recomandată creșterea timpului de contact, deoarece prin creșterea timpului de contact se realizează distrugerea avansată a particulelor.

✓ Suprafață specifică BET cea mai mică o prezintă cenușa nemodificată. Suprafețele specifice ale noilor materiale sunt de 2 până la 17 ori mai mari.

✓ Analiza chimică EDAX a demonstrat că cenușa nemodificată are ca elemente principale Si, O, Al, Ca, Fe, K, Na, Mg și Ti, datele fiind în concordanță cu literatura de specialitate.

✓ Compoziția chimică a noilor materiale este asemănătoare cu cea a cenușii nemodificate, însă conținutul ionilor de sodiu a crescut datorită tratării cenușii nemodificate cu soluție de NaOH de concentrație 2, respectiv 5M. Raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pentru noile materiale este mai mic

în comparație cu cel al cenușii nemodificate, fapt ce demonstrează că tratamentul hidrotermal contribuie la creșterea capacității de schimb ionic al acestor materiale.

✓ Analiza NAA arată că elemente precum Co, As, Rb, Sc, Sb, Cs, La, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb, Lu, Hf, Ta și U se găsesc în cantități mici. Pe de altă parte, analiza activării cu neutroni demonstrează că elemente precum Ni, Cu, Sr, Zr, V, Cr, Mn, Ba, Ce, sunt, de asemenea, prezente atât în cenușă, cât și în materialele sintetizate, dar în cantități mai mari.

✓ Analizele FT-IR și XRD demonstrează că cenușa de termocentrală nemodificată conține faze cristaline, cum ar fi: cuarț (Q), ilit (I), caolinit (K), mulit (M), hematit (He), muscovit (Ms), rutil (R) și o fază vitroasă.

✓ În cazul noilor materiale, analiza XRD demonstrează că acestea conțin cuarț (Q), mulit (M), sodalit (S), feldspar (F), cabazit (C), clinotobermorit (CT), gismodine (Gis), Linde L (L), herchelit (Her), faujasit (Fau), Na-Y, tobermorit (T). Formarea zeolitului NaP1 este posibilă numai în cazul materialului A8, iar Na-Y în cazul materialelor A4, A5 și A6.

✓ Din analiza termogravimetrică se poate observa că cenușa prezintă o pierdere de 6 % până la 1000°C.

✓ În cazul noilor materiale pierderile la calcinare au loc în 4 etape în cazul materialelor A1, A3, A4. Pierderile la calcinare pentru materialele A5 și A6 au loc, cu precădere, în două etape.

❖ Concluzii privind capacitatea de retenere a adsorbantilor

S-au obținut rezultate și cunoștințe noi privind procesul de separare a unor cationi metalici cu potențial toxic ridicat din soluții, precum: cupru, cadmiu, uraniu, cesiu radioactiv, cesiu radioactiv +0,1M NaNO₃, europiu radioactiv, crom radioactiv, bariu radioactiv.

În acest studiu alegerea ionilor a fost justificată de potențialul lor toxic ridicat.

În vederea stabilirii condițiilor experimentale pentru desfășurarea procesului de reținere a fost studiată influența următorilor parametrii:

- pH-ul inițial al soluției
- doza de adsorbant
- concentrația inițială a cationului metalic
- timpul de contact
- temperatura

Rezultatele experimentale evidențiază următoarele:

■ Reținerea ionilor este dependentă de tipul de adsorbant. Noile materiale cu cele mai bune proprietăți de reținere s-au obținut prin metoda activării directe la temperaturi peste 70°C, timp de contact peste 5 ore, utilizând soluții concentrate de NaOH (A4, A5 și A6).

■ Cantitatea de ioni metalici reținută crește odată cu creșterea pH-ului soluției inițiale. La valori mai mici, capacitatea mică de reținere poate fi atribuită prezenței ionilor H^+ care concurează cu ionii cationilor.

■ Cantitatea de cationi metalici reținută pe cenușă și pe noile materiale pe bază de cenușă, crește odată cu creșterea concentrației inițiale, în domeniul de concentrație studiat.

■ Reținerea ionilor studiați crește odată cu creșterea timpului de contact dintre cele două faze. Viteza de reținere este rapidă, după care devine mult mai lentă în apropierea echilibrului.

■ Temperatura influențează procesului de adsorbție în cazul ionilor $(UO_2)^{2+}$ și Cs^+ radioactiv.

■ Studiul experimental al izotermelor de adsorbție au evidențiat că reținerea ionilor de Cd^{2+} , Cs^+ radioactiv, Cs^+ radioactiv în prezență de 0,1M $NaNO_3$, $(UO_2)^{2+}$, Eu^{3+} radioactiv din soluții pe cenușa nemodificată, este descris cel mai bine de izoterma Freundlich, iar pentru noile materiale se verifică izoterma Langmuir.

■ Pentru toți adsorbanții mecanismul de reacție este descris de o cinetică de ordinul pseudo doi.

■ Valorile variației energiei libere Gibbs, ΔG^0 , caracteristice procesului de adsorbție arată că reținerea ionilor de $(UO_2)^{2+}$, respectiv a

Cs^+ radioactiv este un proces endoterm ($\Delta G^0 < 0$), favorizat de creșterea temperaturii.

■ Capacitatea de reținere cea mai mare o prezintă materialele A4, A5 și A6. Pe de altă parte nu este justificată sinteza materialelor la timpuri mari de contact, acestea având aceeași capacitate de reține ca materialul A4.

■ Comparativ cu materialele sintetizate prin metoda activării directe, putem spune că materialele obținute prin metoda ultrasunetelor au prezentat o capacitate de reținere mai mică.

■ Capacitatea ridicată de adsorbție a noilor materiale poate fi atribuită suprafeței specifice S_{BET} mari.

■ Optimizarea parametrilor reprezintă unul dintre cele mai importante obiective ingineresti. Setul de date utilizat pentru modelare conține 530 date experimentale referitoare la adsorbție. Luând în considerare faptul că obiectivul modelării este maximizarea procentului de reținere a ionului de Cu^{2+} , pe noile materiale sintetizate au fost selectate un număr de opt variabile de intrare. Din datele experimentale se poate observa că un material cu o capacitate de reținere mare poate fi sintetizat prin metoda activării directe cu NaOH de concentrație 2M la o temperatură mai mare de 70°C și la o temperatură cuprinsă între 60 - 67°C în cazul metodei ultrasunetelor, folosind o concentrație de NaOH 5M. Pentru adsorbție valoarea pH-ului este 5, concentrația soluției 500 mg L^{-1} , iar timpul de contact este între 312-1280 minute.

Analizând rezultatele obținute s-a considerat că materialele M1 și M5 sunt cele mai potrivite în cazul procesului de reținere, când timpul de contact este 4 ore, respectiv 2,84 ore, concentrația inițială a soluției este 500 mg L^{-1} și pH-ul 5; în aceste condiții un procent de reținere de 100% se poate obține după 312, respectiv 381 minute de contact.

Rezultatele prezentate în cadrul acestei teze de doctorat aduc cunoștințe noi privind obținerea unor noi materiale pe bază de cenușă în condiții reduse de temperatură și timp de contact și demonstrează că acestea pot fi utilizate în procese de reținere din soluții a unor cationi metalici cu potențial toxic ridicat.

Activitatea științifică privind subiectul tezei de doctorat

Lucrări publicate în reviste științifice de specialitate ISI

1. M. Harja, M. Barbuta, L. Rusu, C. Munteanu, **G. Buema**, E. Doniga, (2011), **Simultaneous removal of astrazone blue and lead onto low cost adsorbents based on power plant ash**, *Environmental Engineering and Management Journal*, **10** (3), 341-347 (Factor impact 1,004)
2. M. Harja , **G. Buema**, D. M. Sutiman, C. Munteanu, D. Bucur, (2012), **Low cost adsorbents obtained from ash for copper removal**, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **29** (12), 1735-1744 (Factor impact 1,059)
3. M. Harja , **G. Buema**, D. M. Sutiman, I. Cretescu, (2013), **Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using low-cost sorbents obtained from ash**, *Chemical Papers*, **67** (5), 497–508 (Factor impact 0,879)
4. **G. Buema**, S. M. Cimpeanu, D. M. Sutiman, R. D. Bucur, L. Rusu, I. Cretescu, R. C. Ciocinta, M. Harja, (2013), **Lead removal from aqueous solution by bottom ash**, *Journal of Food, Agriculture & Environment*, **11** (1), 1137-1141 (Factor impact 0,435)
5. S. Curteanu, **G. Buema**, C. G. Piuleac, D. M. Sutiman, M. Harja, (2013), **Neuro-evolutionary optimization methodology applied to the synthesis process of ash based adsorbents**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.020> (Factor impact 2,145)
6. **G. Buema**, P. Misaelides, F. Noli, D. M. Sutiman, I. Cretescu, M. Harja, **Uranium removal from aqueous solutions by raw- and modified power plant ash**, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (acceptat spre publicare după prima revizie) (Factor impact 1,467)

Lucrări publicate în reviste științifice CNCSIS B+

1. M. Harja, **G. Buema**, E. Doniga, M. Bărbuță, D. M. Sutiman, (2010), **Power Plant Ash Used as Adsorbent Material**, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi*, Tomul LVI (LX), Fasc. 4, *Sectia Chimie și Inginerie Chimică*, (CNCSIS B+), 133-138.
2. **G. Buema**, S. M. Cimpeanu, R. Teodorescu, M. Barbuta, D. M. Sutiman, R. D. Bucur, R. C. Ciocinta, M. Harja, (2013), **Copper removal from aqueous solution by new adsorbents**, *AgroLife Scientific Journal*, 2(1), 133-136.

Lucrări prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale/internaționale

Postere

1. M. Harja, **G. Buema**, E. Doniga, M. Bărbuță, D. M. Sutiman, (2010), **Fly ash a friendly material in environmental protection**, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului 07*, Iași, România.
2. M. Harja, M. Barbuta, E. Doniga, I. Cretescu, R. C. Ciocintă, **G. Buema**, (2010), **Lead removal from liquid phase by unburnt coal from bottom ash**, *International Symposium of Control and Metrology of Environmental Quality Factors, CMEQF 01*, Iași, România.
3. **G. Buema**, M. Harja, D. M. Sutiman, (2012), **Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by new material synthesized from ash at room temperature**, *International Conference Chimia 2012 "New trends in applied chemistry"*, Constanța, România.
4. L. Rusu, **G. Buema**, M. Harja, D. M. Sutiman, (2012), **Obtaining new types of adsorbents based power plant ash. effect of ultrasound treatment on the adsorption capacity**, *International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering Sixth Edition – A*, Bacău, România.
5. L. Rusu, **G. Buema**, D. M. Sutiman, M. Harja, (2012), **Retention du cuivre des solutions aqueuses sur des nouveaux types d'adsorbants**

obtenus à partir de cendre provenant de centrales thermiques, *Le Septième Colloque Franco – Roumain De Chimie Appliquée*, Bacău, România.

6. **G. Buema**, P. Misaelides, F. Noli, D. M. Sutiman, M. Harja, I. Cretescu, (2012), **Uranium removal from aqueous solutions by new materials based on power station ash**, *Zilele Universității „Alexandru Ioan Cuza”*, Iași, România.

Comunicări

1. **G. Buema**, D. M. Sutiman, M. Harja, (2011), **Sinteza și caracterizarea noilor materiale pe bază de cenușă de termocentrală**, *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului 08*, Iași, România.

2. **G. Buema**, A. Hoge, D. M. Sutiman, M. Harja, (2012), **Influența condițiilor de sinteză asupra proprietăților adsorbanților pe bază de cenușă de termocentrală**, *Sesiunea de Cercuri științifice studențești*, Iași, România.

3. A. Hoge, **G. Buema**, D. M. Sutiman, M. Harja, (2012), **Reținerea ionilor de cupru din apele uzate cu adsorbanți sintetizați din cenușă**, *Sesiunea de Cercuri științifice studențești*, Iași, România.

4. **G. Buema**, D. M. Sutiman, I. Cretescu, M. Harja, (2012), **Removal of heavy metals ions from aqueous solution using low-cost sorbents obtained by different methods**, *Simpozionul Internațional Centenary of Education in Chemical Engineering*, Iași, România.

5. **G. Buema**, S. M. Cimpeanu, R. Teodorescu, M. Barbuta, D. M. Sutiman, R. D. Bucur, R. C. Ciocinta, M. Harja, (2013), **Copper removal from aqueous solution by new adsorbents**, *Simpozionul Internațional Agriculture For Life, Life For Agriculture*, București, România.

Alte activități

Stagiu de cercetare la Universitatea Aristoteli, Thessaloniki, Grecia, Departamentul de Chimie, Aprilie – Octombrie 2012

Bibliografie selectivă

- Ahmaruzzaman M., (2010), A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (3), 327–363.
- Belviso C., Cavalcante F., Lettino A., Fiore S., (2011), Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2), 661-668.
- Blissett R.S., Rowson N.A., (2011), A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel*, 97, 1–23.
- Buema G.**, Cimpanu S. M., Sutiman D. M., Bucur R. D., Rusu L., Cretescu I., Ciocinta R. C., Harja M., (2013), Lead removal from aqueous solution by bottom ash. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 11 (1), 1137-1141.
- Buema G.**, Cimpanu S. M., Teodorescu R., Barbuta M., Sutiman D. M., Bucur R. D., Ciocinta R. C., Harja M., (2013), Copper removal from aqueous solution by new adsorbents. *AgroLife Scientific Journal*, 2(1), 133-136.
- Curteanu S., **Buema G.**, Piuleac C. G., Sutiman D. M., Harja M., (2013), Neuro-evolutionary optimization methodology applied to the synthesis process of ash based adsorbents. *Journal of Industrial and Eng. Chemistry*, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jiec.2013.05.020>
- El-Naggar M.R, El-Kamash A.M., El-Dessouky M.I., Ghonaim A.K., (2008), Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 963–972.
- Erten-Kaya Y., Cakicioglu-Ozkan F., (2012), Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19 (3), 701-706.
- Harja M., Barbuta M., Gavrilescu M., (2009), Utilization of coal fly ash from power plants II. Geopolymer obtaining. *Environmental Engineering and Management Journal*, 8 (3), 513-520.
- Harja M., **Buema G.**, Doniga E., Bărbuță M., Sutiman D. M., (2010), Power Plant Ash Used as Adsorbent Material. *Buletinul Institutului*

- Politehnic din Iasi, Tomul LVI (LX), Fasc. 4, Sectia Chimie și Inginerie Chimică, (CNCSIS B+), 133-138.
- Harja M., Barbuta M., Rusu L., Munteanu C., **Buema G.**, Doniga E., (2011), Simultaneous removal of astrazone blue and lead onto low cost adsorbents based on power plant ash. *Environmental Engineering and Management Journal*, 10 (3), 341-347.
- Harja M., **Buema G.**, Sutiman D. M., Munteanu C., Bucur D., (2012), Low cost adsorbents obtained from ash for copper removal. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29 (12), 1735-1744.
- Harja M., **Buema G.**, Sutiman D. M., Cretescu I., (2013), Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using low-cost sorbents obtained from ash. *Chemical Papers*, 67 (5), 497–508.
- Hernández-Montoya V., Pérez-Cruz M.A., Mendoza-Castillo D.I., Moreno-Virgen M.R., Bonilla-Petriciolet A., (2013), Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. *Journal of Environmental Management*, 116, 213-221.
- Juan R., Hernandez S., Andres J. M., Ruiz C., (2007), Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. *Fuel*, 86, 1811-1821.
- Izidoro J.C., Fungaro D., Santos F.S., Wang S., (2012), Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Process Technology*, 97, 38–44.
- Izidoro J.C., Fungaro D., Wang S., (2012), Zeolite synthesis from Brazilian coal fly ash for removal of Zn^{2+} and Cd^{2+} from water. *Advanced Materials Research*, 356– 360, 1900–1908.
- Izidoro J., Fungaro D., Abbott J., Wang S., (2013), Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. *Fuel*, 103, 827–834.
- Jain D., Khatri C., Rani A., (2011), Synthesis and characterization of novel solid base catalyst from fly ash. *Fuel*, 90 (6), 2083-2088.
- Javadian H., Ghorbani F., Tayebi H., Asl S.M. H., (2013), Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and

- thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.018>.
- Jha V.K., Nagae M., Matsuda M., Miyake M., (2009), Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained zeolite X in multi-metal systems. *Journal of Environmental Management*, 90 (8), 2507–2514.
- Liu H., Peng S., Shu L., Chen T., Bao T., Frost R., (2013), Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} . *Chemosphere*, 91, 1539–1546.
- Mishra T., Tiwari S.K., (2006), Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 299–303.
- Miyake M., Kimura Y., Ohashi T., Matsuda M., (2008), Preparation of activated carbon–zeolite composite materials from coal fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112 (1-3), 170-177.
- Mohan S., Gandhimathi R., (2009), Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1–3), 351–359.
- Moreno N., Querol X., Andrés J.M., Stanton K., Towler M., Nugteren H., et al., (2005), Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 84 (11), 1351–1363.
- Musyoka N., Petrik L., Hums E., Baser H., Schwieger W., (2012), In situ ultrasonic monitoring of zeolite A crystallization from coal fly ash. *Catalysis Today*, 190 (1), 38-46.
- Nascimento M., Moreira Soares P. S., de Souza V. P., (2009), Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel*, 88, 1714–1719.
- Purnomo C. W., Salim C., Hinode H., (2012), Synthesis of pure Na–X and Na–A zeolite from bagasse fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, 162, 6–13.
- Ríos C. A. Oviedo J. A., Henao J. A., Macías M. A., (2012), A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by-products: Potential catalytic applications. *Catalysis Today* 190, 61– 67.

- Qiu W., Zheng Y., (2009), Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 145, 483–488.
- Sharma P., Sharma M., Tomar R., (2013), Na-HEU zeolite synthesis for the removal of Th(IV) and Eu(III) from aqueous waste by batch process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 480–488.
- Shoumkova A., Stoyanova V., (2013), Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal power station ‘‘Maritsa 3’’, Bulgaria. *Fuel*, 103, 533–541.
- Shyam R., Puri J.K., Kaur H., Amutha R., Kapila A., (2013), Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash samples from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 178, 31–36.
- Thuadaija P., Nuntiya A., (2012), Preparation and Characterization of Faujasite using Fly Ash and Amorphous Silica from Rice Husk Ash. *Procedia Engineering*, 32, 1026–1032.
- Um N. I., Han G. C., You, K. S., Ahn J. W., (2009), Immobilization of Pb, Cd and Cr by synthetic NaP1 zeolites from coal bottom ash treated by density separation. *Resources Processing*, 56, 130–137.
- Wang C., Li J., Sun X., Wang L., Sun X., (2009), Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 127–136.
- Zhang X., Tang D., Jiang G., (2013), Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. *Advanced Powder Technology*, 24 (3), 689–696.