

UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA



**FACULTATEA DE CHIMIE ȘI
INGINERIE CHIMICĂ**



Școala Doctorală de Chimie

**Sorbția clorocomplecșilor de uraniu, titan și fier
pe rășini schimbătoare de anioni**

Rezumat

Ing. MARCU MARIANA CRISTINA

Conducător de doctorat:

CSI Dr. DAMIAN AXENTE

2016

Suținere publică: Cluj-Napoca, 15 iulie 2016, ora 12:00

Locul suținerii: Sala 97, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
(Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca)

COMISIA DE DOCTORAT:

Președinte: Prof. Dr. ION GROSU

(Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca)

Conducător de doctorat: CSI. Dr. DAMIAN AXENTE

(Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru
Tehnologii Izotopice și Moleculare, Cluj-Napoca)

Referenți: Prof. Marcel Ionel Popa

(Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi, Iași)

CSI. Dr. Vasile Stanciu

(Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Tehnologii
Criogenice și Izotopice, Râmnicu Vâlcea)

Conf. Dr. Alexandra Csavdari

(Facultatea de Chimice și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca)

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ- NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
Școala Doctorală de Chimie**

**Sorbția clorocomplecșilor de uraniu, titan și fier
pe rășini schimbătoare de anioni**

Rezumatul tezei de doctorat

**Doctorand: Ing. Mariana Cristina Marcu
Conducător de doctorat: CSI Dr. Damian Axente**

Cluj-Napoca

2016

CUPRINS

	Pag.
Introducere.....	4
Capitolul I. Studiu de literatură	
I.1. Aspecte generale legate de îmbogățirea izotopului ^{235}U prin schimb chimic.....	8
I.2. Sorbția ionilor de uraniu, titan și fier pe materiale sorbente	13
I.2.1. Materiale sorbente.....	13
I.2.2. Factori care influențează sorbția ionilor pe materialele sorbente.....	16
I.2.2.1. Timpul de contact.....	16
I.2.2.2. Concentrația inițială a soluției de uraniu	16
I.2.2.3. Temperatura	17
I.2.2.4. Concentrația acidului în care se găsește ionul de sorbit.....	17
I.2.2.5. Cantitatea de material sorbent	18
I.2.3. Izoterme de sorbție	18
I.2.3.1. Izoterma Langmuir.....	18
I.2.3.2. Izoterma Freundlich.....	19
I.2.3.3. Izoterma Dubinin – Radushkevich (D – R).....	20
I.2.4. Cinetica sorbției pe rășini schimbătoare de ioni.....	20
I.2.5. Energia de activare a sorbției.....	22
I.2.6. Termodinamica sorbției pe rășini schimbătoare de ioni.....	24
Capitolul II. Contribuții personale.....	26
II.1. Aspecte privind metoda de lucru. Materiale.....	28
II.2. Determinarea capacității de sorbție a rășinilor anionice.....	32
II.2.1. Determinarea capacității de sorbție a rășinilor pe coloană, pentru U(VI).....	32
II.2.2. Factori care influențează capacitatea de sorbție a rășinilor umede	35
II.2.3. Determinarea capacității de sorbție a rășinilor prin metoda batch,	

pentru U(VI), Ti(IV) și Fe(III).....	37
II.2.4. Factori care influențează capacitatea de sorbție a rășinilor uscate.....	38
II.3. Determinări spectrale pe rășini anionice.....	42
II.4. Cinetica și termodinamica reacției de reducere a U(VI) sorbit pe rășina Dowex-Marathon cu diverși reducători.....	47
II.4.1. Utilizarea V(III) ca reducător.....	48
II.4.2. Utilizarea Ti(III) ca reducător.....	53
II.5. Sorbția U(VI) pe rășina Dowex-Marathon.....	58
II.5.1. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale a soluției de uraniu.....	58
II.5.2. Influența temperaturii.....	60
II.5.3. Izoterme de sorbție.....	61
II.5.3.1. Izoterma Langmuir.....	62
II.5.3.2. Izoterma Freundlich.....	62
II.5.3.3. Izoterma Dubinin – Radushkevich.....	63
II.6. Cinetica sorbției U(VI) pe rășina Dowex-Marathon.....	65
II.7. Termodinamica sorbției U(VI) pe rășina Dowex-Marathon.....	73
II.8. Sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon.....	75
II.8.1. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale a soluției de fier.....	75
II.8.2. Influența temperaturii.....	76
II.8.3. Izoterme de sorbție.....	77
II.9. Cinetica sorbției Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon.....	81
II.10. Termodinamica sorbției Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon.....	89
Concluzii și observații finale.....	91
Bibliografie.....	96
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ.....	96

Cuvinte cheie: izotopi, îmbogățire, rășini, sorbție/desorbție, capacități de sorbție, cinetică termodinamică

INTRODUCERE

Uraniul natural are 3 izotopi: ^{234}U (0,0054% at.), ^{235}U (0,72% at.) și ^{238}U (99,274% at.) [1]. Toți aceștia sunt radioactivi, însă numai ^{235}U este material fisionabil care poate fi utilizat în energia nucleară [2]. Creșterea concentrației izotopului ^{235}U peste concentrația naturală, poartă numele de îmbogățire.

Principalele metode de îmbogățire sunt: centrifugarea gazoasă, difuzia gazoasă, distilarea, schimbul chimic, separarea laser, procesul de separare cu plasmă și separarea izotopică electromagnetică [4].

Deoarece difuzia gazoasă și centrifugarea folosesc compuși toxici, iar metoda de îmbogățire electromagnetică este costisitoare, la scară de pilot, sau de laborator, s-a testat îmbogățirea uraniului prin schimb chimic. În Franța s-a studiat la nivel de pilot procesul prin schimb chimic numit *CHEMEX*, care se bazează pe efectul izotopic din reacția de schimb chimic dintre U(III) în fază apoasă și U(IV) în fază organică [6]. Compania Asahi Chemical Industry, din Japonia, a dezvoltat la nivel de instalație semicomercială procesul de îmbogățire bazat pe schimbul chimic dintre U(IV) în soluție și U(VI) sorbit pe rășină anionică, utilizând coloane de separare cu anionit [7].

Obiectivul general al tezei de doctorat este studiul sorbției clorocomplecșilor de uraniu, titan și fier pe rășini anionice, în vederea determinării condițiilor experimentale pentru realizarea îmbogățirii izotopului ^{235}U prin metoda schimbului chimic, într-o coloană de separare cu rășină schimbătoare de anioni.

Teza de doctorat este împărțită în două capitole: primul capitol prezintă un studiu de literatură privind principalele aspecte legate de îmbogățirea uraniului prin schimb chimic. Cel de-al doilea capitol cuprinde contribuțiile personale, fiind prezentate datele obținute privind sorbția clorocomplecșilor de uraniu, titan și fier, pe rășini anionice. De asemenea, capitolul doi conține un studiu experimental privind cinetica și termodinamica sorbției U(VI) și a Fe(III) pe rășina anionică Dowex-Marathon. Lucrarea se încheie cu concluzii și bibliografia corespunzătoare.

Capitolul I. Studiu de literatură

Îmbogățirea izotopului ^{235}U se poate realiza prin schimb chimic între clorocomplecșii U(IV) aflați în soluție, și ai U(VI), sorbiți pe rășina anionică. Reacția de schimb chimic este ilustrată prin ecuația de mai jos [8]:



unde: - R se referă la faza de rășină

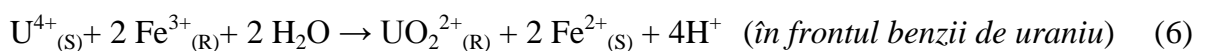
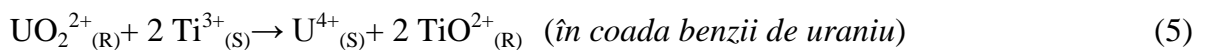
- S se referă la faza de soluție

și este caracterizată de un factor elementar de separare $\alpha = 1,0013$, la temperatura camerei [9].

Multiplicarea factorului elementar de separare α , are loc în coloane de separare, în care reacția de schimb (1) se repetă, izotopul ^{238}U îmbogățindu-se în U(IV) în faza de soluție, iar izotopul ^{235}U în U(VI) sorbit pe rășină.

Cei mai utilizați agenți de oxidare folosiți în schimbul chimic $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, sunt Fe(III) și Ti(III), iar cei mai utilizați agenți de reducere sunt Ti(III) și V(II) [13].

Reacțiile care au loc în coloana de separare, sunt [17]:



Pentru realizarea unei îmbogățiri a ^{235}U , trebuie ca reacțiile (5) și (6), să fie totale și să decurgă cu viteză mare.

Pentru a înțelege mecanismele de sorbție, s-a apelat la izotermele de sorbție [48]. Cele mai frecvente *izoterme de sorbție* sunt:

- Izoterma Langmuir, cu forma liniară: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0} C_e$ [50] (8)

- Izoterma Freundlich, cu forma liniară: $\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$ [53] (10)

- Izoterma Dubinin-Radushkevich, cu forma liniară: $\ln q_e = \ln q_m - K \varepsilon^2$ [28] (11)

unde C_e reprezintă concentrația de sorbat la echilibru, q_e este cantitatea de sorbat la echilibru, q_m este maximul capacității de sorbție.

Pentru a investiga mecanismul de sorbție și etapa determinantă de viteză, au fost utilizate patru *modele cinetice*:

1. **Modelul cinetic de ordin pseudo întâi**, cu forma liniară [59]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (13)$$

2. **Modelul cinetic de pseudo ordin doi**, cu forma liniară [61]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

3. **Modelul cinetic Elovich**, cu forma [49]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (15)$$

4. **Modelul cinetic de difuzie intraparticulă**, cu forma [66]:

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (16)$$

Influența temperaturii de lucru asupra sorbției poate fi pozitivă [79, 80] (crește cantitatea sorbită pe sorbent) sau negativă [81, 82] (scade cantitatea sorbită pe sorbent). În primul caz, vorbim de sorbții endoterme, când entalpia de reacție $\Delta H^0 > 0$, iar în cel de-al doilea caz, este vorba de sorbții exoterme, când $\Delta H^0 < 0$. Entalpii de până la 40 kJ/mol, sunt caracteristice „fizisorbției”, în timp ce entalpii de 40 – 120 kJ/mol, sunt specifice „chemosorbției”, precizează M. A. Zulficar, [84].

Energia liberă a sorbției, ΔG^0 , arată spontaneitatea și fezabilitatea procesului, și se calculează cu relația [51]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (17)$$

unde: - K_C este constanta de echilibru pentru distribuția ionilor între faza lichidă și faza solidă și se calculează cu relația [85]:

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (18)$$

Datele de literatură arată că valorile lui ΔG^0 de până la - 20 kJ/mol sunt compatibile cu *sorbția fizică*, iar ale lui ΔG^0 sub - 40 kJ/mol, *sorbției chimice*, [86].

CAPITOLUL II. CONTRIBUȚII PERSONALE

O condiție esențială pentru îmbogățirea uraniului prin schimb chimic este ca U(VI) să fie sorbit puternic pe rășina anionică. Deoarece acestea au un grad de umiditate, am raportat capacitatea de sorbție atât la masa de rășină umedă cât și la masa de rășină uscată.

Am urmărit influența temperaturii de lucru și a concentrației acidului clorhidric asupra sorbției ionilor de U(VI), Ti(IV) și Fe(III).

Întrucât viteza reacțiilor de reducere a U(VI)_(R) cu Ti(III)_(S), și de oxidare a U(IV)_(S) cu Fe(III)_(R), din coloana de îmbogățire, trebuie să fie ridicate, am încercat să determin cinetica reacției de reflux care are loc în coada benzii de uraniu. Am urmărit apoi cinetica reacțiilor de sorbție la cele două capete ale benzii de uraniu, din coloana de îmbogățire. Influența condițiilor de lucru a fost studiată pentru a stabili când este favorabilă cinetica de sorbție a U(VI) respectiv a Fe(III).

A fost studiată termodinamica sorbției U(VI) și a Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon și s-au determinat parametri termodinamici ale celor două procese de sorbție.

II.2.1. Determinarea capacității de sorbție a rășinilor pe coloană, pentru U(VI)

S-a determinat capacitatea de sorbție a unor rășini anionice. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 5. Determinările au fost făcute cu o eroare de $\pm 0,6$ mg U(VI).

Tabelul 5. Capacitatea de sorbție a rășinilor schimbătoare de ioni umede, la temperatura camerei, determinări pe coloană [96]

Rășina	Capacitatea de sorbție (mgU/g rășină umedă)	Concentrația HCl (M)
Amberlite IRA-900 Cl	77,44	5
	102,86	7
	130,65	9
Amberjet 4400 Cl	68,38	5
	41,03	7

	36,19	9
Dowex 1-X8	117,77	5
	166,89	7
	187,13	9
Dowex-Marathon	87,75	5
	120,41	7
	128,37	9

II.2.3. Determinarea capacității de sorbție a rășinilor prin metoda batch, pentru U(VI), Ti(IV) și Fe(III)

Umiditatea rășinilor schimbătoare de ioni variază între 58 și 64%. Pentru a vedea ce capacitate de sorbție au rășinile uscate, în comparație cu rășinile umede, au fost făcute determinări prin așa numita metodă batch.

II.2.4. Factori care influențează capacitatea de sorbție a rășinilor uscate

Influența temperaturii asupra capacității de sorbție a rășinilor uscate, sunt prezentate în Tabelul 8.

Tabelul 8. Capacități de sorbție a rășinilor anionice uscate [96,98]

Rășina	Temperatura (°C)	Elementul sorbit	Masa rășinii uscate (g)	Capacitatea de sorbție a rășinii uscate (mg/g)
Dowex - Marathon	22	U(VI)	0,6321	194,32
	30		0,5737	211,20
	50		0,5729	227,45
	70		0,5716	238,63
	16		0,5715	37,66

Dowex- Marathon	20	Fe(III)	0,4119	58,19
	30		0,4003	79,05
	50		0,4081	105,70
	70		0,4000	140,36
Dowex- Marathon	30	Ti(IV)	0,3966	14,24
	50		0,3918	18,05
	70		0,3900	14,48
CEPU-M5	20	U(VI)	0,6873	161,61
	30		0,5191	162,51
	50		0,7486	172,61
	70		0,6711	182,47
	15		0,7150	214,53
Dowex 1-X8	20	U(VI)	0,7431	217,33
	30		0,7332	217,19
	50		0,7591	223,85
	70		0,7667	235,24

În cazul rășinii CEPU-M5, preparată special pentru schimbul izotopic al uraniului [99], s-au obținut valori mai mici ale capacității decât în cazul rășinilor comerciale.

II.4. Cinetica și termodinamica reacției de reducere a U(VI) sorbit pe rășina Dowex-Marathon cu diverși reducători

Pentru a înțelege procesele care au loc la cele două capete ale benzii de uraniu, dintr-o coloană de îmbogățire a uraniului, a fost abordată cinetica și termodinamica de reducere a U(VI) sorbit pe rășina Dowex-Marathon.

II.4.2. Utilizarea Ti(III) ca reducător:

a) Măsurarea concentrației de U(IV), în timp

Etapele experimentale de reducere a U(VI)_(R) cu Ti(III)_(S), sunt prezentate în Figura 13.

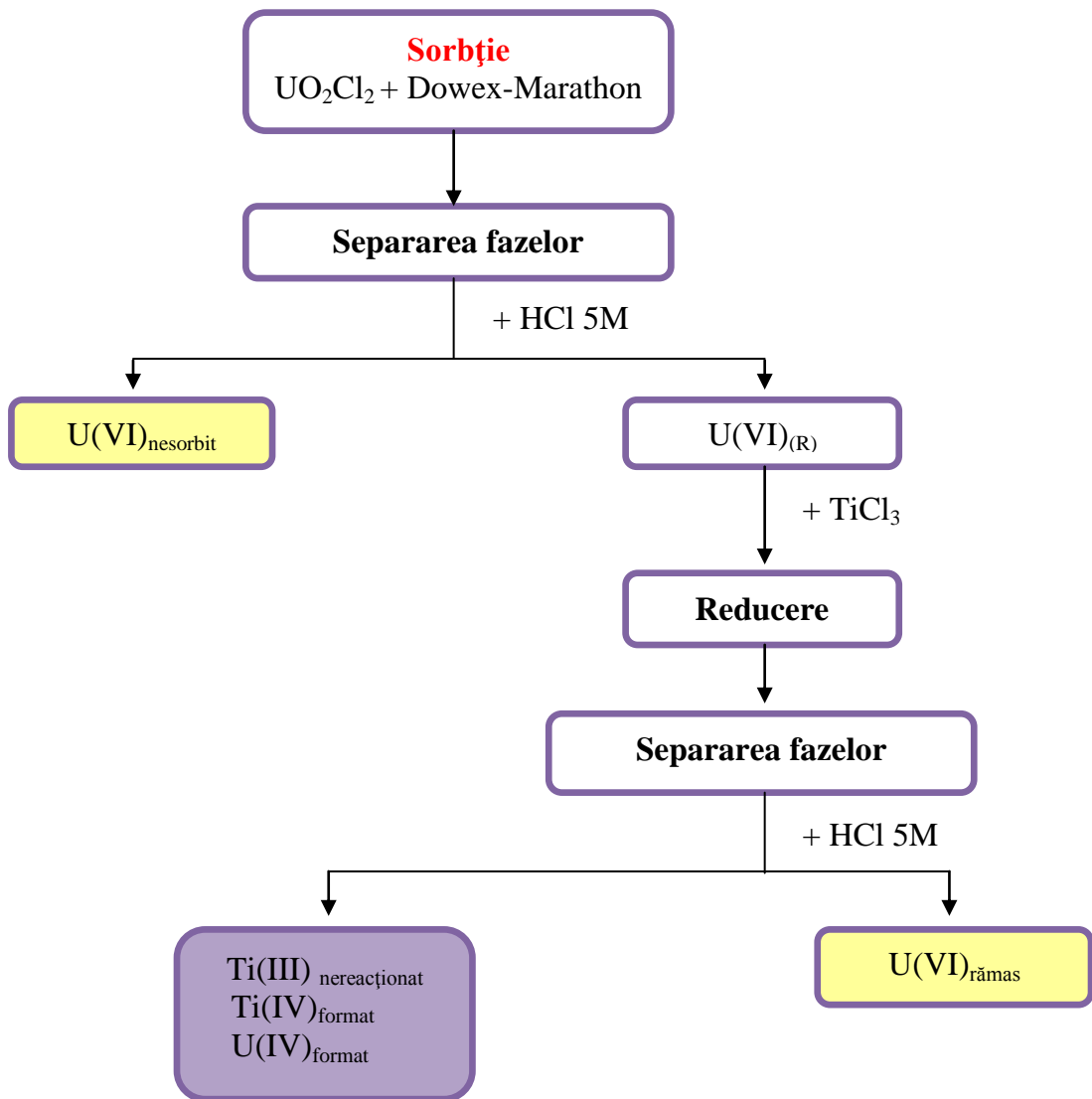


Figura 13. Etapele experimentului de reducere a U(VI)_(R) cu Ti(III)_(S), pe rășina Dowex-Marathon

Concentrația U(IV) crește în timp, conform Figurii 14.

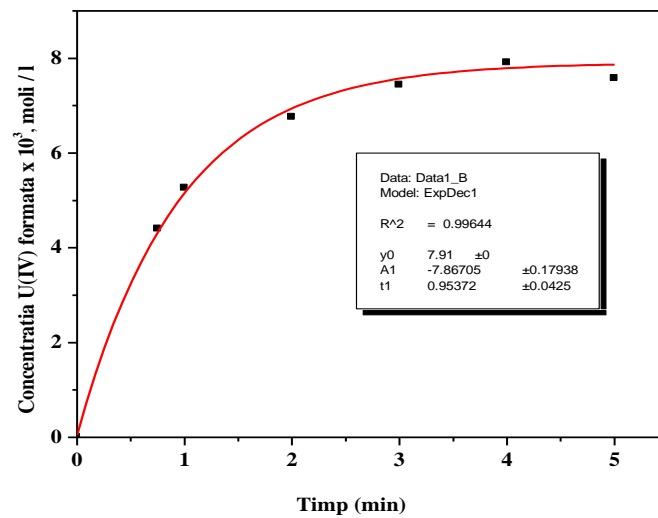


Figura 14. Concentrația U(IV), în timp, la temperatura camerei

b) Dependența de temperatură a cantității de U(IV) formată

Energia de activare determinată a indicat faptul că am determinat energia de activare a unei difuzii. O prezentare a acestor experimente este cuprinsă în Tabelul 12.

Tabelul 12. Experimente de reducere a U(VI)_(R) cu Ti(III)_(S)

Rășina	Conc.U(VI) _(R) (mol/l)	Conc.Ti(III) _(S) (mol/l)	Temp. (°C)	Mediu reacție	E _a (kJ/mol)
Dowex-	12,95·10 ⁻³	35,99·10 ⁻³	21,8-54,8	HCl 5M	12,39
Marathon	13,05·10 ⁻³	16,85·10 ⁻³	1,4 - 49	HCl 5M	3,21
	13,10·10 ⁻³	9,26·10 ⁻³	2 - 23	HCl 5M	1,92
	13,45·10 ⁻³	4,65·10 ⁻³	2,2 – 42,6	HCl 5M	8,75
	4,99·10 ⁻³	7,79·10 ⁻³	20,4 - 32,4	HCl 5M	-
	1,52·10 ⁻³	35,58·10 ⁻³	1,4 - 44,6	HCl 7M	7,48
	9,62·10 ⁻³	17,80·10 ⁻³	18,4 - 44,8	H ₂ SO ₄ 0,05M	7,54

	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$9,10 \cdot 10^{-3}$	19 - 44,6	H ₂ SO ₄ 0,05M	8,18
	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$6,06 \cdot 10^{-3}$	19 - 44	H ₂ SO ₄ 0,05M	10,18
Amberlite IRA-900Cl	$5,36 \cdot 10^{-3}$	$9,38 \cdot 10^{-3}$	19,4 - 44	HCl 5M	-
DIAION HPA 25L	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$35,38 \cdot 10^{-3}$	21	HCl 5M	-

Pentru a înțelege procesele care au loc pe rășină, am studiat cinetica și termodinamica de sorbție a U(VI) și Fe(III), pe rășina anionică Dowex-Marathon.

II.5. Sorbția U(VI) pe rășina Dowex-Marathon

II.5.3. Izoterme de sorbție

S-au abordat izotermele Langmuir, Freundlich și Dubinin-Radushkevich. Parametri acestora sunt prezentați în Tabelul 13. Coeficient de corelare mai ridicat avem în cazul izotermei Langmuir.

Tabelul 13. Parametri corespunzători izotermelor de sorbție pentru U(VI), pe rășina Dowex-Marathon [117]

Izoterma Langmuir			Izoterma Freundlich			Izoterma Dubinin - Radushkevich		
Q ₀	b	R ²	K	n	R ²	K	q _m	R ²
(mg/g)	(l/mg)		(mg/g)			(mol ² /kJ ²)	(mg/g)	
268,81	$1,04 \times 10^{-4}$	0,9955	0,232	1,43	0,9883	0,43941	110,55	0,8715

II.6. Cinetica de sorbție a U(VI) pe rășina Dowex-Marathon

Rezultatele cineticii de sorbție a U(VI) sunt prezentate în Tabelul 14.

Tabelul 14. Date cinetice pentru sorbția U(VI) pe rășina Dowex-Marathon, în funcție de concentrația inițială a soluției de UO_2Cl_2 [117]

Parametri	Concentrația inițială a soluției de UO_2Cl_2				
	0,02M	0,04M	0,05M	0,07M	0,1M
$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	34,69	67,34	81,66	108,96	142,5
<u>Pseudo ordin întâi</u>					
$q_{e, \text{calc}}$ (mg/g)	27,23	45,47	60,06	76,98	96,83
k_1 (min^{-1})	$11,64 \times 10^{-2}$	$9,28 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$8,03 \times 10^{-2}$
R^2	0,9776	0,9933	0,9948	0,9923	0,9974
<u>Pseudo ordin doi</u>					
$q_{e, \text{calc}}$ (mg/g)	38,50	74,02	89,36	119,61	155,76
k_2 (g/mg min)	$6,26 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-3}$	$2,48 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-3}$
h (mg/g min)	9,27	18,62	19,80	25,46	35,42
R^2	0,9990	0,9989	0,9988	0,9977	0,9979
<u>Ec. Elovich</u>					
α (mg/g min)	27,58	55,98	58,98	76,16	111,48
β (g/mg)	$14,53 \times 10^{-2}$	$7,69 \times 10^{-2}$	$6,13 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^{-2}$	$3,65 \times 10^{-2}$
R^2	0,9776	0,9946	0,9951	0,9979	0,9970
<u>Difuzia intraparticulă</u>					
k_i ($\text{mg/g min}^{0,5}$)	2,68	6,11	8,55	10,09	14,21
R^2	0,9948	0,9770	0,9792	0,9959	0,9812

Testul neliniar Chi (χ^2) [125], este 55,21 pentru modelul cinetic de pseudo ordin întâi și 3,69 pentru modelul cinetic de pseudo ordin doi, deci datele experimentale nu se potrivesc cu modelul cinetic de pseudo ordin întâi.

Energia de activare pentru sorbția U(VI) pe rășina Dowex-Marathon este: $E_a = 6,62 \pm 0,16$ kJ/mol, ceea ce arată că am măsurat E_a a unei difuzii, nu a unei reacții chimice.

II.7. Termodinamica sorbției U(VI) pe rășina Dowex-Marathon

Parametri termodinamici pentru sorbția U(VI), sunt prezentați în Tabelul 16, arată că sorbția U(VI) este spontană și endotermă.

Tabelul 16. Parametri termodinamici pentru sorbția U(VI) pe rășina Dowex-Marathon [117]

t (°C)	K_C	R	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
20	14,27		- 6,37		
30	17,08		- 7,08		
40	19,28	- 0,97794	- 7,80	14,57± 0,36	71,48± 1,78
50	22,42		- 8,51		
60	28,28		- 9,23		

II.8. Sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon

II.8.1. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale a soluției de fier

Echilibrul de sorbție este atins după circa 50 minute, Figura 26 [129].

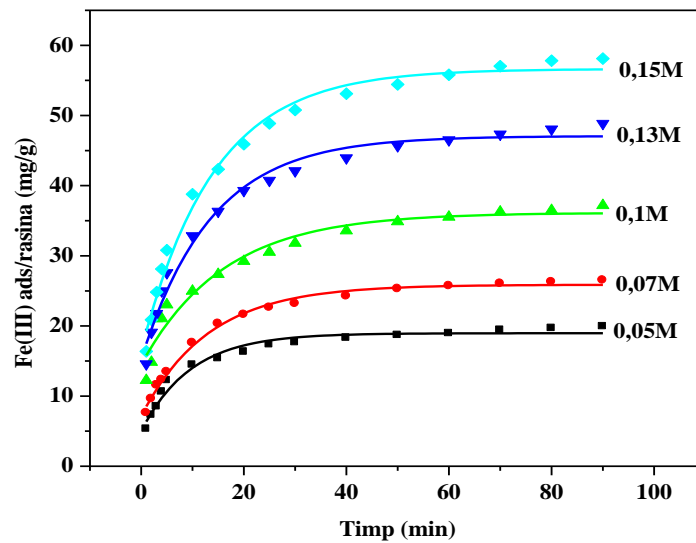


Figura 26. Influența timpului de contact pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon, la 20 °C, [129]

II.8.2. Influența temperaturii

Se poate observa că odată cu creșterea temperaturii de lucru, cantitatea de fier sorbită pe rășină, crește exponențial, Figura 27.

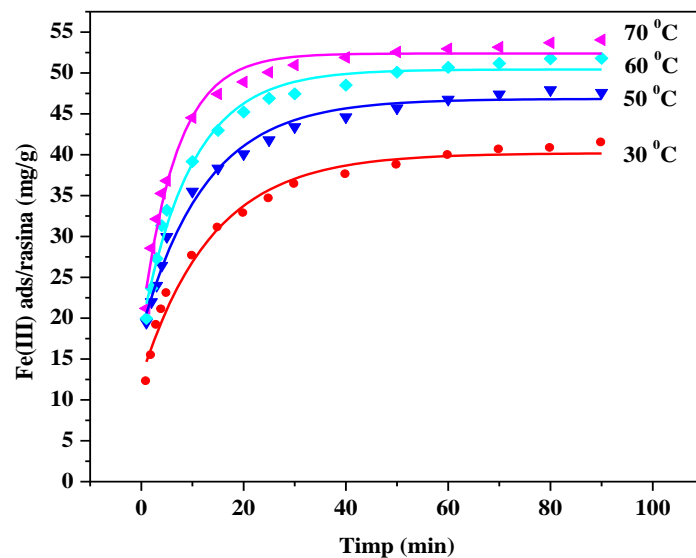


Figura 27. Influența temperaturii pentru sorbția Fe(III) din soluția de FeCl₃ 0,1 M/HCl 5 M, pe rășina Dowex-Marathon

II.8.3. Izoterme de sorbție

- **Izoterma Langmuir**, pentru sorbția Fe(III) este prezentată în Figura 29:

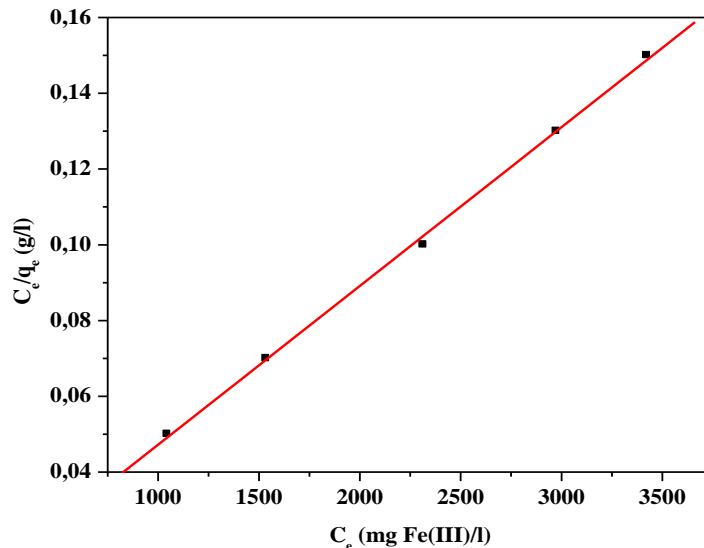


Figura 29. Izoterma Langmuir pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon (25 °C, volum soluție Fe(III)/masă sorbent = 10: 1) [129]

- **Izoterma Freundlich** pentru sorbția Fe(III) este prezentată în Figura 30:

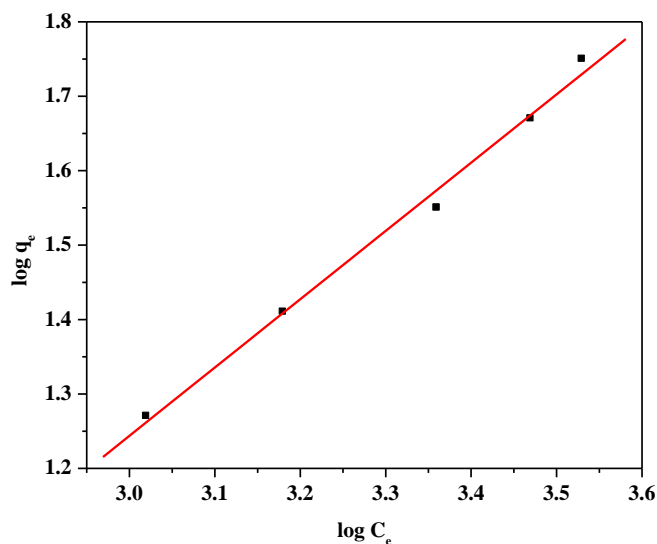


Figura 30. Izoterma Freundlich pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon (25 °C, volum soluție Fe(III)/masă sorbent = 10: 1) [129]

- **Izoterma Dubinin-Radushkevich** este prezentată în Figura 31:

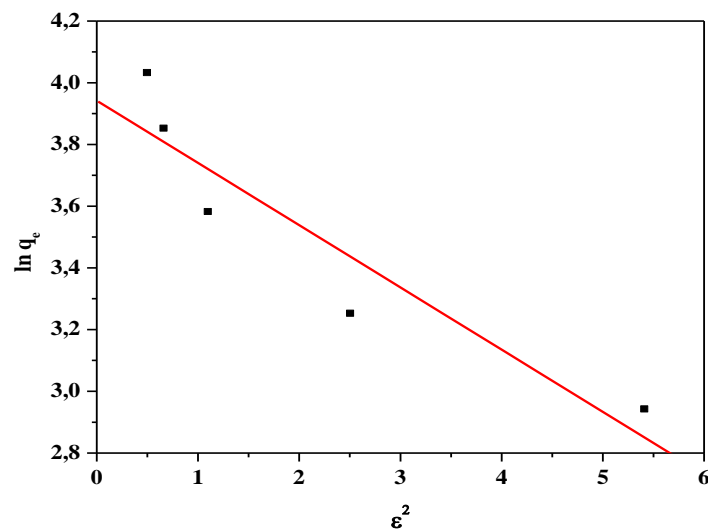


Figura 31. Izoterma Dubinin-Radushkevich pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon (25°C, volum soluție Fe(III)/masă sorbent = 10: 1) [129]

Parametri caracteristici acestei izoterme, sunt prezentați în Tabelul 17.

Tabelul 17. Parametri izotermelor de sorbție a Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon [129]

Izoterma Langmuir		Izoterma Freundlich				Izoterma Dubinin – Radushkevich		
Q_0	b	R^2	K	n	R^2	K	q_m	R^2
(mg/g)	(l/mg)		(mg/g)			(mol ² /kJ ²)	(mg/g)	
23,86 x 10 ³	7,84 x 10 ⁻³	0,9988	0,031	1,09	0,9929	0,201	51,52	0,8722

Din Tabelul 17, se poate observa că cel mai bun factor de corelare a fost găsit pentru izoterma de tip Langmuir ($R^2 = 0,9988$), care descrie o sorbție monostrat.

II.9. Cinetica de sorbție a Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon

Modelul cinetic de pseudo ordin întâi pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon este prezentat în Figura 32.

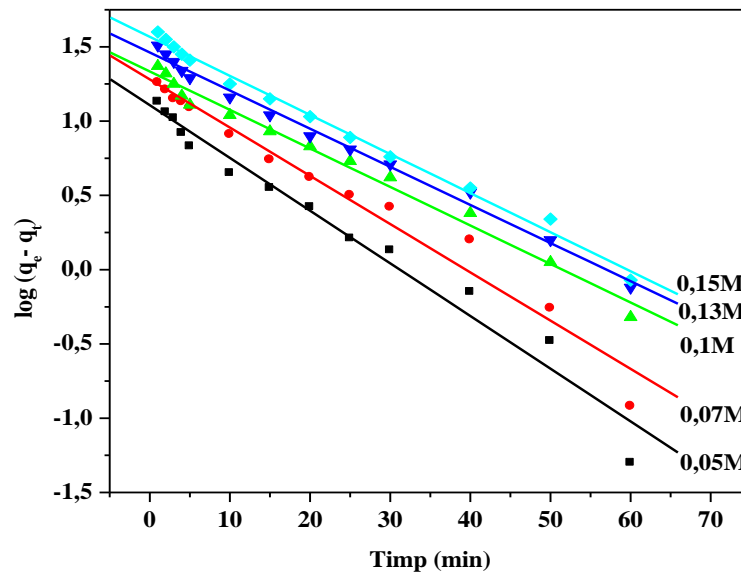


Figura 32. Modelul cinetic de pseudo ordin întâi pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon, la 20 °C, [129]

Concordanța dintre datele experimentale obținute și datele prezise de modelul cinetic, este exprimată prin intermediul factorului de corelare R^2 . Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 18.

Tabelul 18. Date cinetice pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon, în funcție de concentrația inițială a soluției de FeCl₃ [129]

Parametri	Concentrația inițială a soluției de FeCl ₃				
	0,05M	0,07M	0,1M	0,13M	0,15M
$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	19,00	25,83	36,00	47,28	56,66
<u>Pseudo ordin</u>					
<u>întâi</u>					
$q_{e, \text{calc}}$ (mg/g)	12,79	19,11	21,61	28,99	36,97
k_1 (min ⁻¹)	0,081	0,074	0,059	0,059	0,060
R^2	0,9707	0,9917	0,9865	0,9917	0,9930

Pseudo ordin

doi

$q_{e, \text{calc}} \text{ (mg/g)}$	20,56	27,76	38,30	50,50	60,90
$k_2 \text{ (g/mg min)}$	$11,52 \times 10^{-3}$	$7,36 \times 10^{-3}$	$5,89 \times 10^{-3}$	$4,27 \times 10^{-3}$	$3,24 \times 10^{-3}$
$h \text{ (mg/g min)}$	4,86	5,67	8,63	10,89	12,01
R^2	0,9992	0,9991	0,9978	0,9985	0,9986

Ec. Elovich

$\alpha \text{ (mg/g min)}$	19,45	20,62	49,61	48,48	45,52
$\beta \text{ (g/mg)}$	0,302	0,217	0,1767	0,1263	0,100
R^2	0,9785	0,9879	0,9929	0,9953	0,9930

Difuzia

intraparticulă

$k_i \text{ (mg/g min}^{0,5}\text{)}$	1,2718	1,5804	2,722	4,0321	5,3240
R^2	0,9702	0,9782	0,9910	0,9815	0,9974

Modelul cinetic de pseudo ordin doi este prezentat în Figura 33.

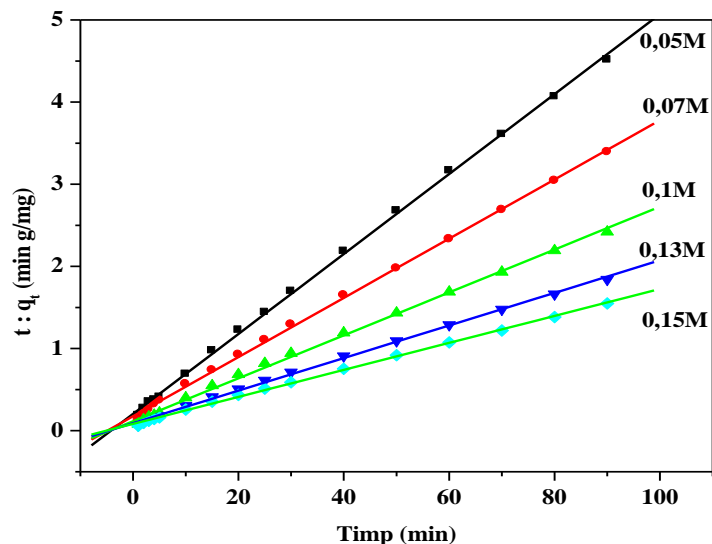


Figura 33. Modelul cinetic de pseudo ordin doi pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon, la 20 °C, [129]

Modelul cinetic Elovich, care descrie chemosorbția, este prezentat în Figura 34.

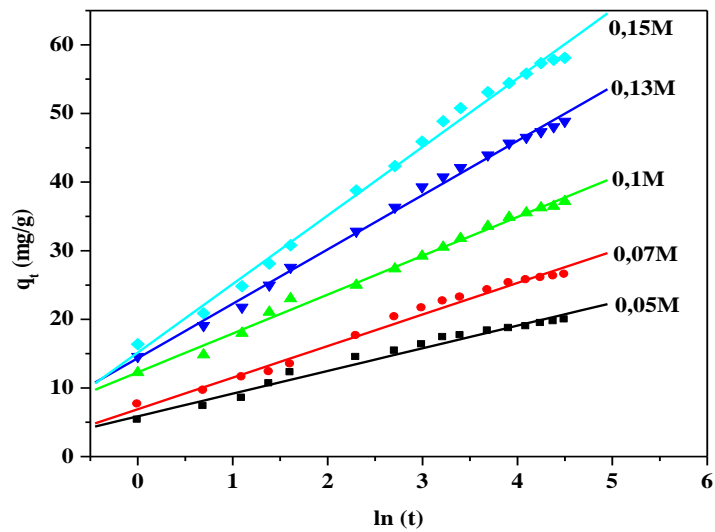


Figura 34. Modelul cinetic Elovich pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon, la 20 °C, [129]

Difuzia intraparticulă poate avea rol în procesul de sorbție, Figura 35.

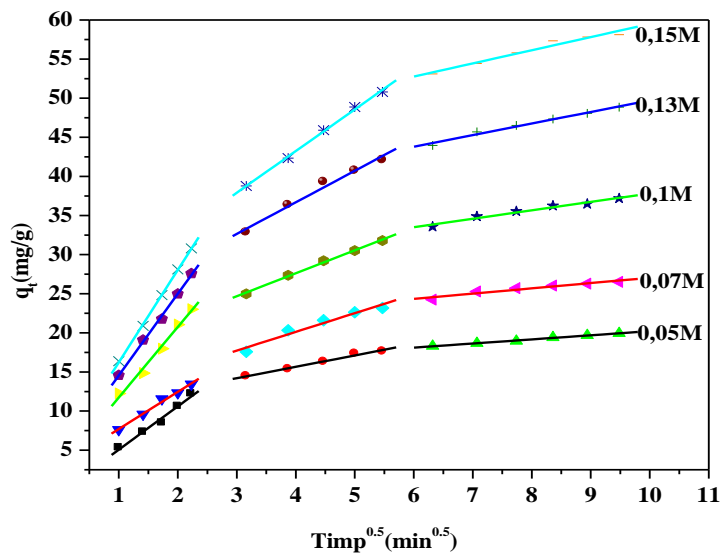


Figura 35. Modelul cinetic de difuzie intraparticulă, pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon, 20 °C, [129]

Valoarea energiei de activare a sorbției Fe(III) este: $E_a = 7,96 \pm 0,2$ kJ/mol [129], este cuprinsă în domeniul 5 – 40 kJ/mol, ceea ce indică un proces de sorbție fizică.

II. 11. Termodinamica sorbției Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon

Parametri termodinamici pentru sorbția Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon au fost calculați din izotermele de sorbție, valorile obținute sunt prezentate în Tabelul 20.

Tabelul 20. Parametri termodinamici ai sorbției Fe(III) pe rășina Dowex-Marathon [129]

t (°C)	K_C	R	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
30	3,14		-7,91		
50	3,87		-10,39		
60	4,51	-0,9895	-12,48	35,60± 0,89	143,31± 3,58
70	4,80		-13,68		

Valorile parametrilor termodinamici arată că avem un proces spontan și endoterm.

CONCLUZII ȘI OBSERVAȚII FINALE

Principalele concluzii și observații care se desprind din această lucrare sunt:

1. S-a determinat capacitatea de sorbție a rășinilor anionice Amberlite IRA-900 Cl, Amberjet 4400Cl, Dowex 1-X8 și Dowex-Marathon, pe coloană (utilizând rășini umede), pentru U(VI), în funcție de concentrația soluției de HCl. Cu excepția rășinii Amberjet 4400 Cl, celelalte rășini au prezentat capacități de sorbție mai mari, odată cu creșterea concentrației de HCl în domeniul 5 – 9 M. Rășina Dowex 1-X8 prezintă capacitate de sorbție mai ridicată decât celelalte rășini considerate, dar se lucrează greu cu ea. În cazul rășinii Dowex-Marathon, capacitatea de sorbție a crescut de la 87,75 mg U/g rășină, în cazul folosirii unei soluții de UO_2Cl_2 în HCl 5 M, la 128,27 mg U/g rășină, când s-a lucrat în soluție de HCl 9 M. În soluție de HCl 5 M, rășina Dowex-Marathon a avut capacitatea de sorbție mai ridicată decât celelalte rășini, motiv pentru care, influența temperaturii asupra capacității de sorbție a fost studiată pe această rășină.

2. S-a determinat capacitatea de sorbție a rășinii Dowex-Marathon, pe coloană, pentru U(VI), în funcție de temperatura de lucru. Creșterea temperaturii între 20 – 90 °C, a dus la o creștere a capacității de sorbție cu circa 64%, datorită formării unor noi centri activi pe suprafața sorbentului sau activării unor etape din procesul de sorbție.

3. S-a determinat capacitatea de sorbție a rășinii Dowex-Marathon, prin metoda batch, pentru U(VI), Ti(IV) și Fe(III), în funcție de concentrația HCl. În cazul sorbției Ti(IV), s-a observat, că o creștere a concentrației HCl în domeniul 5 – 8,8 M, a dus la o creștere a capacității de sorbție a rășinii de circa 5 ori. În cazul sorbției U(VI), capacitatea de sorbție a crescut de la 87,75 mgU/g rășină, la 128,37 mg U/g rășină, odată cu variația concentrației HCl de la 5 la 9 M, iar în cazul sorbției Fe(III), capacitatea de adsorbție a rășinii a crescut liniar cu concentrația HCl.

4. S-a determinat capacitatea de sorbție a rășinii Dowex-Marathon, prin metoda batch, pentru U(VI), Ti(IV) și Fe(III), în funcție de temperatura de lucru. În cazul sorbției Ti(IV), în intervalul de temperatură 30 – 70 °C, s-a observat că nu a crescut capacitatea de sorbție. O explicație a acestui fapt, ar fi aceea că la temperatură mai ridicată, în soluție se formează un complex al titanului care nu se poate sorbi pe rășină. Pentru Fe(III), rășina are o capacitate de sorbție de 3,72 ori mai ridicată la 70 °C decât la 16 °C. În cazul U(VI), creșterea temperaturii a dus la o creștere a capacității de sorbție a rășinii Dowex-Marathon, dar nu atât de semnificativă ca și în cazul Fe(III).

5. Creșterea temperaturii asupra sorbției pe rășina CEPU-M5 și Dowex 1-X8, prin metoda batch, pentru U(VI), a dus la o ușoară creștere a capacității de sorbție, dar cu aceste două rășini s-a lucrat greu, deoarece au granule de dimensiuni foarte mici.

6. S-au efectuat determinări spectrale, prin metoda FTIR, pe rășinile Dowex-Marathon, Amberlite IRA-900 Cl, și Dowex 1-X8. Din aceste spectre, s-a observat că nu există diferențe structurale între rășini înainte de folosire, și după efectuarea experimentelor de sorbție, singura deosebire este aceea că la 921 cm^{-1} se observă un pic datorat prezenței ionului UO_2^{2+} . Acest lucru dovedește că rășinile cu care s-a lucrat, au rezistență mecanică bună și nu se modifică structura în timpul contactului prin agitare între rășină și soluție. Nici rășina Dowex 1-X8, cu care s-a lucrat greu, nu a prezentat modificări de structură după utilizarea sa. Aceasta înseamnă că dificultățile întâmpinate la măsurătorile de capacitate se datorează porozității rășinii, și nu modificării structurii. Îndepărtarea ionilor sorbiți pe rășini, s-a făcut cantitativ, prin eluare cu apă distilată sau soluții slab acide.

În ceea ce privește sarcina ionilor sorbiți pe rășinile studiate, o evaluare teoretică arată că natura complecșilor sorbiți pe schimbătorul de anioni este dependentă de concentrația HCl.

7. S-a studiat cinetica și termodinamica reducerii uraniului (VI) sorbit pe rășină cu vanadiu (III), în soluție, în mediu de H_2SO_4 , deoarece experimentele efectuate în mediu de HCl au demonstrat că $\text{U(VI)}_{(R)}$ nu reacționează cu V(III) în soluții clorhidrice, nici la temperaturi până la $155\text{ }^\circ\text{C}$ și concentrație de HCl de 7 M. Cinetica reacției este de ordinul întâi față de V(III), cu constanta de viteză $k_1 = 2,87 \cdot 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ și de ordinul întâi față de U(VI), cu constanta de viteză $k_2 = 5,53 \cdot 10^{-2}\text{ min}^{-1}$. Energia de activare $E_a = 34,9 \pm 0,9\text{ kJ/mol}$, este mai mică decât cea determinată pentru reducerea U(VI) cu V(III) în soluție. S-au determinat parametri termodinamici: entalpia de activare a reacției: $\Delta H^\ddagger = 35,5 \pm 0,9\text{ kJ/mol}$ și entropia reacției: $\Delta S^\ddagger = -165,7 \pm 3\text{ J/K}$.

8. S-a încercat reducerea $\text{U(VI)}_{(R)}$ cu Ti(III) în soluție clorhidrică. În urma experimentelor s-a constatat că etapa determinantă de viteză nu este reacția chimică propriu zisă, ci transportul prin difuzie, întrucât s-au obținut valori foarte mici ale energiei de activare. Pentru a înțelege acest comportament, s-au făcut determinări de sorbție ale

U(VI) și Fe(III), în mediu de HCl 5 M, pe rășina Dowex-Marathon, pentru a vedea dacă reacțiile de la cele două capete ale benzii de uraniu pot decurge suficient de repede, în vederea utilizării în coloana de îmbogățire a izotopului ^{235}U .

9. S-au făcut măsurători ale echilibrului de sorbție pentru clorocomplecșii de uraniu și titan, în soluții de HCl de diferite concentrații. În cazul U(VI), echilibrul de sorbție a fost atins în 40 de minute, iar în cazul Fe(III), în circa 50 de minute. Odată cu creșterea concentrației soluțiilor de UO_2Cl_2 și FeCl_3 , a crescut și cantitatea de clorocomplecși sorbiți pe rășină. Sorbția acestora pe rășină are loc în trepte, o primă etapă este rapidă, și decurge la suprafața schimbătorului de ioni, iar o a doua etapă este graduală, și este cea în care difuzia intraparticulă este determinantă de viteză a sorbției.

10. Mecanismul de sorbție a clorocomplecșilor de uraniu și fier, corespunde izotermei Langmuir. În cazul acestei izoterme, s-au obținut coeficienți de corelare mai mari decât în cazul izotermelor de tip Freundlich și Dubinin – Radushkevich: pentru sorbția U(VI), $R^2 = 0,9955$, iar pentru Fe(III), $R^2 = 0,9988$.

11. A fost analizată cinetica de sorbție a U(VI) și a Fe(III) utilizând modelele cinetice de pseudo ordin întâi, pseudo ordin doi, modelul cinetic al ecuației Elovich și cel al difuziei intraparticulă. S-a tras concluzia că procesul de sorbție a U(VI) și Fe(III), în soluții clorhidrice, nu poate fi descris cu ajutorul unui singur model cinetic. Modelul cinetic de pseudo ordin întâi, modelul ecuației Elovich (compatibil cu modelul cinetic de pseudo ordin doi) și modelul difuziei intraparticulă, pot fi luate în considerare în procesul de sorbție a clorocomplecșilor de U(VI) și Fe(III), pe rășina Dowex-Marathon.

12. S-au determinat energiile de activare pentru sorbția U(VI) și a Fe(III): $E_a = 6,62 \pm 0,16 \text{ kJ/mol}$, respectiv $E_a = 7,96 \pm 0,2 \text{ kJ/mol}$. Valorile mici ale energiilor de activare ($< 40 \text{ kJ/mol}$), pledează pentru un proces de fizisorbție și nu de chemisorbție, cum rezultă din măsurătorile cinetice. Valorile E_a corespund cu cele obținute pentru energiile de sorbție din izoterma Dubinin – Radushkevich: $E = 1,06 \text{ kJ/mol}$, în cazul sorbției uraniului, respectiv $E = 1,57 \text{ kJ/mol}$, obținut în cazul fierului.

13. S-au determinat parametri termodinamici pentru sorbția U(VI) în intervalul de temperatură $20 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ și a Fe(III) în intervalul de temperatură $30 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$. În ambele cazuri s-a observat că sorbția este favorizată de creșterea temperaturii, fiind considerate

procese endoterme. S-au determinat parametri termodinamici: entalpia de sorbție, ΔH° , energia liberă Gibbs, ΔG° și entropia de sorbție, ΔS° . Valorile mici obținute pentru entalpia de sorbție, sunt un argument pentru fizisorbție. Valorile negative ale energiei libere de sorbție, arată că cele două procese de sorbție decurg spontan.

14. În ceea ce privește utilizarea rășinii anionice Dowex-Marathon în procesul de îmbogățire al uraniului în izotopul ^{235}U prin schimb chimic, se poate spune că nu este potrivită acestui scop. În frontul benzii de uraniu, oxidarea U(IV) din faza de soluție, cu Fe(III), care se găsește sorbit pe rășină, trebuie să decurgă cu o viteză ridicată. La celălalt capăt al benzii de uraniu, mai exact în coada benzii de uraniu, procesul de reducere a U(VI) care este sorbit pe rășină sub formă de clorocomplex, cu soluția de Ti(III) din fază de soluție, trebuie să aibă loc de asemenea cu viteză ridicată. Din această lucrare, rezultă că procesul de sorbție a Fe(III) și a U(VI), decurg cu viteză scăzută. Sorbția este un proces reversibil, deci dacă ele se sorb cu viteză mică, se vor desorbi tot cu viteză mică, iar cinetica de oxidare lentă, din frontul benzii de uraniu, și cinetica de reducere lentă din coada benzii de uraniu, nu sunt favorabile procesului de îmbogățire al uraniului în izotopul ^{235}U prin schimb chimic, utilizând rășina Dowex-Marathon, chiar dacă aceasta are capacitate de sorbție ridicată față de clorocomplecșii de U (VI) și de Fe(III).

Pentru ca procesul de îmbogățire al uraniului prin această metodă să fie eficient, va trebui aleasă o rășină anionică, cu capacitate ridicată de sorbție pentru U(VI) și Fe(III), și care să aibă pori de dimensiuni mari, pentru ca ionii complecși cu care rășina vine în contact, să poată intra ușor în porii acesteia. În felul acesta, viteza procesului de sorbție va fi ridicată, limitele benzii de uraniu vor fi nete, iar îmbogățirea izotopului ^{235}U prin metoda schimbului chimic va duce la rezultate favorabile.

În final, subliniez cele mai importante contribuții originale ale acestei lucrări:

- S-au determinat cinetica și parametri termodinamici ai reacției în sistem eterogen dintre U(VI) sorbit pe anionitul Dowex-Marathon și V(III) în soluție sulfurică și s-a tras concluzia că V(III) poate fi utilizat ca agent reducător în cazul îmbogățirii

izotopului ^{235}U prin schimb chimic în sistemul $\text{U(VI)}_{(\text{R})} - \text{U(VI)}_{(\text{S})}$, în coloana cu anionit;

- S-a pus la punct o metodă prin care se determină dacă o rășină anionică poate sau nu fi utilizată în coloanele de îmbogățire a izotopului ^{235}U prin schimb chimic în sistemul $\text{U(VI)}_{(\text{R})} - \text{U(IV)}_{(\text{S})}$, când se utilizează soluție de Ti(III) ca agent reducător și soluție de Fe(III) ca agent oxidant, în mediu clorhidric. Aceasta constă în măsurarea cineticii de sorbție a U(VI) și a Fe(III) pe rășina schimbătoare de ioni anionică, înainte de utilizarea acesteia în coloanele de îmbogățire a izotopului ^{235}U . Dacă procesul de sorbție are loc cu viteză ridicată, înseamnă că rășina este potrivită pentru procesul de îmbogățire izotopică. Menționăm că prin viteză ridicată de sorbție se înțelege un proces cu o cinetică corespunzătoare unei reacții chimice, caracterizată de o energie de activare care să indice că nu suntem în domeniul difuziv.

Bibliografie selectivă:

1. M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi, „*Nuclear Chemical Engineering*”, McGraw-Hill, (1981)
2. Institute for Energy and environmental research, disponibil la: <http://ieer.org/resource/factsheets/fissile-material-basics/>, (2012)

4. J. M. Whitaker, „*Uranium Enrichment Plant Characteristics-Training Manual for the IAEA*”, OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY Report, ORNL/TM-2005/43, ISPO 310/R1, Mai, disponibil la: <http://fissilematerials.org/library/ornl05a.pdf>, (2005)
6. Y. Fujii, Y. Fujii-E, „*International symposium on isotope separation and chemical exchange uranium enrichment*”, Journal of Nuclear Science and Technology, 3: 268-272, (1991)
7. M. Nomura, N. Higuchi, Y. Fujii, “*Mass dependence of uranium isotope effects in the U(IV)-U(VI) exchange reaction*”, Journal of the American Chemical Society”, 118: 9127-9130, (1996)
8. P. Raica, D. Axente, “*Analysis of ^{235}U enrichment by chemical exchange in U(IV)-U(VI) system on anionite*”, Separation Science and Technology, 42: 1065-1077, (2007)
13. T. Miyake, N. Ogawa, M. Asano, K. Okuyama, „*Continuous separation of uranium isotopes*”, U. S. Patent, No. 4,202,860, (1980)
17. J. Fukuda, Y. Fujii, M. Okamoto, „*A fundamental study on uranium isotope separation using U(IV)-U(VI) electron exchange reaction*”, Zeitschrift für Naturforschung 38a: 1072-1077, (1983)
28. A. Rahmati, A. Ghaemi, M. Samadfam, „*Kinetic and thermodynamic studies of uranium (VI) adsorption using Amberlite IRA-910 resin*”, Annals of Nuclear Energy, 39:42-48, (2012)
48. M. Wawrzekiewicz, Z. Hubicki, „*Equilibrium and kinetic studies on the sorption of acidic dye by macroporous anion exchanger*”, Chemical Engineering Journal, 157:29-34, (2010)
49. M. Wawrzekiewicz, „*Application of weak base anion exchanger in sorption of tartrazine from aqueous medium*”, Solvent Extraction and Ion Exchange, 28:845-863, (2010)
50. I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed, „*Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk:Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*”, Journal of Hazardous Materials, 154:337-346, (2008)
51. K. Y. Foo, B. H. Hameed, „*Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*”, Chemical Engineering Journal, 156:2-10, (2010)

53. S. Bagherifam, A. Lakzian, S. E. Ahmadi, „*Uranium removal from aqueous solutions by wood powder*”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 283:289-296, (2010)
59. F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, „*Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan*”, Water Research, 35: 613-618, (2001).
61. B. Yildiz, H. N. Erten, M. Kiş, „*The sorption behavior of Cs⁺ ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: sorption kinetics and thermodynamics*”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 288:475-483, (2011)
66. K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, „*Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions*”, Adsorption, 12: 185-204, (2006)
79. X. Ren, S. Wang, S. Yang, „*Influence of contact time, pH, soil humic/fulvic acids, ionic strength and temperature on sorption of U(VI) onto MX-80 bentonite*”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 283: 253 – 259, (2010)
80. V. Gunasekar, V. Ponnusami, „*Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on adsorption of methylene blue by carbonized plant leaf powder*”, Journal of Chemistry, ID 415280, (2013)
81. T. K. Naiya, A. K. Bhattacharya, S. Mandal, S. K. Das, „*The sorption of lead (II) ions on rice husk ash*”, Journal of Hazardous Materials, 163: 1254-1264, (2009)
82. P. S. Kumar, K. Ramakrishnan, S .D. Kirupha, S. Sivanesan, „*Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk*”, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 27: 347-355, (2010)
84. M. A. Zulficar, „*Effect of temperature on adsorption of humic acid from peat water onto phyllite*”, International Journal of Chemical, Environmental and Biological Sciences, 1: 88-90, (2013)
85. A. E. Vasu, „*Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Fe(III) from aqueous solutions using activated carbon*”, European Journal of Chemistry, 5: 1-9, (2008)
86. M. Horsfall, Jr., A. I. Spiff, A. A. Abia, „*Studies on the influence of mercatoacetic (MMA) modification of cassava (manihotsculentacranz) waste biomass on the adsorption*

- of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution”, Bulletin of the Korean Chemical Society, 25:969-976, (2004)
96. D. Axente, **Cristina Marcu**, E. S. Drăgan, E. Avram, „Adsorbția U(VI) din soluții de HCl pe rășini schimbătoare de anioni”, Revista de Chimie (București), 56: 825-829, (2005)
98. D. Axente, **Cristina Marcu**, E. S. Drăgan, E. Avram, „Determinarea capacității de adsorbție a anionitului Dowex-Marathon pentru clorocomplecșii de Ti(IV) și Fe(III)”, Revista de Chimie (București), 57: 1079-1081, (2006)
99. E. S. Drăgan, E. Avram, D. Axente, **Cristina Marcu**, „Ion-Exchange resins. III. Functionalization-morphology correlations in the synthesis of some macroporous, strong basic anion exchangers and uranium-sorption properties evaluation”, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 42: 2451-2461, (2004)
117. **Cristina Marcu**, D. Axente, A. Balla, „Kinetic and thermodynamic studies of U(VI) adsorption using Dowex-Marathon resin”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 305: 623-630, (2015)
125. Y. S. Ho, „Selection of optimum sorption isotherm”, Carbon, 42: 2113-2130, (2004)
129. **Cristina Marcu**, D. Axente, A. Balla, „Study of Fe(III) adsorption onto Dowex-Marathon resin, as a rate determining step of the U(IV) oxidation”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 308: 179-185, (2016)

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

1. E. S. Drăgan, E. Avram, D. Axente, **Cristina Marcu**, „*Ion-exchange resins. III. Functionalization-morphology correlations in the synthesis of some macroporous, strong basic anion exchangers and uranium-sorption properties evaluation*”, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 42: 2451-2461, (2004)
2. E. S. Drăgan, E. Avram, D. Axente, **Cristina Marcu**, „*Strong basic anion exchangers with adsorption properties for chlorocomplex uranyl ion*”, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Physica, 4: 171-177, (2005)
3. D. Axente, **Cristina Marcu**, E. S. Drăgan, E. Avram, „*Adsorbția U(VI) din soluții clorhidrice pe rășini schimbătoare de anioni*”, Revista de Chimie (București), 8: 825-829, (2005)
4. D. Axente, **Cristina Marcu**, E. S. Drăgan, E. Avram, „*Determinarea capacității de adsorbție a anionitului Dowex-Marathon pentru clorocomplecșii de Ti(IV) și Fe(III)*”, Revista de Chimie (București), 57: 1079-1081, (2006)
5. D. Axente, A. Balla, **Cristina Marcu**, „*Reduction of U(VI) adsorbed on anion exchange resin with V(III) in acid solution*”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 288: 717-721, (2011) (IF = 1,52/2011)
6. **Cristina Marcu**, D. Axente, A. Balla, „*Kinetic and thermodynamic studies of U(VI) adsorption using Dowex-Marathon resin*”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 305: 623-630, (2015) (IF = 1,034/2014)
7. **Cristina Marcu**, D. Axente, A. Balla, „*Study of Fe(III) adsorption onto Dowex-Marathon resin, as a rate determining step of the U(IV) oxidation in ²³⁵U enrichment column*”, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, (2016) (IF = 1,034/2014)

II. Lucrări științifice comunicate (din tema tezei)

1. E. S. Drăgan, E. Avram, D. Axente, **Cristina Marcu**, „*Strong basic anion exchangers with adsorption properties for chlorocomplex uranyl ion*”, PIM, Cluj-Napoca, România, 22 – 24 sept., (2005)
2. D. Axente, A. Balla, **Cristina Marcu**, „*Reduction of U(VI) adsorbed on anion exchange resin with V(III) in acid solution*”, PIM, Cluj-Napoca, 29 sept. – 01 oct., România, (2011)
3. **Cristina Marcu**, D. Axente, A. Balla, „*Kinetic and thermodynamic studies of U(VI) adsorption using Dowex-Marathon resin*”, Conferința Națională de Chimie, Călimănești Căciulata, 01 – 03 oct., România, (2014)

III. Prezentări poster la conferințe internaționale și naționale (pe tema tezei)

1. D. Axente, **Cristina Marcu**, E. S. Drăgan, E. Avram, „*The determination of adsorption capacity of anion exchange resin Dowex-Marathon for Ti(IV) and Fe(III) chlorocomplexes*”, PIM, Cluj-Napoca, 20 – 22 sept., România, (2007)
2. **Cristina Marcu**, D. Axente, A. Balla, „*The kinetics reduction of U(VI) adsorbed on anionit with Ti(III), in HCl solution*”, PIM, Cluj-Napoca, 29 sept. – 01 oct., România, (2011)
3. **Cristina Marcu**, D. Axente, „*Kinetic and thermodynamic studies of Fe(III) adsorption onto Dowex-Marathon resin*”, PIM, Cluj-Napoca, 23 – 25 sept., România, (2015)