



**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI DIN CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
DEPARTAMENTUL DE INGINERIE CHIMICĂ**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**ORGANIZAREA MICRO ȘI NANO PARTICULELOR ÎN
STRUCTURI COMPLEXE CU IMPLICAȚII ÎN
CHIMIA MEDIULUI**

DOCTORAND:

GERTRUD-ALEXANDRA HOSU-PRACK (căs. PĂLTINEAN)

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

PROF. UNIV. DR. MARIA TOMOAI-A-COTIȘEL

2016



**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI DIN CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
DEPARTAMENTUL DE INGINERIE CHIMICĂ**

GERTRUD-ALEXANDRA HOSU-PRACK (căs. PĂLTINEAN)

**ORGANIZAREA MICRO ȘI NANO PARTICULELOR ÎN
STRUCTURI COMPLEXE CU IMPLICAȚII ÎN CHIMIA
MEDIULUI**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Comisia:

Președinte:

Prof. Dr. Ing. Mircea Dărăbanțu – Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Coordonator Științific:

Prof. Dr. Maria Tomoaia-Cotișel – Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Membrii:

Prof. Dr. Ossi Horovitz – Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Prof. Dr. Ing. Fiz. George Arghir – Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Prof. Dr. Peter Francisc – Universitatea Politehnică din Timișoara

Data susținerii: 16.12.2016

CUPRINS

PARTEA TEORETICĂ

MOTIVAȚIA ȘI IMPORTANȚA CONȚINUTULUI ȘTIINȚIFIC.....	3
1. MICRO ȘI NANO PARTICULE SPECIFICE MEDIULUI AMBIANT.....	5
1.1 PRAF STRADAL.....	5
1.1.1 Surse.....	6
1.1.2 Compoziție.....	9
1.2. SUSPENSII ÎN ATMOSFERĂ.....	10
1.2.1 Particule materiale de tipul PM_{10}	11
1.2.2 Particule materiale de tipul $PM_{2,5}$	14
1.2.3 Particule materiale de tipul PM_1	17
1.2.4 Transportul particulelor materiale in sistemul respirator.....	18
1.2.5 Metode de reducere a poluării cu particule materiale.....	20
1.3 METODE DE ANALIZĂ A PARTICULELOR MATERIALE.....	21

PARTEA EXPERIMENTALĂ - CONTRIBUȚII PERSONALE

2. INVESTIGAREA SURSELOR MAJORE DE PARTICULE MATERIALE..	24
2.1 Soluri argiloase.....	24
2.2 Nisipuri.....	26
2.3 Eroziunea marmurei sub acțiunea ploilor acide.....	28
2.4 Formarea PM din crustele de eroziune a marmurei și a calcarelor.....	44
2.5 Fragmentarea silicaților.....	46
2.6 Surse antropice.....	54
3. ORGANIZAREA MICRO ȘI NANO PARTICULELOR DIN PRAFUL STRADAL.....	61

3.1 Praf stradal din Piața Gării.....	61
3.2 Praf din strada Barițiu.....	74
3.3 Praf din strada Tăbăcarilor.....	84
3.4 Praf din strada Dâmboviței.....	91
3.5 Praf din strada Aurel Vlaicu.....	102
4. ORGANIZAREA MICRO ȘI NANO PARTICULELOR DIN SUSPENSIIILE ATMOSFERICE.....	110
4.1. Fenomenele care stau la baza flotabilității particulelor	110
4.2. Modul de prelevare și preparare a probelor	113
4.3. Pulberi sedimentabile colectate din atmosferă.....	115
4.4. Particule materiale, PM ₁₀ din diverse locații.....	121
4.5. Particule materiale, PM _{2,5} din diverse locații.....	124
4.6. Particule materiale, PM ₁ din diverse locații.....	126
4.7. Descoperirea fracției PM _{0,5} element de noutate majoră.....	128
5. MĂSURI POSIBILE DE CONTRACARARE A EFECTULUI POLUANT A MICRO ȘI NANO PARTICULELOR DIN MEDIU ÎNCONJURĂTOR.....	135
5.1 Legarea nano particulelor pe particule mai mari.....	136
5.2 Coalescența particulelor fine.....	140
5.3 Aglomerarea și legarea prafului stradal în soluri stabile și reciclarea lor.....	143
6. CONCLUZII GENERALE	147
7. BIBLIOGRAFIE.....	156
8. PUBLICAȚII ORIGINALE.....	171

MOTIVAȚIA ȘI IMPORTANȚA CONȚINUTULUI ȘTIINȚIFIC (INTRODUCERE)

Teza de doctorat intitulată „Organizarea micro și nano particulelor în structuri complexe cu implicații în chimia mediului” abordează un studiu amplu în ceea ce privește particulele materiale. Studiul în cauză se concentrează pe efectele negative produse de aceste particule asupra mediului înconjurător precum și eventualele strategii de atenuare a poluării aerului cu astfel de materii solide.

Poluarea mediului urban cu particule solide cunoscute și sub denumirea de particule materiale, abreviate (PM), au câștigat un deosebit interes datorită amestecului complex de substanțe înglobat ce își pun amprenta atât asupra mediului în care trăim și ne dezvoltăm cât și asupra sănătății. Deoarece au devenit o problemă globală și o amenințare serioasă la nivel mondial, interesul dobândit a condus la cercetarea problematicii, realizarea de experimente și obținerea de rezultate originale cu scopul de a îmbunătăți strategiile de ameliorare a calității aerului și/sau întâmpinare a eventualelor impacte.

Cuvinte cheie: particule materiale, poluare, atmosfera, AFM, XRD, SEM.

1. MICRO ȘI NANO PARTICULE SPECIFICE MEDIULUI AMBIANT

Manifestarea naturii conduce la crearea de noi faze, fenomene pe care oamenii de știință le cunosc și le studiază dar bineînțeles și altele care abia încep să fie înțelese și cercetate [5]. În cazul de față, praful stradal este un complex de pulberi materiale format prin diversele fenomene constructive sau distructive petrecute în natură. Materia de pulberi pe care în prezent o cunoaștem sub denumirea de praf stradal, este intens cercetată de către specialiști în domeniu datorită multitudinii și densității de impurități pe care le conține în compoziția sa. Aceste impurități pot fi substanțe toxice sau alte mixturi organice ce conduc la poluarea intensivă a mediului ambiant precum și a sănătății organismului uman. În cele ce urmează este reprezentată clasificarea surselor majore ce alcătuiesc praful urban. Praful stradal din mediul urban provine atât din surse naturale cât și din surse antropice așa cum se observă în figura 1.1.

Aceste surse negative modifică calitatea mediului înconjurător. Clasificarea surselor includ poluanți precum: fragmente de roci, metale grele, hidrocarburi aromatice, noxe de particule cărbunoase, materie organică și biologică, oxizi, gaze, componente provenite de la uzura frânei și motorului precum și alte surse de particule solide [8, 9]. Trebuie amintit

faptul că toată seria de poluanți ce contribuie la formarea prafului stradal se leagă și de suprafața acestor particule solide. Acest material în care este încorporat complexul dăunător de poluanți sub diferite forme, îl face deosebit de periculos și cu risc înalt de afectare a locuitorilor din urbe. Mai mult decât atât, sub acțiunea condițiilor meteorologice, acest amestec poate fi suspendat în atmosferă.

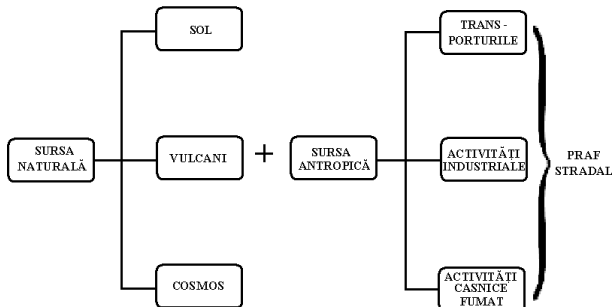


Figura 1. 1. Schema reprezentativă a surselor naturale și antropice producătoare de praf stradal [6,7].

Odată ajunși, aceștia reacționează cu diverșii polanți ce se găsesc în aer și formează faze noi cu alte proprietăți. Totodată, praful stradal ce se regăsește pe toate drumurile rutiere atât asfaltate cât și neasfaltate, conține fracțiuni fine de ordin micrometric și nanometric ce contribuie la concentrarea de particule materiale (PM) [10]. Aceste fracțiuni sunt capabile să penetreze cât mai adânc mediul și organismul uman într-un mod lent care cauzează efecte devastatoare în timp [11]. În cele ce urmează aceste fracțiuni sunt prezentate într-un mod cât mai scurt și cuprinzător, astfel încât să conțină informațiile necesare înțelegerii gradului de pericolozitate produs de acestea.

1.1.1. Surse, Clasificarea surselor producătoare de praf:

1. Naturale, categorie în care pot fi menționate:

- Erodarea solului și descompunerea rocilor este principala cauză a producerii de particule solide în toate mediile terestre existente. Aceste procese se produc fie în timp îndelungat, fie mai rapid datorită intemperiilor și activităților umane.
- Incendiile sunt o cauză a producerii de cenușă, fum și gaze care pot fi cauzate fie intenționat de către mâna omului, fie în urma furtunilor cu fulgere [12, 13].

- Erupțiile vulcanice sunt o cauză naturală eliminatoare de particule solide și gaze. Cantitățile emise sunt diferite în funcție de gazele conținute în interiorul conului vulcanic, presiune și conținutul de lavă astfel încât să producă explozii violente producătoare de material solid [14, 15]. Particulele eliminate în atmosferă sunt capabile să împiedice lumina soarelui să ajungă pe pământ. Odată ce lumina nu ajunge pe pământ, temperatura va scădea. Gazele expulzate în aer cum ar fi: NO_x, SO₂ în reacție cu apa din atmosferă formează ploaia acidă despre care vom aminti în capitolele ce urmează. Efectele negative sunt vizibile atât în mediul înconjurător cât și al sănătății umane.

- Fauna, vegetația este de asemenea o sursă efectivă de particule eliminate în atmosferă [6]. Aceste particule constau în polen, spori, mușcagiuiri, resturi și fragmente vegetale.

- Animalele contribuie de asemenea ca sursă naturală de particule organice rezultate în urma metabolismului. Aceste materiale organice se dezagregă sub acțiunea factorilor de mediu și ajung să facă parte din compoziția prafului stradal.

-

1. **Antropice**, din care menționăm următoarele activități socio-industriale:

- Transporturile reprezintă cea mai importantă sursă antropică de producere a particulelor materiale [16]. Traficul rutier este principala cauză din care rezultă vasta gamă de poluanți eliberați în ciclul terestru. Așa cum am specificat la începutul dezbaterii temei doctorale, odată cu dezvoltarea infrastructurilor urbelor necesitatea unui automobil este din ce în ce mai mare. Adică prin aceste cuvinte vreau să spun că odată ce orașul devine o metropolă, circulația cu ajutorul transporturilor rutiere, feroviare și aeriene devine sufocantă astfel încât se ajunge la supra-poluare. La un astfel de nivel al poluării o reabilitare este foarte dificilă. Dezvoltarea presupune atragerea de fonduri, economia este în creștere datorită zonei turistice și a altor beneficii astfel încât se uită faptul că în urma acestor presupuse valori poluarea devine din ce în ce mai concentrată.

- Industria cuprinde o serie de metode sau ramuri pentru a genera profit. Populația este folosită în acest scop pentru producerea de bunuri și servicii. Indiferent de natura ei aceasta produce poluanți la nivel înalt cu risc de îmbolnăvire ridicată și hazarde atât direct cât și indirect [6, 17]. Poluanții eliminați în urma fabricării de produse se clasifică într-o vastă gamă definitorie. În funcție de gradul de poluare, natura poluantului și expunerea activă a organismelor, reacția poate fi lentă și invizibilă la exterior, rapidă cu afecțiuni severe, vizibilă cu mutații și chiar decese. Totul depinde și de

rezistența organismelor la poluare. Cu cât se i-au măsuri de precauție din timp cu atât nivelul de poluare poate fi depistat și îmbunătățit.

- Ploile acide produc degradarea mediului construit. Emisiile poluante ce se datorează activităților socio-industriale, depășesc de cele mai multe ori limitele. Efectele produse sunt observabile asupra mediului înconjurător dar și asupra omului. Odată ce natura este afectată, populația este inevitabil de ocolit. Ploile acide au devenit o îngrijorare gravă la nivel mondial. Pagubele produse în urma acestui poluant sever își pune amprenta pe obiectele de artă, monumente, clădiri. Cu alte cuvinte atacă și distruge orice tip de material fie metalic, calcaros sau vegetativ. Formarea ploilor acide se datorează gazelor: SO_2 , NO_x sau HCl [18]. Odată ce sunt eliberați în atmosferă din diversele surse, acestea reacționează cu apa din straturile superioare ale atmosferei formând astfel acizii tari precum: H_2SO_4 și HNO_3 . În funcție de intensitatea poluării pH-ul poate varia iar impactul asupra mediului conduce la pierderi irecuperabile.

1.1.2. Compoziție

- **Componente alergizante** din care fac parte o categorie de compuși naturali cum ar fi: polenul, sporii, fungii. Acestea provin de la anumite vegetale, de la leșurile insectelor. Prin acțiunea factorilor de mediu (ex: curenți de aer) se înglobează în mixtura prafului stradal.

- **Componente bacteriene** categorie în care intră microorganismele. Aceste bacterii provin de la secrețiile nazo-faringiene, dejecții animale, saliva eliminată de la oameni care pot fi purtători de agenți patogeni, supurații ale plăgilor. Aceste microorganisme i-au parte din complexitatea materialului stradal pe care îl cunoaștem azi sub forma de praf stradal și totodată au puterea de a se lega de suprafața particulelor. Prin urmare gradul de pericolozitate a prafului stradal este într-o continuă creștere datorat riscului de îmbolnăvire.

- **Componente reziduale** ce se clasifică în diverse ramuri de producție în funcție de activitatea socio-industrială. Ca și exemple sunt reziduurile industriale de la diversele procese tehnologice, reziduuri menajere, reziduuri agro-zootehnice venite din zona de întreținere a animalelor [27]

- **Componente iritante** sunt reprezentate de către emisiile gazoase sau pulverulente de natură biologică, chimică (organică sau anorganică) și mineralogică, capabile de pierdea dezechilibrului la interacțiunea cu corpul uman.

- **Componente materiale** ce produc particule de minerale argiloase (caolinit, muscovit) sau cuarțoase (SiO_2), particule metalice (oxihidroxizi de

fier), particule emise în urma uzurilor anvelopelor, particule cărbunoase (cenușă, fum) precum și altele.

SUSPENSII ÎN ATMOSFERĂ

Suspensiile atmosferice reprezintă un focar de materiale pulverulente ce își au originile atât naturale cât și antropogene. De asemenea sunt un vârtej de praf, cenușă, funingine, eructații din țevile de eșapament, bacterii, viruși etc, ridicate de vânt și suspendate în atmosferă [6]. Acestea sunt suficient de mari pentru a putea fi văzute cu ochiul liber însă sunt de asemenea suficient de mici pentru a putea fi studiate cu microscopul electronic. Orice activitate care implică arderea materialelor sau a oricăror activități generatoare de praf sunt surse de particule materiale (PM). Îngrijorarea față de acestea este legată de dimensiune, de flotabilitate și de crearea a problemelor de sănătate. Activitatea intensivă și efectele negative sunt diferite și individuale asupra calității aerului și a sănătății umane datorită însușirilor proprii pe care le dețin [28].

1.2.1. PARTICULE MATERIALE DE TIPUL PM10

Particulele materiale sunt particule solide foarte variate ca dimensiuni de unde și aceasta clasificare după cum îi spune titlul. Acestea sunt particule ce au diametrul aerodinamic „ d_{ae} ” $\leq 10\mu\text{m}$ [29-31] și se abreviază PM10. Diametrul aerodinamic al unei particule reprezintă o mărime neconvențională ce i-a în considerare forma neregulată. Particulele solide de acest tip pot proveni din diverse surse de poluare iar cu ajutorul factorilor de mediu pot ajunge departe de sursa mamă care a eliminat-o în atmosferă. Astfel, în reprezentarea din figura 1.3 se poate observa o schemă a surselor de proveniență de tipul PM10 care se împarte în două categorii mari: surse naturale și surse antropice. La rândul lor aceste surse contribuie la formarea de PM10 din diverse materiale deosebit de importante. Sursele respective duc la formarea prafului stradal și rutier pe care populația urbană îl respiră zilnic așa cum am amintit și la subcapitolul cu praful rutier, stradal. Interpretând pragurile de poluare pentru PM10 se observă că media zilnică nu are voie să depășească limita de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ mai mult de 35 de ori până în 2005 și de șapte ori până la 1 ianuarie 2010 în Uniunea Europeană. US EPA conform datelor din tabel are valori mari ale mediei limită zilnice, numărul depășirilor admisibile nu trebuie să fie mai mult decât o dată pe an [42, 47].

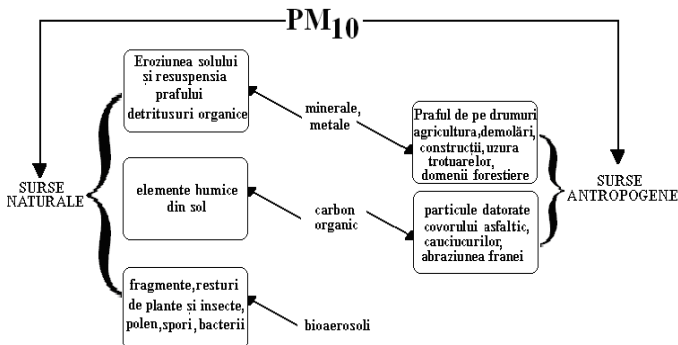


Figura 1.3. Schema reprezentativă a surselor primare de PM_{10} [32-35].

Totodată începând cu anul 2015 zilele admisibile depășirii este tot de 35 de ori conform cu cea din anul 2005. Aceste condiții trebuie să fie îndeplinite până la data de 1 ianuarie 2015. Cu toate că Uniunea Europeană a dezvoltat valori limită pentru pragul PM_{10} nu există reglementări cu privire la emisiile de praf provenite de pe drumuri [48].

1.2.2. PARTICULE MATERIALE DE TIPUL $PM_{2,5}$

$PM_{2,5}$ sunt particule fine care au diametrul aerodinamic „ d_{ae} ” $\leq 2,5 \mu m$ și se abreviază $PM_{2,5}$ [49, 50]. Aceste fracțiuni fine pot persista în atmosferă perioade lungi de timp datorită flotabilității. Datorită ușurinței cu care se pot deplasa sub acțiunea condițiilor meteorologice, acestea sunt transportate pe distanțe foarte mari (Km) de la sursa care a eliminat-o [51].

Fracțiunea fină are origini primare și secundare așa cum se poate observa în schema din figura 1.4. în care sunt specificate sursele care emit direct în atmosferă și care contribuie la deteriorarea calității aerului. Atât sursele primare cât și cele secundare sunt atât surse naturale cât și surse antropice.

Examinând schema, putem deduce că atât sursele naturale cât și sursele antropice sunt producătoare eficiente de particule solide spre exemplu: minerale, metale, materie organică, carbon, particule biologice, etc. Este benefic de știut sursa de proveniență a oricărui poluant deoarece odată cu acesta se poate determina compoziția chimică aproximativă.

Comparând pragurile de poluare ale PM_{10} și cele $PM_{2,5}$ se pot observa că valorile limită sunt considerabil mai mici. Totuși și valorile limită conform US EPA față de cele ale legislației Uniunii Europene sunt mai mici ceea ce ne duce la concluzia că sunt mai dotați din punct de vedere al tehnologiei și restricționați cu privire la emisiile produse. Reușita se

evidențiază prin menținerea pragurilor limită la același nivel, ani la rând, stabilit de US EPA. Comisia Europeană conform Directivei 2008/50/CE [58] propune două etape ale valorilor limită ce vor trebui îndeplinite până în 2015 respectiv 2020 [60].

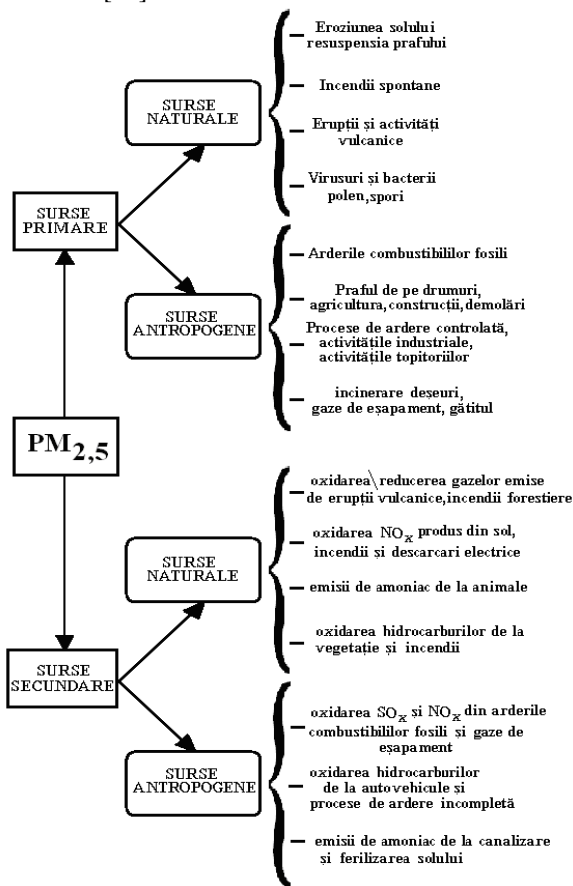


Figura 1. 4. Detalierea schematică a surselor primare și secundare de $PM_{2,5}$ [32-34,53].

1.2.3. PARTICULE MATERIALE DE TIPUL PM_1

Deși am dezbătut problematica suspensiilor atmosferice din categoria fracțiunilor grosiere (PM_{10}) și cea a fracțiunilor fine ($PM_{2,5}$) trebuie să amintim de prezența fracțiunilor submicronice (PM_1) [62,63].

Aceste particule includ un diametru aerodinamic „ d_{ae} ” $\leq 1 \mu\text{m}$ [64,65]. Studii de literatură au demonstrat că proveniența acestora se datorează emisiilor de ardere a biomasei, emisii ale gazelor de eșapament și emisii industriale unde particulele sunt antrenate în aer persistând perioadă îndelungată datorită flotabilității [62]. Astfel de emisii contribuie semnificativ cu cantități considerabile de particule materiale în care se regăsesc specii anorganice și compuși organici [66-68].

1.2.4. TRANSPORTUL PARTICULELOR MATERIALE ÎN SISTEMUL RESPIRATOR

Transportul particulelor în corpul omenesc indiferent de natura lor este foarte importantă de dezbătut. Așa cum am precizat și în discuțiile anterioare fiecare tip de particulă de dimensiuni variate și proprietăți fizico-chimice acționează diferit asupra organismului [77]. Particulele mai mari de $10 \mu\text{m}$ nu prezintă risc pentru sistemul uman deoarece acestea datorită accelerației gravitaționale nu rămân suspendate în aer. Ele persistă la sol și trec prin diverse faze de transformare alcătuind o nouă categorie de particule. Astfel particulele cu diametrul aerodinamic mai mic sau egal cu $10 \mu\text{m}$ sunt suficient de mici pentru a pătrunde în sistemul respirator. Acestea sunt inhalate prin cavitatea nazală și bucală (fose nazale – nări și gură) care opresc trecerea prafului și a impurităților prin reținerea lor pe firisoarele de păr sau mucus. Finețea particulelor cu diametrul aerodinamic mai mic sau egal cu $2,5 \mu\text{m}$ este catalogată ca fiind periculoasă și toxică pentru sistemul respirator. Acestea reușesc să pătrundă în regiunea alveolară a plămânilor apărați de zona toracică. Totuși odată ajunși în această parte a organismului nu se opresc aici. Frațiunile ultrafine cu diametrul aerodinamic mai mic de $1 \mu\text{m}$ intră în circuitul sanguin cu ajutorul căruia se deplasează în tot corpul afectând și celelalte organe interne.

1.2.5. METODE DE REDUCERE A POLUARII CU PARTICULE MATERIALE

Aerul atmosferic conține cantități de praf, fum și gaze provenite din activitățile socio-industriale, zonele urbane fiind cele mai afectate. Acestea abundă în construcții din diferite materiale și circulație rutieră. Ca și metode de diminuare aplicative a poluării cu astfel de impurități sunt următoarele variante: Cele mai comune tehnici utilizate în prezent pentru menținerea zonelor curate sunt îmbunătățirea curățeniei în funcție de sezon prin măturarea carosabilului și stocarea materialului colectat în urma acestei activități în depozite special amenajate. Siteurile de construcții și demolări sunt producătoare intensive de particule; însă o soluționare a reducerii poluării constă în udarea permanentă înainte de începerea lucrărilor, în

timpul și după terminarea programului de activitate. Udarea prafului reține particulele la sol datorită greutateii. O metodă practică în zilele noastre este asfaltarea și pavarea drumurilor pământoase capabile de eliberare a particulelor. Astfel se reduce considerabil contribuția cu particule solide.

Autorizații și măsuri de utilizare a terenurilor precum și introducerea de norme, directive de curățenie, praguri de poluare limită și protocoale de raportare au menirea de a proteja mediul de poluarea excesivă. Normele severe și directivele sunt părți ale legislației de mediu care trebuie respectate. Nerespectarea atrage după sine amenzi, despăgubiri și închisoare. Rolul pe care îl joacă este de a menține regiunile cât mai curate. Acestea au luat naștere în urma cercetărilor făcute asupra acestor poluanți pulverulenți care provoacă în timp efecte distructive atât asupra mediului ambiant cât și a sănătății atât pe plan local cât și pe plan mondial. În urma acestor analize se formează protocoalele de raportare ce oferă informații și asigură buna înțelegere a publicului a dispozițiilor concepute. Trebuie consemnat faptul că legislația de mediu este într-o continuă perfecționare. Revizuirea mărimii și a tipului de material antiderapant Asigurarea de activități ce încorporează tehnologii economice care reduc nivelele de PM.

1.3. METODE DE ANALIZĂ A PARTICULELOR MATERIALE

Investigarea particulelor materiale complexe provenite din mediu înconjurător este deosebit de importantă. Caracterizarea morfologică și structurală precum și evidențierea unor aranjamente bine organizate și ordonate ale acestora conduce la înțelegerea interacțiunii.

Microscopia de forță atomică (Atomic Force Microscopy – AFM) alături de SEM este cea mai folosită tehnică pentru investigarea cu o rezoluție foarte bună a suprafețelor. Este o metodă avansată de vizualizare a filmelor subțiri și a nanostructurilor putând atinge rezoluția atomică. Cu ajutorul AFM-ului se obțin măsurători directe cu privire la rugozitate pe diferite materiale de interes în toate mediile (lichid, aer, vid) și imagini 3D ale suprafețelor (izolatoare sau conductoare) cu o rezoluție laterală nanometrică și de subangstrom pe verticală. Scanning Probe Microscopy (SPM) este o familie de tehnici de măsură ce implică scanarea unei suprafețe cu un vârf foarte ascuțit și monitorizarea interacției vârf-suprafața pentru a crea o imagine de înaltă rezoluție a materialului studiat. AFM-ul a devenit cea mai folosită tehnică a SPM-ului, ea servind doar pentru analiza topografică a suprafețelor. Printre caracteristicile importante ale acestei tehnici este și determinarea înălțimii și furnizarea unor game largi de dimensiuni ale

particulelor fiind foarte eficiente în vizualizarea împachetărilor diferitelor nanostructuri pulverulente cum este cazul prafului stradal.

Difracția de raze X (XRD) a fost descoperită în anii 1895 și a furnizat informații detaliate cu privire la structura cristalină la nivel atomic. Este o tehnică importantă de identificare și caracterizare a compușilor cristalini. Datorită acestei metode moderne de analiză se poate determina mărimea și forma pentru orice fel de compus. Apariția maximelor de difracție specifice pentru materialul studiat este dată de legea lui Bragg. Identificarea fazelor cristaline în urma obținerii spectrului de difracție de raze X se face cu ajutorul bazelor de date standardizate specifice fie computerizat prin softul MATCH fie datorită fișelor ASTM.

Microscopia mineralogică este o metodă de analiză ce evidențiază aspectul morfologic al materialului studiat și aduce informații suplimentare difracției cu raze X.

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) Prin această tehnică se evidențiază claritatea morfologiei particulelor de praf stradal. Cuplarea metodei cu **analiza elementală de raze X adică (SEM-EDX)** prezintă rezultate experimentale de interes prin realizarea unor spectre de distribuție a elementelor din probă.

Microscopia electronică de transmisie (TEM) necesară de altfel pentru evidențierea distribuției nanoparticulelor. Această metodă confirmă rezultatele obținute prin tehnica AFM.

Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) Această metodă de analiză evidențiază legături Si-O corespunzătoare particulelor cuarțoase și bineînțeles legăturile Si-O-Al corespunzătoare mineralelor argiloase din probele de praf stradal. Această metodă confirmă rezultatele obținute prin difracție cu raze X.

Toate aceste analize necesare investigării fizico-chimice a probelor de praf stradal și a suspensiilor din aer fac obiectul tezei de doctorat. Rezultatele obținute prin aceste tehnici sunt descrise în capitolele ce urmează.

2. INVESTIGAREA SURSELOR MAJORE DE PARTICULE MATERIALE

2.1 Soluri argiloase

Solul argilos este un pământ foarte fin de granulații foarte mici ce pune în libertate particule materiale capabile să impurifice atmosfera. După cum îi spune denumirea, acesta este format din argile, o categorie de filossilicați cu structura de tip lamelar-foioasă. În Cluj-Napoca cel mai

adesea întâlnite sunt Caolinitul și Muscovitul găsite în zonele de deal cum ar fi: Cetățuia și Tăietura Turcului.

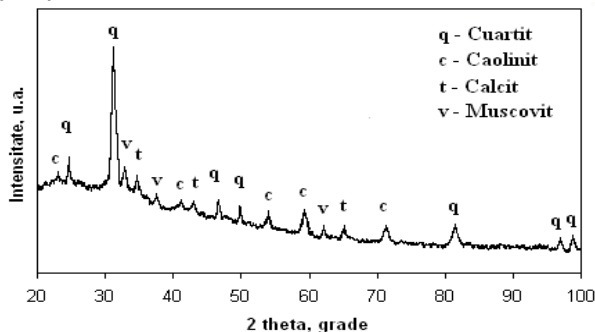


Figura 2.1. Difractograma pentru proba de pământ argilos.

O astfel de probă a fost investigată cu ajutorul difracției de raze X pentru a releva compoziția și cristalinitatea probei. Aceasta este evidențiată în figura 2.1. În spectrul de difracție rezultat, se observă maxime mici ca intensitate și totodată puțin lățite (muscovit și caolinit) efect care se datorează structurii foarte fine. Cel mai intens dintre maxime este cuarțul un component majoritar în structurile pulverulente stradale și pămâtoase. Faptul se datorește dispersiei granulelor cuarțoase în majoritatea solurilor din Podișul Transilvaniei.

2.2 Nisipuri

Nisipurile reprezintă o variată gamă de dimensiuni ale particulelor ce provin din dezagregarea rocilor. Printre cele mai cunoscute se numără nisipurile pe bază de SiO₂. Acest aspect menționat favorizează pe de altă parte pătrunderea apei, aerului și rădăcinilor plantelor în sol. Apariția unor astfel de materiale se datorează depunerilor aluviale sau a eroziunii solului.

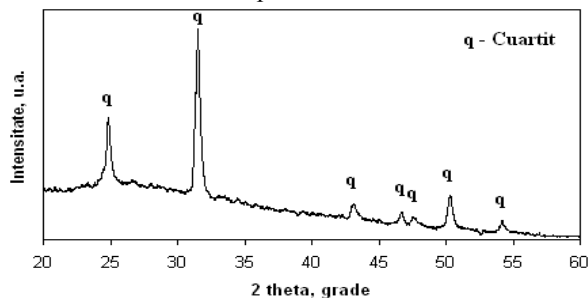


Figura 2.3. Difractograma pentru proba de nisip cuarțos.

O altă categorie a nisipurilor o reprezintă nisipurile argiloase în care pe lângă SiO_2 apar și argilele. Așa cum am specificat și la solul argilos, nisipul argilos prezintă aceeași compoziție fizică doar cu mici modificări. Intensitatea maximelor atât pentru cuarț cât și pentru mineralele argiloase este mult mai evidențiată decât la solul argilos fapt dovedit în figura 2.5.

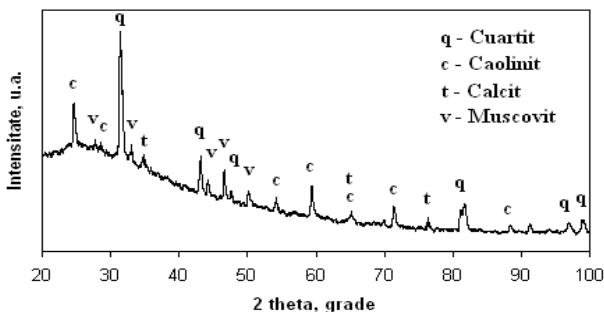


Figura 2.5. Diffractograma pentru proba de nisip argilos.

2.3 Eroziunea marmurei sub acțiunea ploilor acide

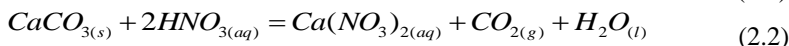
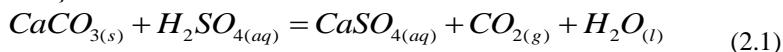
Marmura este o rocă metamorfică [106] utilizată la scară largă în construcții ca și piatră ornamentală. Încă din vremurile istorice se folosea marmura în structurile monumentale, un exemplu foarte bun fiind orașele din Turcia și Grecia (Efes, Pergamon etc) [107]. În prezent, există o creștere masivă a exploatării carierelor de marmură datorită avansului tehnologiei procesării precum și a economiei prospere în sistemul construcției de clădiri și de monumente (care incumbă elemente de estetică deosebite). Din punct de vedere al compoziției chimice marmura este formată din CaCO_3 cristalizat în sistemul trigonal, mineral denumit calcit. Acesta s-a format în urma transformării la presiune ridicată a calcarului și/sau dolomitei în decursul proceselor geologice de sedimentare [108, 109]. Trebuie menționat faptul că în urma creșterii exploatărilor de marmură se produc cantități uriașe de praf, care pe de o parte se folosește tot în mediul construcțiilor dar pe altă parte se poate produce poluare cu particule fine. Aceste particule fine se răspândesc în atmosferă, reacționează cu compușii chimici din aer și chiar se înglobează în pulberile sedimentabile și praful stradal.

În cazul acestui studiu de doctorat am utilizat doar marmura albă calcitică. Așa cum am amintit la ploile acide, monumente de artă realizate din marmură se degradează în urma acestui factor antropoc precum și a altor factori de mediu cum ar fi: vânt și praf. Intensitatea acestor fenomene de degradare depinde în foarte mare măsură de proprietățile de formă, puritate

și compactare ale calcitului [110, 111]. Conform literaturii de specialitate, s-a dezbătut efectul distructiv al ploilor acide asupra pietrelor naturale printre care și marmura. S-a demonstrat că după câteva zile de expunere la ploi acide cu pH cuprins între 4-6 a dus la pierderi masice și deteriorare intragranulară astfel încât marmura nu mai poate fi utilizată datorită formării unei suprafețe inestetice [112], reabilitarea suprafeței fiind destul de costisitoare având în vedere aplicarea unor procedee de șlefuire-lustruire. Dacă vorbim de piese de artă cu detalii fine de suprafață, acestea pot fi compromise iremediabil.

Scopul acestui capitol de teză constă în cercetarea și caracterizarea inițierii nano-structurale a eroziunii marmurei sub acțiunea ploilor acide la pH diferit. Carbonatul de calciu aflat în compoziția marmurei reacționează cu acizii tari din ploile acide, formați în straturile superioare ale atmosferei. În urma reacției se formează sulfatul de calciu și azotatul de calciu așa cum se poate observa în reacțiile de mai jos.

Reacțiile sunt:



Având în vedere aceste aspecte, această ipoteză a fost verificată experimental prin eroziunea unei felii de marmură ce a fost imersată în soluție de ploaie acidă la un pH 4. Rezultatele obținute confirmă mecanismul de reacție. Prin urmare ținând cont de aceste aspecte s-a configurat experimentul obținându-se următoarele rezultate.

Lamela de marmură lustruită oglindă a fost supusă analizei de difracție de raze X. Difractograma rezultată este prezentată în figura 2.8a, în care se observă maxime bine definite, cu aspect zvelt, care corespund carbonatului de calciu cristalizat sub formă de calcit. Nu au fost găsite impurități precum silicați sau alte elemente însoțitoare. Faptul demonstrează calitatea foarte ridicată a tipului de marmură utilizat în cadrul acestui experiment.

Figura 2.8b prezintă produsul de reacție rezultat în urma menținerii marmurei în soluția de ploaie acidă preparată de noi în laborator. Acesta apare ca un precipitat pulverulent care a fost colectat prin aducerea la sec a soluției formate. Difractograma rezultată, figura 2.8b, evidențiază maxime reprezentative pentru sulfatul de calciu și azotatul de calciu fără alte elemente, așa cum apare descris în mecanismul de reacție descris anterior. Influența pH-ului este de asemenea foarte importantă deoarece stabilește dinamica eroziunii între diferite intervale de aciditate. Variația pierderii masice în raport cu valoarea pH-ului la care au fost expuse probele este prezentată în figura 2.10.

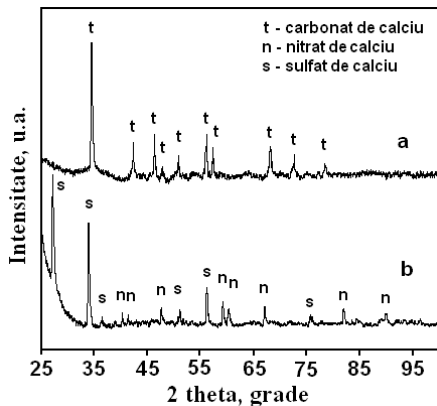


Figura 2. 8. Difractograma probelor de: a) marmură și b) produsul de reacție rezultat în urma expunerii la ploaie acidă.

Rezultatul vizibil al pierderii în masă din Figura 2.10 este evidențiat de alura curbei de variație. Pierdere masică scade puternic odată cu creșterea pH-ului. Faptul arată că soluțiile concentrate cauzează o pierdere masică mare iar soluțiile mai diluate provoacă o pierdere mai mică. Extrapolarea curbei, linia punctată, indică valoarea critică a pH-ului care este egal cu 4. La această valoare întâlnim o pierdere masică moderată dar totuși consistentă, care are un efect direct și distructiv asupra probei. Această valoare corespunde cu datele menționate în literatura de specialitate [117]. Prin urmare este necesară analizarea efectului de degradarea probei de marmură în timp la acest pH al ploii acide.

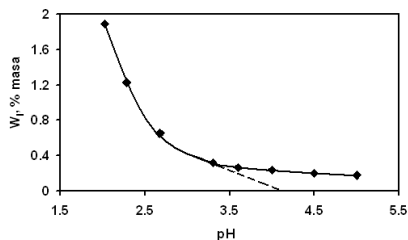


Figura 2.10. Variația pierderii masice în funcție de pH.

Influența timpului la soluția de ploaie acidă a fost investigată la diferite perioade de expunere (0; 1; 2; 6; 12; 24 de zile) la un pH 4 ceea ce se poate observa în figura 2.11. O pierdere ușoară în greutate începe să se evidențieze după 2 zile de expunere și crește semnificativ după 6 zile. Această pantă crescătoare arată că procesul de eroziune debutează instantaneu și are loc în mod intens cauzând pierderi masice din ce în ce mai

mari. După 6 zile de expunere valorile pierderii masice sunt destul de mari dar panta variației de creștere este mai mică ceea ce indică stabilizarea procesului de eroziune la o rată relativ constantă cu pierderi masice semnificative. Ținând cont de faptul că variația pierderii masice raportată la timpul de expunere evidențiază mai slab dinamica procesului, efectul eroziunii marmurei poate fi mai bine observat în figura 2.12 unde este descrisă cu ajutorul vitezei de eroziune (V) în loc de pierderea în greutate.

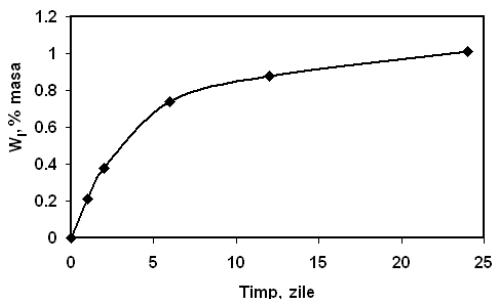


Figura 2.11. Variația pierderii masice a probei de marmură expusă la soluția de ploaie acidă cu pH 4 în funcție de timp.

Cantitatea de material erodat raportat la timpul total al procesului de expunere descrie viteza de eroziune conform relației (2.4):

$$V = \frac{W_t}{t} \quad (2.4)$$

Procesul de eroziune are o viteză mare pentru primele 2 zile de expunere însă scade semnificativ după 6 zile la 24 de zile. Situația este similară cu cea a pierderii în greutate în care apar cele două etape de eroziune. Pierderea în greutate care prezintă o variație aproape constantă pentru timpii mai lungi de expunere ar putea dezvălui un posibil proces de pasivare.

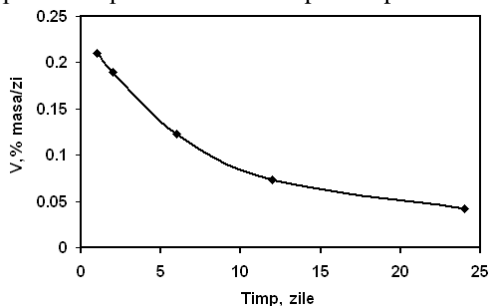


Figura 2.12. Variația vitezei de eroziune a marmurei în funcție de timpul de expunere.

Astfel, această situație pledează pentru existența a două faze de eroziune. **Prima etapă** constă în inițierea coroziunii, propriu-zis un stadiu cuprins între 0 – 6 zile de expunere la mediul acid. **A doua etapă** constă în propagarea eroziunii în adâncimea probei de marmură care conduce la formarea de adâncituri în masa cristalitelor calcitice, fapt corelat cu o pierdere masică însemnată. Sub aspectul calității suprafeței aceasta poate fi deteriorată irecuperabil.

Dovezi clare ale etapelor de eroziune menționate mai sus au putut fi obținute cu ajutorul metodelor de micro-analiză a suprafețelor și anume Microscopia de Forță Atomică (AFM). Prin această metoda nouă de investigare s-a reușit vizualizarea suprafețelor probelor de marmură atât în stadiul inițial, Figura 2.13 cât și după expunere la ploaia acidă. Parametrul principal care a fost urmărit este rugozitatea suprafeței deoarece aceasta ne oferă informații complete privind gradul de afectare în urma tratamentului.

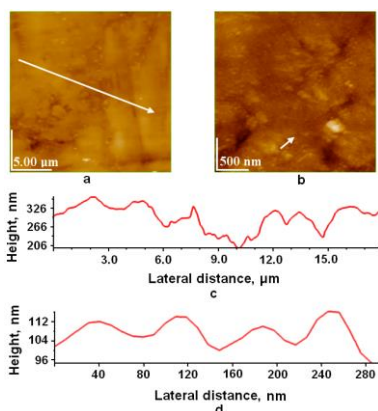


Figura 2.13. Imaginile AFM pentru proba de marmură lustruită oglindă: a) imaginea topografică la aria de scanare $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, b) imaginea topografică la aria de scanare de $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$, c) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a), d) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (b). RMS arie $42\ \text{nm} \pm 2\ \text{nm}$.

În cele din urmă la 24 de zile de expunere la soluția de ploaie acidă se observă o suprafață de marmură complet distrusă, figura 2.18. Rugozitatea crește la 292 nm, figura 2.18a. Înălțimea suprafeței scanate are peste 3000 nm ($3\ \mu\text{m}$) ceea ce înseamnă că suprafața nanostructurată s-a transformat într-o suprafață microstructurală cu detalii fine dar erodate.

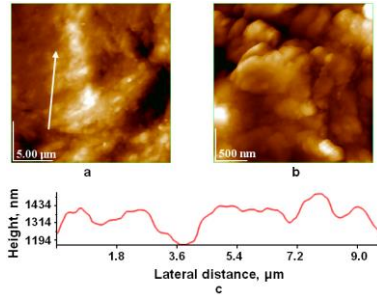


Figura 2.18. Imaginile AFM pentru proba de marmură expusă timp de 24 zile la soluția de ploaie acidă: a) imaginea topografică la aria de scanare $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, b) imaginea topografică la aria de scanare de $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$, c) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a). RMS arie $292\ \text{nm} \pm 5\ \text{nm}$.

Situația de față este similară cu o abraziune mecanică. Secțiunea transversală arată clusterii ca fiind mai mari, având în jur de $2\ \mu\text{m}$ diametru mediu cu aspect deteriorat. Detaliul nano-structurat, figura 2.18b prezintă eroziune de adâncime în cristalitele de calcit și o eroziune sporită a limitelor cristalitelor calcitice.

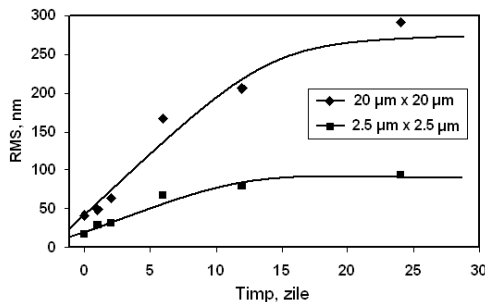


Figura 2.19. Rugozitatea suprafeței la ariile de scanare de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ și $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ în funcție de timpul de expunere.

Remarci concluzive:

Investigațiile efectuate demonstrează că probele de marmură calcitică sunt puternic afectate de soluția de ploaie acidă la un pH 4 care conduce la două etape de eroziune. Prima etapă afectează structura interioară a granulației calcitice care conduce la promovarea nano eroziunii în timpul celei de a doua etape. Trecerea la etapa a doua este o propagare a nano eroziunii la marginile cristalitelor calcitice cu un caracter pronunțat după 6 zile de

expunere. Acest stadiu conduce la o deteriorare gravă a suprafețelor artefactelor de marmură și distrugerea iremediabilă a calității lucrării de artă.

2.4 Formarea PM din crustele de eroziune a marmurei și a calcarelor

În sub-capitolul anterior am văzut mecanismul prin care marmura și obiectele de artă pot fi distruse datorită căderilor acide. Acum privim problema din alt punct de vedere și anume cel al formării de particule materiale apte de a fi încorporate în masa prafului stradal și respectiv pasibile de a fi antrenate în atmosferă.

Pentru a ilustra formarea de particule materiale cu risc potențial privind mediul înconjurător am investigat produsul de reacție în stare solidă (pulbere) prin microscopie optică mineralogică de înaltă rezoluție.

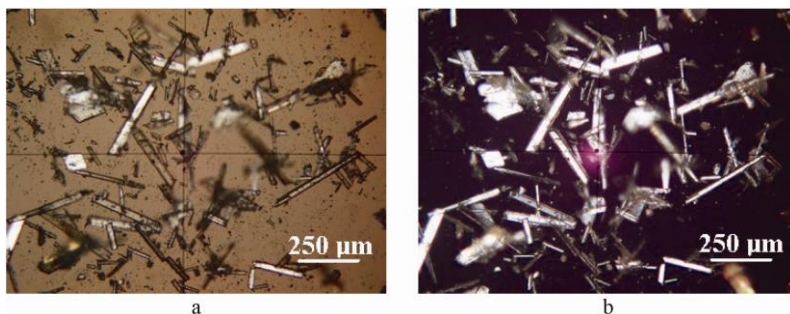


Figura 2.20. Microfotografiile optice pentru proba de produs de coroziune a calcitului: a) în lumină transmisă și b) în lumină polarizată cu nicolii încrucișați.

Astfel, în figura 2.20a putem observa morfologia acestei pulberi: avem o mixtură de cristale prismatice de gipsit (sulfat de calciu) și de azotat de calciu. Sulfatul de calciu, gipsul, prezintă cristale prismatice aciculare de culoare albă având circa 200 μm lungime și 20 μm lățime iar azotatul de calciu cristale cu formă poliedrică mai închise la culoare cu diametru mediu de 50 μm. În figura 2.20b aceste particule materiale apar colorate în nuanță luminoasă – strălucitoare arătând gradul ridicat de cristalinitate al acestora. Calcarele prezintă mase calcitice cu puritate mai scăzută decât cea a marmurei datorită amestecării cu incluziuni minerale din categoria cuarțului și/sau a argilelor. Mecanismul de erodare fiind același ca și în cazul marmurei dar se mărește pierderea masică prin dizlocarea particulelor de

incluziuni minerale conținute. Bineînțeles, acestea adăugându-se la praful stradal.

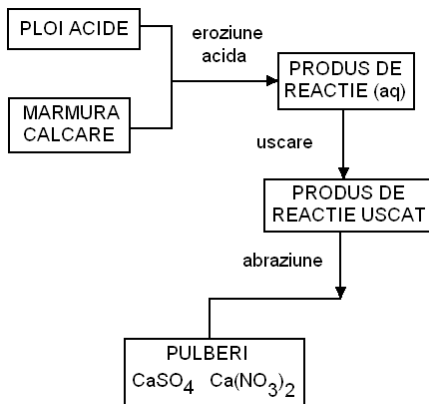


Figura 2.21. Schema de producere și înglobare în praful stradal al particulelor materiale provenite din erodarea acidă a marmurei și a calcarelor.

Figura 2.21 sumarizează mecanismul de formare al particulelor materiale datorate eroziunii acide a calcitelor (marmură și calcare). Observăm că produsul de reacție în soluție apoasă umectează fațadele statuiilor și pereților în cauză formând un film de depunere. Prin uscare acesta formează o crustă minerală sensibilă și friabilă. Particulele materiale antrenate de curenții de aer (în special cele cuarțoase) exercită o abraziune asupra acestui strat friabil determinând dezagregarea lui în particule materiale cum sunt cele observate în figura 2.20.

3. ORGANIZAREA MICRO ȘI NANO PARTICULELOR DIN PRAFUL STRADAL

Așa cum rezultă din investigațiile efectuate pe diversele surse de praf, particulele materiale foarte fine (PM) prezente în praful stradal sunt foarte periculoase pentru sănătate datorită riscului crescut pentru îmbolnavire cu silicoză.. Cei mai afectați sunt pietonii și cei care lucrează în zona proximală a străzilor. Gradul de periculozitate este considerabil crescut în condițiile traficului rutier urban actual datorită antrenării lor în atmosferă rezultând o suprapunere de efecte cu noxele din gazele de ardere. O analiză complexă a prafului stradal poate indica aportul calitativ al diferitelor surse de praf precum și modalități de contracarare a formării acestuia.

3.1 Praf din Piața Gării

Identificarea mineralelor a fost efectuată prin difracție de raze X. Spectrul rezultat este prezentat în figura 3.1. Maximele de difracție sunt bine formate dovedind starea cristalină a probelor.

Spectrele XRD din figura 3.1 sunt similare, doar unele diferențe ale intensității maximelor sunt observate. Rezultatele acestor probe investigate (SD1, SD2 și ASD) au aceeași compoziție mineralogică. Cuarțul este mineralul dominant din proba SD1 urmată de mineralele argiloase (de exemplu: muscovitul și caolinitul). De asemenea au fost găsite cantități reduse de calcit și lepidocrocit.

De obicei, există două surse majore de praf stradal, naturală din degradarea zonelor adiacente, și antropogenă rezultată din dezagregarea mediului construit [127, 128]. Ambele surse contribuie la generarea prafului stradal în diferite raporturi, în funcție de activitățile desfășurate în zona de interes. În cazul nostru, Piața Gării este un punct de mare trafic cu număr mare de mașini, autobuse și trenuri. Astfel de activități erodează mediul adiacent cum ar fi trotuarele și spațiile verzi generând cantități semnificative de particule de la sol (de exemplu: cuarț, argile, calcit).

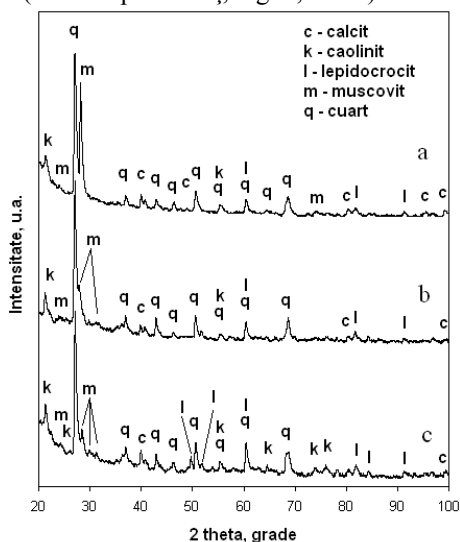


Figura 3.1. Spectrele de difracție de raze X pentru probele de praf stradal: a) SD1, b) SD2, și c) ASD.

De la începutul perioadei probelor am observat lucrări de infrastructură la unele conducte subterane. Vechile conducte au fost

înlocuite cu altele noi și acoperite de un strat gros de mixtură de argile pentru o bună izolare și apoi umplut cu pământ și asfaltat. Particulele argiloase rezultate din aceste activități aparțin de sursele antropogene. Acest aport suplimentar este însumat cu argilele provenite din surse naturale. Acest fapt este dovedit prin maxime de difracție foarte intense de muscovit observate în figura 3.1a.

Cuarțul și calcitul sunt componente naturale adesea găsite în pământ. Lepidocrocitul este un oxihidroxid de fier care aparține sursei antropice [147]. Aportul ridicat al particulelor de rugină este de obicei în solurile afectate de industria metalurgică cum sunt raportate în literatura de specialitate [148]. Este scăzut în solurile obișnuite. Cantitatea mică găsită în ASD este cauzată de traficul intens din zonă. Sursa de lepidocrocit din ASD este rugină provenită de la caroseria mașinilor și structurile metalice (de exemplu: șine, porți metalice și pereți).

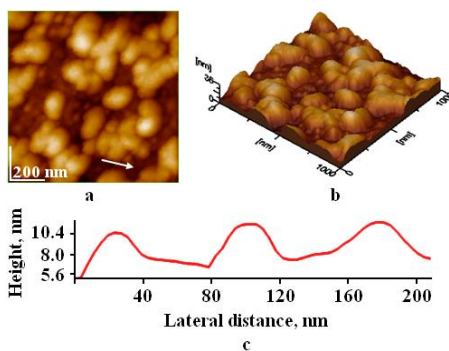


Figura 3.8. Imaginile AFM pentru particulele mici din PTL formate pe suprafața sticlei: a) imagine topografică, b) reprezentare 3D a imaginii topografice, c) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea (a). Aria de scanare $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

O privire mai atentă a stratului de nano-particule din praful stradal ne face să credem că nu este finalul căutării de particule mici. La arie mică de scanare (de exemplu: $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) se observă că stratul de particule menționat este înconjurat de nano-particule mici. Acestea sunt observate în imaginea topografică AFM prezentată în figura 3.8 și mai bine evidențiate în imaginea tridimensională, figura 3.8b. Detaliul de profil efectuat de-a lungul acestor particule fine, figura 3.8c, ne permite să calculăm diametru mediu al acestora. Valorile rezultate sunt prezentate în tabelul 3. Acestea sunt dovezi tangibile a nano-particulelor găsite în proba reprezentativă de praf stradal (ASD).

Praful stradal găsit în Piața Gării din Cluj-Napoca în toamna anului 2010 conține particule provenite din surse naturale și surse antropice. Mineralele identificate sunt: cuarț, muscovit, calcit, caolinit și lepidocrocit. Aceasta este o compoziție normală pentru praful stradal colectat de pe străzile urbane care derivă din sursele mai sus menționate. Cantitatea de minerale din proba ASD variază în funcție de activitățile umane desfășurate în zonă la perioada de colectare. Analiza distribuției particulelor arată ca 0,83% din valoarea totală a prafului stradal este capabil să formeze o dispersie de particule sedimentare din aer (ASP). Particule ultra-fine găsite din proba ASP au fost evidențiate prin dispersie apoasă adsorbite pe suport solid (sticlă). Filmul subțire rezultat este format din particule de cuarț cu diametre în jurul valorii de 95 nm înconjurate de particule de argilă cu diametrul mediu situat în jurul valorii de 45 nm. Acest comportament al prafului stradal dovedește a fi tipic pentru sezonul de toamnă. Este punctul de plecare pentru un studiu dezvoltat pentru o perioadă de 6 luni, începând cu luna octombrie 2015.

3.2 Praf stradal din strada Barițiu

În perioada de prelevare a probelor: 28 octombrie 2010 și 25 noiembrie 2010 vremea era încă destul de bună pentru a asigura parțial zone de vegetație verde la nivelul solului, în special smocuri de iarbă și unele plante erbacee. Faptul asigură în oarecare măsură o limitare a degradării solurilor aferente spațiului verde. Protocolul de prelevare și procesare a probelor este același și în cazul prafului stradal din Piața Gării. Rezumând aceste aspecte: probe de praf din mai multe puncte de pe Strada Barițiu au fost colectate săptămânal. Proba medie reprezentativă de praf a fost obținută prin amestecarea de cantități egale de praf din fiecare probă colectată săptămânal.

Prezența particulelor ultrafine de praf în filmul depus este evidentă, dar pentru a le evidenția corect și la rezoluție mare a fost necesară dispersarea acestora în apă ultrapură și asamblarea acestora într-un film foarte subțire prin adsorbție pe suport solid de sticlă. Astfel s-a reușit vizualizarea acestora la o arie de scanare de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. Imaginile AFM rezultate în felul acesta sunt prezentate în figura 3.16.

Topografia suprafeței probei evidențiază un film de depunere uniform care prezintă două serii de particule: prima din acestea prezintă o înălțime mai mare situată în jurul valorii de 22 nm. Forma acestor particule este echiaxială specifică cuarțului, diametrul mediu al acestor particule fiind de circa 90 nm. Cea de a doua serie este formată din particule mult mai fine cu aspect similar celor argiloase care înconjură strâns particulele cuarțoase.

Înălțimea celei de a doua serii se situează undeva în jurul valorii de 10 nm. Imaginea de fază subliniază cu claritate ridicată limita de demarcație dintre aceste particule, figura 3.16b. Imaginea de amplitudine, figura 3.16c, evidențiază palid prezența particulelor.

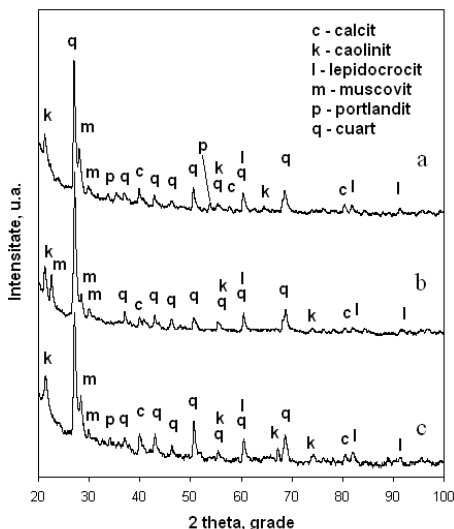


Figura 3.12. Difractogramele pentru probele reprezentative de praf din Strada Barițiu: a) probă din prima săptămână de prelevare, b) probă din a treia săptămână de prelevare, și c) proba medie reprezentativă.

În imaginea tridimensională, figura 3.16d, observăm mai clar stratul mai înalt care conține particule cuarțoase și stratul mai jos de particule argiloase care îl înconjoară. Fiind vorba de particulele foarte fine am dus un profil prin filmul de particule mai fine rezultând un diametru de circa 40 nm. Prin urmare putem spune că praful din strada Barițiu conține o cantitate însemnată de nanoparticule legate în structura acestuia.

Având în vedere afinitatea nanoparticulelor de a se aglomera în jurul particulelor mai mari, nu putem spune că în strada Barițiu avem nanoparticule în stare de libertate. Dar acestea sunt prezente în masa de praf, iar în anumite condiții atmosferice acestea pot fi ușor antrenate până în straturile superioare ale atmosferei.

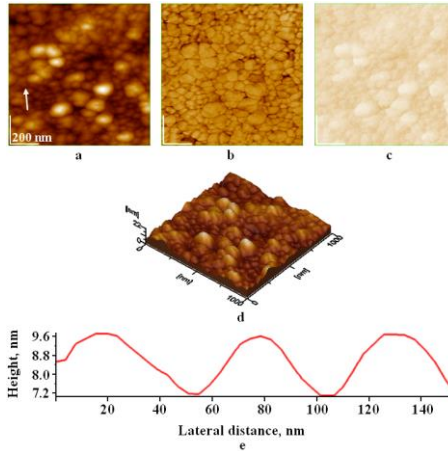


Figura 3.16. Imaginile AFM pentru proba de medie reprezentativă de praf din Strada Barițiu, adsorbție pe sticlă: a) imaginea topografică, b) imaginea de fază, c) imaginea de amplitudine, d) imaginea tridimensională a figurii (a), și e) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a).
Aria scanată: 1 μm x 1 μm .

3.3 Praf stradal din strada Tăbăcarilor

Strada Tăbăcarilor reprezintă un areal mixt combinat între zonă rezidențială și zonă industrială deoarece pe această stradă întâlnim cu precădere case sau blocuri joase (cu două etaje) ale muncitorilor din zona industrială. În spațiul adiacent străzii întâlnim facilități industriale cum ar fi SC. Unirea S.A., SC. Carbochim S.A., Clujana S.A., SC. Jolidon SRL., dar și unități medicale complexe cum ar fi Spitalul Clinic „Clujana” cu specific de deservire a muncitorilor arondați acolo și nu numai. Doar ca mențiune, numele străzii provine de la faptul că fosta tăbăcărie a fabricii Clujana S.A este un imobil situat pe această stradă.

Prin urmare am supus difracției cu raze X mai multe probe de praf din strada Tăbăcarilor: praf din prima săptămână de colectare, praf din cea de a treia săptămână de colectare și proba medie reprezentativă pentru toată perioada de colectare (preparată ca și în cazul prafului din Piața Gării și Strada Barițiu). Difractograme rezultate sunt prezentate în figura 3.20. Aspectul general al acestora prezintă maxime foarte bine dezvoltate cu alură zveltă ceea ce atestă caracterul cristalin pronunțat al probelor investigate.

Cele trei difractograme prezintă aceleași caracteristici minerale cu mențiunea că intensitatea relativă a unor maxime variază foarte puțin de la o

probă la alta fără să evidențieze modificări în compoziția mineralogică a probei. Prin urmare, proba medie reprezentativă de praf este foarte similară cu cele colectate săptămânal, fapt care indică o constanță deosebită a compoziției prafului din această stradă. Cuarțul a fost identificat ca și mineral dominant urmat de ansamblul de minerale argiloase caolinīt și muscovit, urmate de calcit. În cantități mai reduse au fost identificate goethitul și portlanditul.

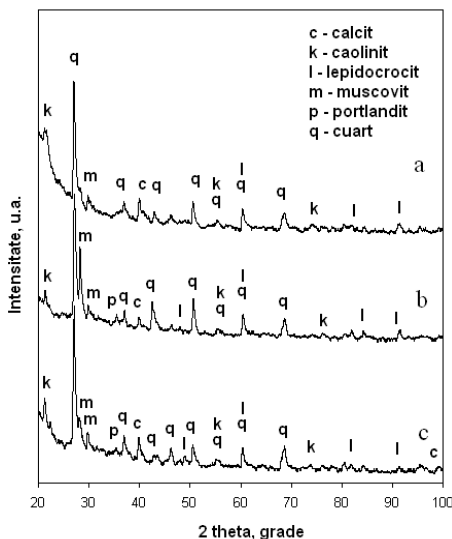


Figura 3.20. Difractogramele pentru probele reprezentative de praf din Strada Tăbăcarilor: a) probă din prima săptămână de prelevare, b) probă din a treia săptămână de prelevare, și c) proba medie reprezentativă.

Figura 3.23 prezintă imaginile AFM rezultate pentru această probă. În cazul de față s-a realizat o adsorbție multistrat, în fundalul imaginii topografice, figura 3.23a, se observă un strat uniform de particule fine foarte compact peste care s-a depus un nivel rarefiat de particule care asigură o observare mai bună a modului de așezare, situația fiind foarte asemănătoare cu rezultatul microscopiei TEM.

Topografia suprafeței arată unele particule mai mari cu adiametre în jurul valorii de 90 nm corespunzând fracțiilor fine de cuarț intercalate într-o rețea complexă de „fîre” date de înșiruirea particulelor de tip argilos. Diametrul mediu al acestora este situat între 40-60 nm așa cum se poate observa în profilul din figura 3.23e.

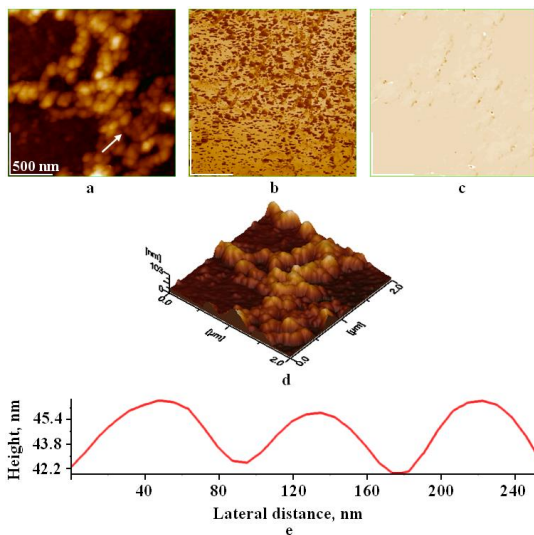


Figura 3.23. Imaginile AFM pentru proba de medie reprezentativă de praf din Strada Tăbăcarilor, adsorbție pe sticlă: a) imaginea topografică, b) imaginea de fază, c) imaginea de amplitudine, d) imaginea tridimensională a figurii (a), și e) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a). Aria scanată: $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

Particulele fine din stratul inferior cât și cele din stratul superior apar foarte bine conturate în imaginea de fază, figura 3.23b, evidențiind care din acesta prezintă un grad ridicat de independență cu toate că tendința de coalescență este mare. Imaginea de amplitudine arată că scanarea a decurs fără probleme și probează coeziunea bună a filmului de depunere. Reprezentarea tridimensională din figura 3.23d evidențiază mai bine stratul superior care ajunge la o înălțime maximă de 103 nm.

3.4 Praf din strada Dâmboviței

Strada Dâmboviței este situată în Cartierul Mărăști din Municipiul Cluj–Napoca. Amplasamentul acesteia face conexiunea laterală din zona rezidențială cu blocuri (foste muncitorești) și zona industrială. Poziția acesteia este paralelă cu principala cale de acces dinspre Est în Cluj–Napoca, adică Strada Aurel Vlaicu. Extremitatea estică a străzii Dâmboviței ajunge lângă podul suspendat peste calea ferată și are deschidere către facilitățile industriale ale SC. Sanex S.A. fostul combinat de utilaj greu CUG care s-a divizat în mai multe societăți cu profil de prelucrări

metalurgice cum ar fi SC. Fortpress S.A., SC. Fortur S.A., și SC. Tehnomag S.A. Prezența acestor platforme industriale chiar dacă unele activități metalurgice au fost închise sunt pasibile ca să emită în atmosferă particule materiale variate de la silicați, compuși feroși, ferosilicați etc.

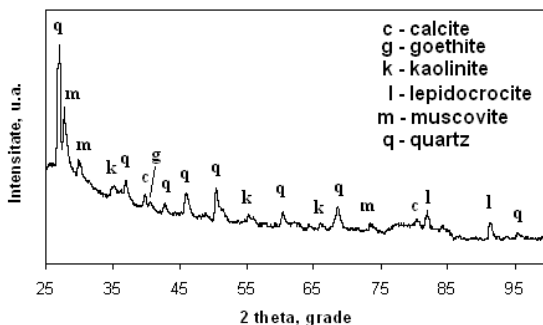


Figura 3.26. Difractograma probei medii reprezentativ de praf din strada Dâmboviței.

Difractograma rezultată, figura 3.26, prezintă maxime foarte bine dezvoltate cu alură zveltă, fapt care probează gradul ridicat de cristalinitate a probei. Ținând cont de intensitățile relative ale maximelor rezultate pentru fiecare mineral în parte rezultă că cuarțul este mineralul dominant urmat de componente argiloase cum ar fi muscovitul și caolinitul, iar apoi se situează carbonatul de calciu cristalizat sub formă de calcit. Remarcăm apariția oxihidroxizilor de fier în cantitate destul de mare, aceștia fiind de ambele tipuri lepidocrocit și goethit.

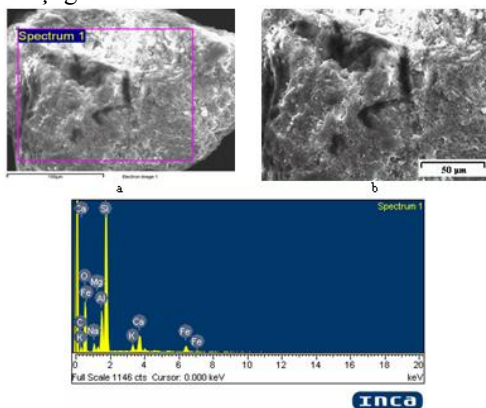


Figura 3.29 prezintă analiza SEM a unei particule cuarțoase care are prinse pe suprafață fracțiuni fine de minerale însoțitoare.

Tabelul 3.8. Compoziția elementală a probei de praf din strada Dâmboviței

Element	Procente masă, %	Procente atomice, %
C	17,75	25,79
O	49,95	54,48
Na	2,61	1,98
Mg	0,75	0,54
Al	5,45	3,52
Si	19,43	12,07
K	0,65	0,29
Ca	2,13	0,93
Fe	1,28	0,40
Total	100,00	100,00

Detaliul microstructural din figura 3.29b evidențiază suprafața acestei particule. Observăm niște adâncituri care au aspect întunecat, fapt corelat cu lipsa de clivaj a cuarțului și a suprafeței zgrunțuroase rezultate după rupere. În unele din aceste adâncituri precum și pe mare majoritatea suprafeței se observă particule mai fine cu diametre cuprinse între 1-10 μm , care prezintă un interes deosebit din punct de vedere al mediului înconjurător deoarece se încadrează în categoriile de PM1, PM2,5 și PM10. Corelând datele obținute din analiza elementală EDX, tabelul 3.8, cu datele de difracție de raze X se poate trage concluzia că aceste particule fine sunt argiloase (caolinit și muscovit) datorită prezenței elementelor specifice Al, Na, Mg și K. Prezența a 1,28 % masă Fe și 2,13 % masă Ca corelat cu cantitatea mare de oxigen din probă putem concluziona că între particulele fine avem oxihidroxid de fier (goethit și lepidocrocit) precum și calcit.

Imaginile AFM rezultate pentru filmul de adsorbție sunt prezentate în figura 3.32. Topografia suprafeței evidențiază particule mai mari care determină o înălțime a stratului de depunere de 28 nm în timp ce particulele mai fine dau înălțimi situate în jurul valorii de 13 nm. Prin urmare, observăm același tip de ierarhizare ca la prafurile stradale din toamna anului 2010. Filmul de adsorbție este compact cu grad ridicat de uniformitate, fapt atestat de imaginea de fază, figura 3.32b, unde limitele particulelor apar cu nuanță maro închisă. Scanarea a decurs bine și de data acesta rezultând o imagine de amplitudine lipsită de defecte, figura 3.32c. Ierarhizarea filmului de depunere pe două nivele poate fi observată mai bine în reprezentarea tridimensională a imaginii topografice, figura 3.32d, unde particulele cuarțoase ies în evidență ca niște excrescențe locale iar particulele argiloase le înconjoară într-un mod foarte strâns.

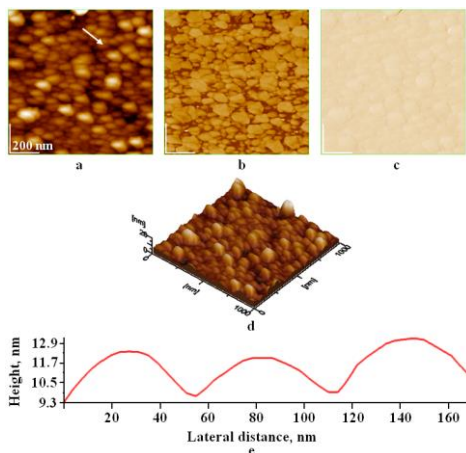


Figura 3.32. Imaginile AFM pentru proba medie reprezentativă de praf din Strada Dâmboviței, adsorbție pe sticlă: a) imaginea topografică, b) imaginea de fază, c) imaginea de amplitudine, d) imaginea tridimensională a figurii (a), și e) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a).

Aria scanată: 1 μm x 1 μm .

Diametrul mediu al particulelor cuarțoase se situează în jurul valorii de 90 nm, în timp ce particulele argiloase prezintă un diametru mediu de 40 nm așa cum se observă în detaliul de profil din figura 3.23e. Valorile concordă cu observațiile de microscopie TEM, figurile 3.33a și b.

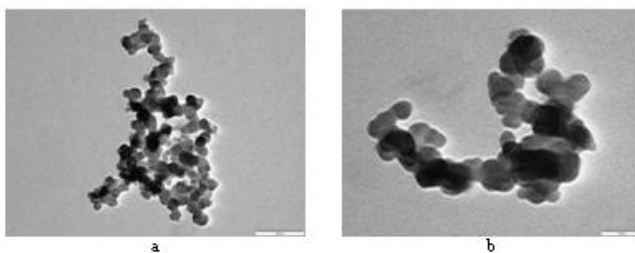


Figura 3.33 . Imaginile TEM pentru proba medie reprezentativă de praf din Strada Dâmboviței, dispersie apoasă.

În imaginile obținute la TEM observăm particule mai mari cu diametrul de circa 90 nm având o nuanță de gri mai închisă corespunzând particulelor mai înalte de la observația AFM. Faptul este explicabil prin

forma echiaxială a granulelor cuarțoase care dau la TEM un contrast de imagine mai întunecat. Particulele argiloase prezintă un diametru de circa 40 nm și au un aspect mai deschis la culoare datorită faptului că lasă mai ușor să treacă prin ele jetul de electroni accelerați.

3.4 Praf din strada Aurel Vlaicu

Strada Aurel Vlaicu, mai nou devenită bulevard, este principala magistrală de acces în estul Municipiului Cluj-Napoca și prezintă o circulație foarte intensă, în anumite perioade fiind înregistrate și 25 de mașini pe minut. O stație automată de monitorizarea aerului în custodia ARPM Cluj a fost amplasată în această stradă.

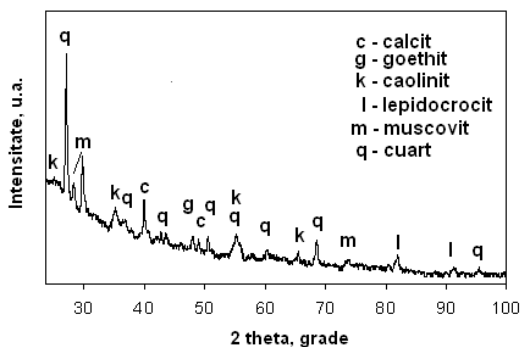


Figura 3.35. Difractograma probei medii reprezentative de praf din strada Aurel Vlaicu.

Mineralele din proba de praf din strada Aurel Vlaicu au fost identificate prin difracție cu raze X, (XRD), cuarțul este mineralul dominant având intensitățile de difracție cele mai bine dezvoltate din toată proba, figura 3.35. Cea de-a doua componentă majoritară din proba medie reprezentativă de praf face parte din categoria mineralelor argiloase care evidențiază o mixtură de caolinit și muscovit iar al treilea tip de mineral este carbonatul de calciu cristalizat sub formă de calcit. Toate aceste minerale aparțin de sursele naturale (de exemplu: descompunerea și eroziunea solului), decât de sursele antropice. De asemenea s-au mai găsit unele urme de lepidocrocit și cantități reduse de goethit, ambele componente fiind forme cristaline de hidroxid de fier. O zonă cu o etalare mai bună a particulelor microscopice fine de praf este prezentată în figura 3.38, unde fracțiunile minerale fine au fost vizualizate cu ajutorul microscopului SEM și totodată a fost efectuată analiza elementală EDX.

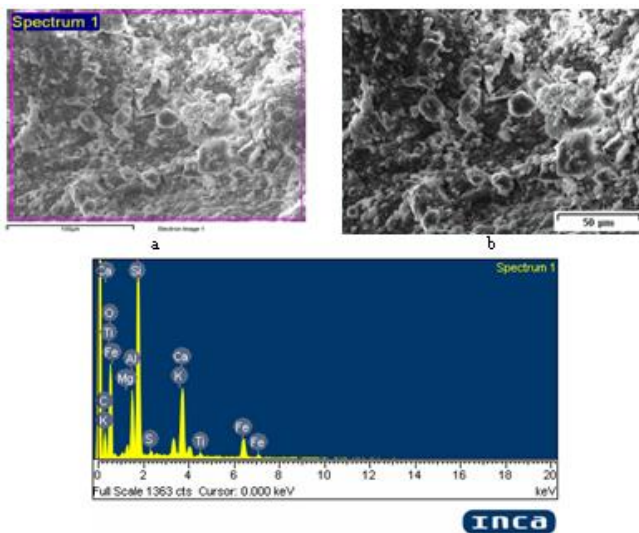


Figura 3.38. Analiză SEM pentru conglomerat de particule microscopice fine: a) imaginea de ansamblu cu cadrul pentru spectrul EDX, b) imaginea SEM de detaliu, și c) spectrul EDX rezultat.

Tabel 3.11. Compoziția elementală a conglomeratului de particule fine din strada A. Vlaicu

Element	Procente masă, %	Procente atomice, %
C	19,14	27,39
O	53,48	57,44
Mg	1,10	0,78
Al	4,60	2,93
Si	13,31	8,15
S	0,33	0,18
K	1,01	0,44
Ca	4,36	1,87
Ti	0,21	0,08
Fe	2,44	0,75
Total	100,00	100,0

Astfel, observăm o mixtură de particule cuarțoase fine având de la circa 5 μm până la 25 μm diametru, fapt care le include pe majoritatea dintre ele în categoria PM10. Acestea sunt înconjurate strâns de particule mai fine cu aspect tipic argilelor, acestea au de la 2,5 μm în jos încadrându-se în categoriile de risc PM2,5; PM1 și chiar mai jos. Analiza elementală evidențiază o compoziție tipică pentru mixtura de particule silicatică, cuarț cu argile. Figura 3.38b evidențiază cu claritate mai ridicată modul de asamblare a acestei mixturi în cadrul prafului stradal.

Dispersarea probei medii reprezentative de praf din strada Aurel Vlaicu a permis realizarea probei de adsorbție pe suport de sticlă pentru AFM și a furnizat picătura necesară microscopiei TEM. Prin urmare, în figura 3.39 avem imaginile AFM rezultate pentru această probă.

Topografia suprafeței arată și în acest caz un film de depunere ierarhizat cu unele particule mai rare și mai înalte (înălțimea maximă a zonei scanate fiind de 28 nm) care prezintă un diametru mediu de 90 nm. Acesta sunt înconjurat de un strat mai puțin înalt (aproximativ 10 nm) cu particule fine având diametrul cuprins între 40 și 60 nm așa cum se poate vedea din detaliul de profil, figura 3.39c.

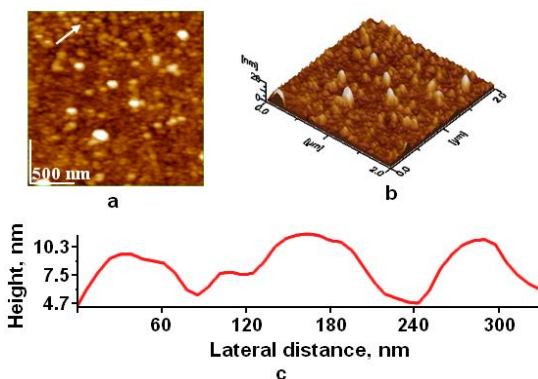


Figura 3.39. Imaginile AFM pentru proba medie reprezentativă de praf din Strada Aurel Vlaicu, adsorbție pe sticlă: a) imaginea topografică, b) imaginea tridimensională a figurii (a), și c) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a). Aria scanată: 2 μm x 2 μm .

Remarci concludive:

Din cele studiate până acum, bazându-ne pe evidența materială dată de către probele colectate din teren și investigate cu metode fizico – chimice moderne putem spune că praful stradal din principalele puncte cheie din Municipiul Cluj-Napoca prezintă componente care provin cu

precădere din surse naturale, componentele antropogenice din praful stradal fiind scăzute ca pondere. Faptul prezintă și valențe bune deoarece acest gen de praf este relativ ușor de reconverțit la sol fertil deoarece nu se găsesc factori poluatori semnificativi iar pentru amenajarea de spații verzi ar putea fi o bază materială utilă. Pe de altă parte toate probele de praf investigate au evidențiat particule submicronice și nanostructurale care pot fi periculoase dacă sunt antrenate în atmosferă. În cele ce urmează ne vom ocupa tocmai de această flotabilitate în atmosferă.

4. ORGANIZAREA MICRO ȘI NANO PARTICULELOR DIN SUSPENSIILE ATMOSFERICE

Din cele discutate anterior rezultă că depinde de condițiile de mediu ca anumite particule să fie antrenate în atmosferă. Prin urmare, dacă avem curenți de aer intenși (mai ales dacă sunt turbionari) vor fi antrenate în aer particule microscopice cu diametru destul de mare. În acest sens întâlnim o probă reprezentativă pentru acest fenomen și anume cea de pulberi sedimentabile din atmosferă care reprezintă totalitatea particulelor care au fost antrenate în aer la un anumit moment dat și care apoi sedimentează sub acțiunea greutății lor proprii în momentul când forța ascensională nu mai acționează.

4.3 Pulberi sedimentabile colectate din atmosferă

Pulberile sedimentabile din aer constituie un obiect important de studiu din punct de vedere al protecției mediului deoarece ne arată o corelație directă cu sursele care le-au provocat. În Municipiul Cluj-Napoca emisiile pulverulente în atmosferă sunt monitorizate în continuu cu ajutorul unei rețele de stații automatizate de monitorizarea parametrilor aerului aflate în custodia Agenției Regionale de Protecția Mediului Cluj.

Mineralul dominant din PSA Dâmboviței este cuarțul urmat de mineralele argiloase (muscovit și caolinit); calcit și mineralele feroxidice goethit și lepidocrocit, figura 4.4. Compoziția mineralogică este foarte asemănătoare cu cea a prafului din Strada Dâmboviței, fapt care probează originea PSA în antrenarea prafului din stradă în atmosferă. Proba de pulberi sedimentabile prelevate din aer cu stația din Strada Aurel Vlaicu a fost supusă analizei de difracție de raze X. Spectrul rezultat este prezentat în figura 4.5. Aceasta înseamnă că proba de pulberi sedimentabile colectate, are aproape aceeași compoziție minerală ca și praful stradal.

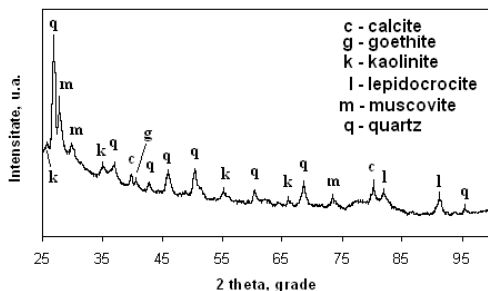


Figura 4.4. Difractograma probei de pulberi sedimentabile colectate din aer din Strada Dâmboviței.

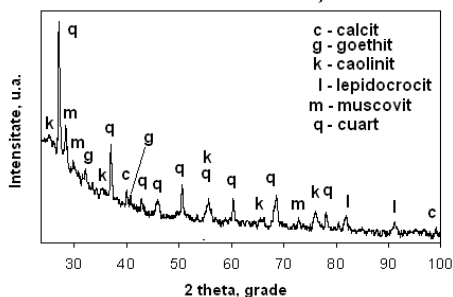


Figura 4.5. Difractograma probei de pulberi sedimentabile colectate din aer din Strada Aurel Vlaicu.

Au fost identificate următoarele minerale: cuarț, argile (caolinit și muscovit), calcit, lepidocrocit și goethit. Compoziția mineralogică este o dovadă puternică că particulele flotabile din aer își au originea în praful stradal.

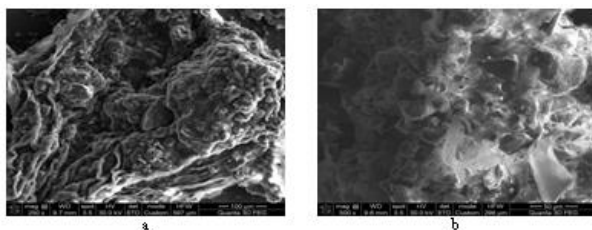


Figura 4.7. Imagini SEM a PSA evidențiate în materialul pulverulent prelevat din aer: a) Strada Dâmboviței și b) Strada Aurel Vlaicu.

Aspectele morfologice și dimensionale evidențiate de tehnicile de microscopie optică sunt susținute și confirmate prin imagistica SEM,

imaginile corespunzătoare celor două probe reprezentative de pulberi sedimentabile din aer fiind prezentate în figurile 4.7a și b.

4.4 Particule materiale, PM10 din diverse locații

Aspectele morfologice ale PM10 sunt de asemenea asemănătoare pentru ambele probe așa cum se observă în imaginile SEM, figura 4.9. Caracteristicile probelor arată particule de cuarț colțoase rotunjite într-o gamă dimensională care se încadrează în PM10, adică de până la 10 μm .

Aceste particule observate la SEM sunt totuși înconjurate de particule fine care variază de la 1 la 2,5 μm , adică au incluse și fracțiunile de PM1, PM2,5 în câmpul vizual al imaginilor. Majoritatea particulelor fine prezintă caracteristici de formă tabular-lamelară, tipică pentru categoria argilelor. Particulele cuarțoase sunt semnificativ mai mici decât cele observate în proba de praf stradal (SD) iar particulele argiloase sunt mai fine, prezentând o puternică tendință de coeziune. Particulele de argilă sunt foarte sensibile la factorii de mediu datorită abilității lor ridicate de clivare sub acțiunea stresului mecanic [157]. Efectul de legare a argilei de dimensiuni micro în prezența umidității are aplicații industriale mari, cum ar fi turnarea metalelor și aliajelor care a fost evidențiată în mai multe studii [168]. Un astfel de efect de legare este observat în figura 4.9b, pentru componentele argilei în FP care prezintă o coeziune mare pentru particulele de cuarț.

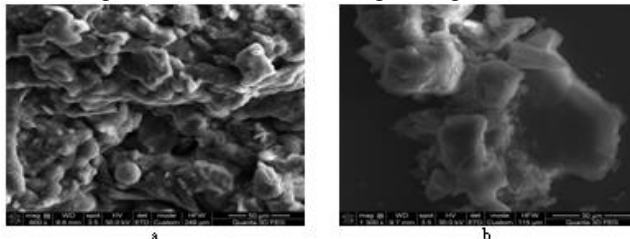


Figura 4.9. Imagini SEM a PM10 evidențiate în materialul pulverulent prelevat din aer: a) Strada Dâmboviței și b) Strada Aurel Vlaicu.

Particulele evidențiate în probele de PM10 sunt foarte sensibile la factorii fizico-chimici ai mediului înconjurător (de exemplu: vânt, precipitații, temperaturii). Mediul urban din jurul străzilor Dâmboviței și Aurel Vlaicu permite intensități medii ale curenților de aer, formate prin trafic intens în zilele însorite și creștere ușoară în zilele cu furtună

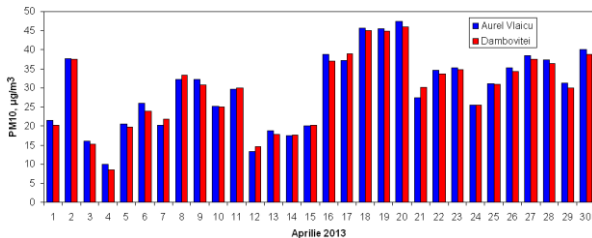


Figura 4.10. Nivelul emisiilor de PM10 măsurate cu stațiile de monitorizare a calității aerului din Strada Dâmboviței și Aurel Vlaicu în perioada lunii Aprilie 2013.

Furtunile și curenții de aer constante cresc de cele mai multe ori cantitățile de PM induse în atmosferă [171]. Furtunile în România sunt legate de obicei de precipitații semnificative în funcție de temperatura climatului continental, ceea ce conduce la purificarea naturală a PM din atmosferă. Conversia prafului stradal la pulberi antrenate în aer este explicată prin interacțiunea dintre traficul automobilelor cu mediul adiacent ceea ce este în concordanță cu modelul prezentat în literatura de specialitate [35].

4.5 Particule materiale, PM2,5 din diverse locații

După cum am observat în probele de pulberi sedimentabile prelevate din aer am identificat o multitudine de particule din categoria PM2,5. Acestea sunt cu precădere particule de minerale argiloase foarte fin fragmentate care pot conține urme de hidroxizi de fier. În figura 4.12 sunt prezentate morfologiile fracțiilor PM2,5 din probele prelevate din aer cu stațiile de monitorizarea aerului din Strada Dâmboviței și Aurel Vlaicu.

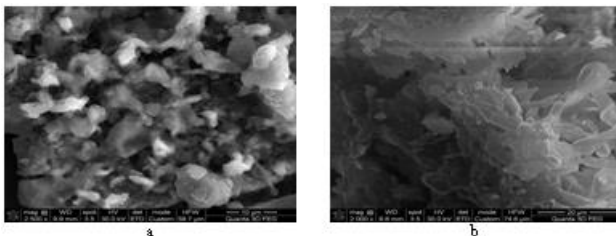


Figura 4.12. Imagini SEM a PM2,5 evidențiate în materialul pulverulent prelevat din aer: a) Strada Dâmboviței și b) Strada Aurel Vlaicu.

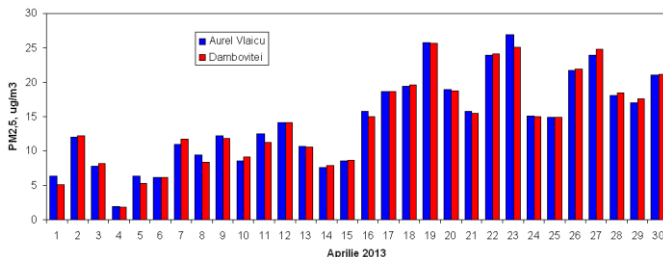


Figura 4.13. Nivelul emisiilor de $PM_{2,5}$ măsurate cu stațiile de monitorizare a calității aerului din Strada Dâmboviței și Aurel Vlaicu în perioada lunii Aprilie 2013.

Rezultatele măsurătorilor efectuate pentru $PM_{2,5}$ sunt prezentate în graficul din figura 4.13. Observăm valorile foarte apropiate între rezultatele zilnice măsurate la cele două stații de monitorizarea aerului. Acesta indică faptul că ambele străzi sunt cuprinse într-o zonă afectată de aceleași mecanisme posibil poluatoare pornind de la o bază comună formatoare de praf stradal susceptibil de a fi antrenat în atmosferă.

4.6. Particule materiale, PM_1 din diverse locații

Investigația recentă în domeniu a aflat ambele emisii de minerale naturale și antropice din clasa PM_1 [158, 159]. Tendința pentru clasificarea PM_1 ca emisiile standard este evidentă, deoarece nu apar dovezi ale fracțiunilor submicronice observate în atmosfera deschisă [167]. Astfel de emisii de particule fine sunt creditate cu procesele de combustie (de exemplu funingine și aerosoli acizi).

Imagistica AFM ne ajută la vizualizarea și analiza particulelor materiale din categoria PM_1 prin scanarea unei zone cu astfel de particule bine etalate pe suport solid (în cazul de față sticlă) și lucrându-se la o arie de scanare relativ mare ($10 \mu m \times 10 \mu m$ în cazul figurii 4.15). Topografia suprafeței investigate evidențiază mai multe particule aproximativ rotunde (cu aspect tipic pentru cuarțite) având diametrul de până la $1 \mu m$ și care sunt înconjurată de particule mai fine.

Filmul de depunere este destul de compact fapt evidențiat și de imaginea de fază, figura 4.15b, și de imaginea de amplitudine din figura 4.15c. Putem vorbi de o depunere ierarhizată a particulelor, cele de PM_1 formând un film mai înalt iar fracțiile submicronice fine realizând un film de depunere mai jos. Situația este similară cu cele observate în microscopia TEM unde pe lângă particula de PM_1 se observă nanoparticule.

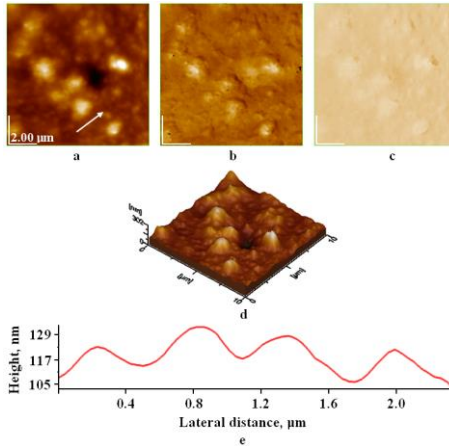


Figura 4.15. Imaginile AFM pentru proba de PM_1 din Strada Dâmboviței, dispersie apoasă urmată de adsorbție pe sticlă: a) imaginea topografică, b) imaginea de fază, c) imaginea de amplitudine, d) imaginea tridimensională a figurii (a), și e) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a). Aria scanată: $10 \mu m \times 10 \mu m$.

Profilul din figura 4.15e este trasat prin aceste particule mai fine rezultând un diametru mediu de 300 nm, adică tocmai particule submicronice fine dar nu chiar nano. Ținând cont de această valoare și de multitudinea acestor particule ce apar atât în praful stradal cât și în suspensiile din aer aferente străzilor Dâmboviței și Aurel Vlaicu putem prefigura apariția unei noi clase de particule materiale din aer ce ar putea fi denumită $PM_{0,5}$.

4.7 Descoperirea fracției $PM_{0,5}$ element de noutate majoră

Pentru evidențierea nanoparticulelor s-au realizat dispersii apoase de pulberi colectate din aer foarte bine agitate din care s-au realizat probe de adsorbție pe sticlă. Aceste lamele au fost folosite la difracția de raze X (XRD) iar pentru microscopia TEM s-a folosit dispersia lichidă.

În cazul de față prin XRD s-au dorit două lucruri: în primul rând stabilirea naturii mineralelor nanoparticulelor din filmul de depunere și în al doilea rând determinarea diametrului mediu folosind relația lui Scherrer. Această relație este aplicabilă în cazul de față deoarece particulele de praf nu conțin tensiuni remanente. Astfel, s-a procedat la înregistrarea unor spectre la unghiuri mici pentru a prinde maxime cât mai bine dezvoltate în special pentru mineralele argiloase.

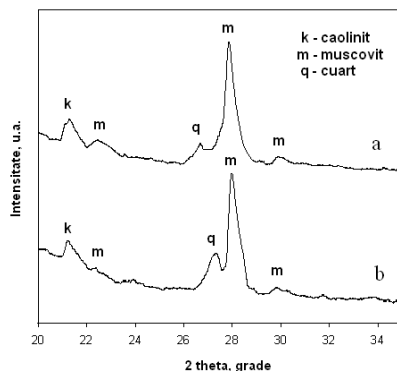


Figura 4.16. Difractogramele rezultate pentru fracțiile foarte fine de particule prelevate din aer (domeniu de unghiuri mici 20 – 35 grade 2 theta) pentru: a) Strada Dâmboviței și b) Strada Aurel Vlaicu.

S-a procedat la folosirea unui regim cu viteză scăzută (0,5 grade 2 theta / minut) pentru a asigura dezvoltarea optimă a maximelor de difracție.

Tabelul 4.4. Diametrul nano-particulelor rezultat din spectrele XRD

Mineral	Diametrul particulei, nm		
	Dâmboviței	Aurel Vlaicu	Rotunjire
Caolinit	40,12	58,49	60
Muscovit	59,24	58,99	60
Cuarț	90, 12	92, 37	90

Odată cu avansul dobândit în tehnicile de microscopie s-a putut merge la o investigație la mărimi foarte mari putând fi vizualizate formațiunile moleculare și/sau gruparea a câtorva zeci până la câteva sute de atomi. Adică nivelul nanostructural de organizare a materiei a devenit accesibil. Faptul este posibil datorită microscopiei AFM și a microscopiei TEM.

Filmul de depunere a nanoparticulelor din aer prelevate în Strada Dâmboviței este foarte uniform așa cum se observă în figura 4.17a. Imaginea topografică relevă doar două particule răzlețe având în jur de 90 nm, fapt care concordă cu caracteristicile nanoparticulelor cuarțoase, în rest observăm particule cu morfologie tipică pentru argile având diametrele cuprinse între 40 și 60 nm. Imaginea de amplitudine, figura 4.17b, evidențiază cu claritate deosebită conturul fiecărei nanoparticule din filmul de depunere subliniind uniformitatea acestuia. Uniformitatea filmului reiese și din imaginea topografică tridimensională, figura 4.17c, unde pe lângă particulele cu diametre de 40 – 60 nm observăm unele mai fine situate în

plan secund înconjurându-le pe cele mai mari. Pentru a măsura dimensiunea acestora am dus un profil prin trei asemenea particule poziționate rectiliniu una față de cealaltă, figura 4.17d. Astfel obținem un diametru de 20 nm pentru aceste particule mai fine semn că fragmentarea materialului argilos a progresat mult iar în atmosferă au fost antrenate nanoparticule cu potențial periculos ridicat datorită diametrelor reduse ale acestora.

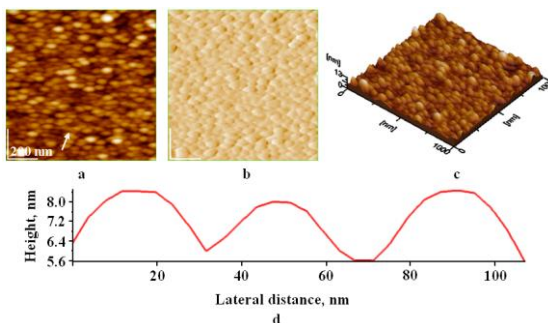


Figura 4.17. Imaginile AFM pentru proba de particule submicronice din Strada Dâmboviței, dispersie apoasă urmată de adsorbție pe sticlă: a) imaginea topografică, b) imaginea de amplitudine, c) imaginea tridimensională a figurii (a), și d) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a). Aria scanată: 1000 nm x 1000 nm.

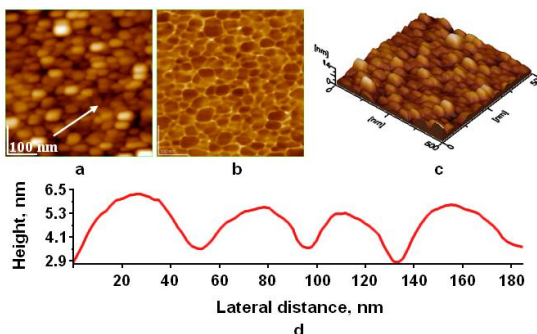


Figura 4.18. Imaginile AFM pentru proba de particule submicronice din Strada Aurel Vlaicu, dispersie apoasă urmată de adsorbție pe sticlă: a) imaginea topografică, b) imaginea de fază, c) imaginea tridimensională a figurii (a), și d) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a). Aria scanată 500 nm x 500 nm.

O corelație similară a fost observată pentru nanoparticulele din aer prelevate în strada Aurel Vlaicu. Nano-particulele minerale fine sunt examinate prin AFM, figura 4.18. Stratul format din nanoparticule din atmosferă este uniform și permite vizualizarea prin imagistica AFM în cele mai bune condiții. Imaginea topografică, figura 4.18a, evidențiază cu contrast ridicat al stratului de particule. Forma acestora este în perfectă concordanță cu modelul cristalografic al argilei.

Mai multe particule echiaxiale cu diametre mai mari situate în jurul valorii de 90 nm, au fost evidențiate, ele sunt preponderent cuarțoase. Marginile dintre particulele minerale colectate din aer sunt evidențiate cu rezoluție ridicată în imaginea de fază, figura 4.18b, o rețea cu contrast luminos înconjură particulele. Omogenitatea stratului de FP poate fi observat mai bine în reprezentarea 3D a imaginii topografice, figura 4.18c

Remarci concludive:

Analizele probelor din acest capitol arată că praful stradal a fost capabil să inducă în atmosferă particule materiale care au o compoziție chimică identică cu cea a prafului de origine. Faptul se datorește neglijării spațiului adiacent străzilor în cauză precum și a traficului auto intens care conduce la formarea de particule suspendate în atmosferă.

Un fapt deosebit de important reiese din analiza detaliată a sorturilor de particule materiale prelevate din atmosferă cu cele două stații de monitorizare aerului din strada Dâmboviței și din Strada Aurel Vlaicu și anume componenta minerală provenită din dezagregarea solurilor copleșește efectiv masa fracțiilor de PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁ și chiar PM_{0,5}. Faptul probează ca valabilă ipoteza de fragmentare repetată a silicaților sub acțiunea factorilor de mediu ca fiind principala forță motrice în formarea de particule materiale foarte fine.

Analizele microscopice efectuate SEM, AFM și TEM ne arată formarea unui echilibru relativ între particulele materiale prelevate din atmosferă. Acestea nu sunt total independente ci inter-relaționează una cu alta fiind evidențiate două direcții antagoniste: fragmentarea care tinde la mărunțirea progresivă a particulelor; coalescența care tinde să adune laolaltă particulele foarte fine în sensul formării unor; particule mai mari și mai complexe. Urmărind variația zilnică a PM₁₀ și PM_{2,5} s-a observat că nivelul emisiilor depinde foarte mult de factorii metereologici adică: pe de o parte curenți de aer intensi care să favorizeze disiparea particulelor fine în atmosferă și să întrețină procesele de fragmentare; pe de altă parte umiditatea asociată cu precipitațiile este de natură să „spele aerul” și să acționeze ca un liant între particulele foarte fine astfel încât să favorizeze fenomenul de coalescență.

5. MĂSURI POSIBILE DE CONTRACARARE A EFECTULUI POLUANT A MICRO ȘI NANO PARTICULELOR DIN MEDIU ÎNCONJURĂTOR

Din cele observate până acum, pe baza analizelor efectuate în prezenta teză de doctorat am identificat cel puțin trei noduri nevralgice legate de mecanismul de formare, eliberare, și antrenare în atmosferă a pulberilor legate de praful stradal. Acestea sunt: Relația și echilibrul dintre praful stradal și sursele sale multiple; Relația și echilibrul dintre particulele de praful și antrenarea lor în atmosferă; Inter – relația dintre particulele antrenabile în atmosferă. Urmărind înșiruirea logică a faptelor și a consecințelor ce decurg din acestea, reies posibilele acțiuni de contracarare a efectului de formare și propagare în atmosferă a pulberilor materiale. Astfel putem puncta: Dacă monitorizăm sursele de praful și minimizăm efectul lor → mai puțin praful, mai puține particule materiale susceptibile de a fi antrenate în atmosferă. Dacă totuși avem praful consistent cu toată monitorizarea surselor, acesta poate fi colectat cu aspiratoare stradale → mai puțin praful, mai puține particule materiale susceptibile de a fi antrenate în atmosferă + mult praful colectat care trebuie: procesat; stocat; și ar fi bine de neutralizat. Dacă totuși avem suspensii în aer datorită prafului stradal, trebuie să mai lucrăm la cele două operațiuni anterioare. Cu alte cuvinte, un bun management de mediu va avea în vedere îngrijirea mediului înconjurător din proximitatea străzilor astfel încât praful stradal format să fie în cantități cât mai mici, iar cantitatea totuși formată să fie colectată și depozitată.

5.1 Legarea nano particulelor pe particule mai mari

În general particulele mai mici sunt atrase de cele mai mari în conformitate cu legile atracției universale, faptul este mai accentuat atunci când particulele care exercită atracția sunt de 10 sau chiar 100 de ori mai mari decât particulele atrase.

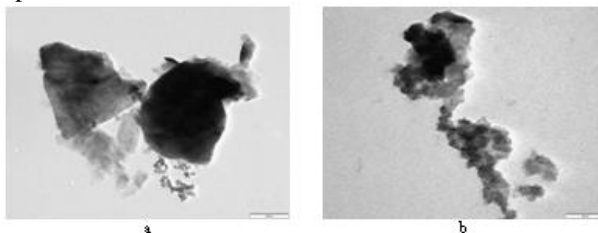


Figura 5.1. Imagini TEM a nanoparticulelor în curs de legare pe formațiuni submicronice mai mari: a) Strada Dâmboviței și b) Strada Aurel Vlaicu.

În cazul din Strada Dâmboviței, întâlnim două particule submicronice de categorie PM1 având diametrele situate în jurul valorii de 900 nm. Cea din stânga are aspect tabular-pseudohexagonal (circa jumătate din pseudohexagonul specific mineralelelor argiloase) deci este o particulă argilooasă, remarcăm semitranslucența acesteia fapt care arată că fasciculul de electroni accelerați au reușit să treacă parțial prin această particulă. Cea din dreapta are un aspect rotunjit și nuanță închisă spre neagră, ceea ce indică faptul că fasciculul de electroni accelerați nu a putut să treacă prin această particulă datorită grosimii considerabile a acesteia. Toate caracteristicile evidențiate până acum arată că particula de PM1 din dreapta imaginii din figura 5.1a este de natură cuarțoasă.

În figura 5.1b este prezentat un caz de legare a particulelor nanostructurale pe particule de tipul PM1 evidențiat pentru cazul străzii Aurel Vlaicu. Aici avem o particulă submicronică cu diametru situat în jurul valorii de 250 nm înconjurată de nanoparticule strâns lipite, se poate observa în zona mediană sus a microfotografiei. Particula submicronică centrală a formațiunii are aspect cuarțos în timp ce nanoparticulele ce o înconjoară au aspect predominant argilos. De la această formațiune ce evidențiază legarea nanoparticulelor pe particule submicronice pornește o înșiruire de nanoparticule cu aspect argilos care se continuă cu o zonă de aglomerare a acestora. Coalescența acestor particule tinde de asemenea să formeze structuri submicronice.

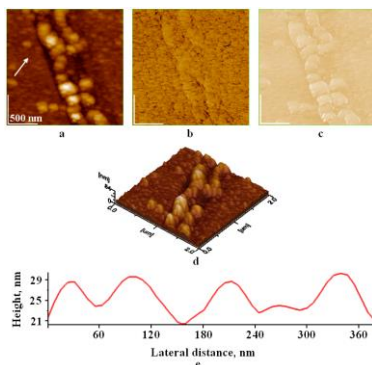


Figura 5.2. Imaginile AFM pentru clusteri submicronici cu nanoparticule legate pe suprafață: a) imaginea topografică, b) imaginea de fază, c) imaginea de amplitudine, d) imaginea tridimensională a figurii (a), și e) profil de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică (a).

Aria scanată: 2 μm x 2 μm .

Filmul solid de depunere realizat prin adsorbție din dispersia apoasă a pulberilor fine din praful colectat din Strada Dâmboviței, evidențiază anumiți clusteri submicronici înconjurați de depunere compactă de nano-particule, figura 5.2. Prin urmare, efectul de legare a nanoparticulelor pe formațiuni submicronice rezistă și la trecerea în fază solidă.

Topografia probei din figura 5.2a evidențiază o dublă înșiruire de unități submicronice cu diametrul situat în jurul valorii de 250 nm. Nanoparticulele înconjoară foarte strâns aceste formațiuni submicronice evidențiind o puternică atracție. În sensul acesta imaginea de fază, figura 5.2b, și imaginea de amplitudine, figura 5.2c, evidențiază compactitatea filmului de depunere care este lipsit de defecte structurale.

Reprezentarea tridimensională a filmului de depunere, figura 5.2d, evidențiază mai bine modul de structurare al depunerii. Particulele submicronice sunt așezate în dublu șir care prezintă o înălțime locală maximă de 84 nm în timp ce filmul de nanoparticule înconjurător se situează la o înălțime medie de circa 30 nm. Diametrul mediu al nanoparticulelor se situează în jurul valorii de 40 nm așa cum se observă din profilul trasat de-a lungul săgeții albe din imaginea topografică și prezentat în figura 5.2e.

Reducând la o problemă de dimensiuni medii, putem ilustra modul în care particulele de circa 250 nm tind să lege pe suprafața acestora particule de 40 nm. Odată format acest cluster structural dacă întâlnește condiții favorabile va crește în continuare prin captarea a noi și noi nanoparticule. Oarecum fenomenul seamănă cu cel de cristalizare eterogenă unde particula mai mare joacă rolul de germene de cristalizare. Din ce am observat noi în prezenta teză de doctorat, mediul umed facilitează atracția și lipirea nanoparticulelor pe particule submicronice.

5.2 Coalescența particulelor fine

Topografia suprafeței, figura 5.4a, evidențiază o formațiune tip bandă care are o poziționare diagonală pornind cu colțul stânga sus al imaginii și fiind orientată spre colțul dreapta jos. Formațiunea are o lățime de 500 nm și cuprinde la interior un amestec compact de nanoparticule argiloase care înconjoară unele nanoparticule cuarțoase. Imaginile de fază și de amplitudine, figurile 5.4b și c, le evidențiază distinct, scanarea acestora având loc în condiții optime, imaginile rezultând fără defecte de scanare. Pe de altă parte, aspectul de bandă a formațiunii poate fi observat mai bine în reprezentarea tridimensională a imaginii topografice, fig. 5.4d.

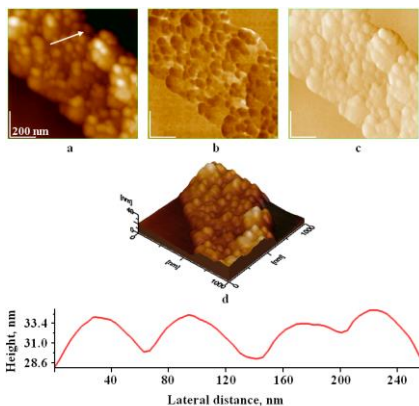


Figura 5.4. Imaginile AFM pentru unele grupări submicronice formate prin coalescența nanoparticulelor în pulberile nano colectate din aer în Strada Aurel Vlaicu: a) imaginea topografică, b) imaginea de fază, c) imaginea de amplitudine, d) imaginea tridimensională a figurii (a), și e) profilul de-a lungul săgeții albe din imaginea (a).

Profilul dus de-a lungul săgeții albe prin imaginea topografică este prezentat în figura 5.4e. Acesta evidențiază morfologia specifică nanoparticulelor argiloase și indică un diametru de circa 60 nm. Faptul este în deplină concordanță cu observațiile TEM. Prin urmare, rezultatele analizelor microscopice complexe, TEM și AFM, ne arată că nanoparticulele prezente în praful stradal, în pulberile sedimentabile colectate din aer, în fracțiile PM10 – PM0,5 sunt capabile să se coalezeze în structuri submicronice din ce în ce mai mari și în lipsa particulelor mai mari care să constituie centrii de clusterizare. În fază solidă, mobilitatea acestora este destul de redusă iar dispersate în fază gazoasă sunt prea mobile. Din cele observate, o coalizare adecvată se obține în mediu umed. Dacă reușim să asigurăm suficientă umiditate astfel încât nanoparticulele fine să se coalezeze în clusteri atunci reușim împiedicarea propagării acestora în mediul ambiant. Dacă asigurăm prea multă umiditate acestea vor prolifera în dispersie și vor curge odată cu curenții lichizi transportându-le la mare distanță. În felul acesta reușim doar să împrăștiem poluarea și în alte zone unde poate nu există acest pericol. Din această cauză spălarea prafului stradal cu furtunul de apă și deversarea acestuia în canalizare nu este adecvată deoarece mută doar poluarea dintr-un loc în altul. Singura strategie de mediu adecvată este cea de neutralizare a prafului și convertirea acestuia la sol fertil apt pentru reabilitarea spațiilor verzi afectate.

5.3 Aglomerarea și legarea prafului stradal în soluri stabile și reciclarea lor

Cea mai simplă metodă de convertire a prafului stradal la pământ fertil este cea de a trata sorturi de sol fertil gata format cu diferite cantități de praf stradal astfel încât acesta să se încorporeze în masa pământoasă iar particulele generate de suspensii în atmosferă să fie liate de prezența materiei organice – humice astfel ele să rămână prinse pe particulele mai mari din componența solului. Ținând cont de aceste fapte, am elaborat o schemă tehnologică de principiu pentru reciclarea prafului stradal. Aceasta este prezentată în figura 5.5 și se pretează la a fi adaptată diferitelor cerințe specifice fiecărei comunități citadine în parte.

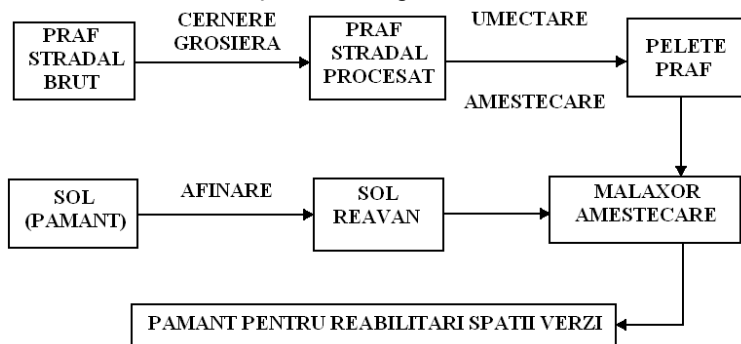


Figura 5.5. Schema tehnologică de principiu a reciclării prafului stradal.

O altă ramură a schemei tehnologice din figura 5.5 este cea de condiționare a pământului cu care se lucrează. Operația este denumită generic afânare deoarece bulgării prea mari sunt sfărmași și se adaugă stropi de apă până la atingerea unei umidități specifice pământului reavăn proaspăt săpat. Pământul astfel pregătit este introdus într-un malaxor iar în masa acestuia se introduce progresiv cantitatea de praf dorită. Particulele de praf se dispersează în masa pământului fiind înglobate în acesta datorită puterii de liere a componentelor humice dar și a efectului indus de prezența umidității care este de natură să coaleză particulele. După această amestecare, rezultă un pământ apt pentru recondiționarea spațiilor verzi din mediul urban. Cu alte cuvinte particulele de praf au fost integrate și trimise înapoi la sursa de unde au venit.

6. CONCLUZII GENERALE

Studiul teoretic privind stadiul actual al problemei este concentrat în capitolul 1 al prezentei teze de doctorat. Prin acesta s-au evidențiat în principal riscurile asociate cu fracțiile pulverulente PM_{10} și $PM_{2.5}$ precum și valorile maxime admisibile ale acestor fracții asociate cu indicii de calitate al aerului. De asemenea, pe baza literaturii de specialitate au fost punctate fracțiile de tipul PM_1 ca la nivelul anilor 2015 – 2016 sunt limita de finețe a particulelor din aer despre care vine vorba că vor fi standardizate într-un viitor apropiat și se vor trasa directive de mediu privind acestea precum și limite maxime admisibile.

Partea experimentală începe cu capitolul 2 al tezei. În cadrul acesteia au fost investigate numai probe originale colectate în cadrul prezentei teze de doctorat și au fost investigate cu tehnici moderne de analiză fizico chimică. Pe baza datelor din studiul teoretic s-a trecut la studierea surselor pe praf stradal, lucru realizat în capitolul doi al tezei de doctorat. Literatura de specialitate clasifică sursele de praf ca fiind naturale adică provin din mediul înconjurător neinfluențat de mâna omului, și surse antropice (antropogenice) care iau naștere din activitățile desfășurate de către om sau din degradarea mediului înconjurător construit de acesta. În cadrul surselor naturale de praf stradal au fost identificate următoarele:

- Soluri argiloase; Nisipuri; Eroziunea marmurei și a maselor calcaroase sub acțiunea ploilor acide; fragmentarea silicaților; Sursele antropice de praf stradal.

Investigarea probelor de praf stradal constituie cel de-al treilea capitol al prezentei teze de doctorat. Un prim aspect avut în vedere a fost alegerea zonelor de prelevare a probelor de praf. Analizând harta Municipiului Cluj-Napoca au fost alese următoarele zone de prelevare a probelor:

- **Piața Gării:** reprezintă un areal cu activități intense de transport al pasagerilor cât și al mărfurilor. În această zonă apare conjuncțiunea dintre transportul auto urban și transportul feroviar. Prin urmare avem situate în proximitate două stații de autobuze, două stații de tramvaie și o stație de taximetre. Pe lângă aceasta, Piața Gării este punctul nodal pe unde trec arterele de circulație spre comuna Baciu și spre zona industrială de pe Bulvardul Muncii.

- **Strada Barițiu:** reprezintă o zonă specific rezidențială poziționată în centrul Municipiului Cluj-Napoca. Aici regăsim construcții din diferite perioade începând cu anii 1600 până în prezent, mai găsim parcuri (Parcul

Ion Luca Caragiale și Parcul Central), dar și o arteră principală de circulație care găzduiește linia de tramvai de la Gară spre cartierul Mănăștur.

- **Strada Tăbăcarilor:** reprezintă o zonă specifică cu activități industriale. Aici sunt concentrate mai multe facilități industriale cum fi SC. Unirea S.A., SC. Carbochim S.A., Clujana S.A., SC. Jolidon SRL., dar și unități medicale complexe cum ar fi Spitalul Clinic „Clujana” cu specific de deservire a muncitorilor arondați acolo și nu numai. Totuși în această zonă avem și case de locuințe, majoritatea fiind inițial locuite de muncitorii din zona industrială.

- **Strada Dâmboviței:** reprezintă alt areal mixt combinat între zonă rezidențială cu blocuri pentru muncitori și zonă industrială cu facilități importante cum ar fi SC. Sanex S.A. și societățile derivate din fostul combinat de utilaj greu. Motivul principal al alegerii acestei străzi este faptul că aici este amplasată una din stațiile de monitorizare a calității aerului din custodia Agenției Regionale de Protecția Mediului Cluj. Această stație are rolul să monitorizeze în special emisiile de origine industrială dar nu numai.

- **Strada Aurel Vlaicu:** reprezintă o zonă rezidențială de format modern cu blocuri cu 8 și 11 etaje. Această stradă reprezintă și principala magistrală de acces din estul Municipiului Cluj–Napoca. În aceasta stradă este poziționată o a doua stație de monitorizare a aerului cu rol principal de monitorizare a activității de trafic auto.

Compoziția prafului stradal din Municipiul Cluj–Napoca a fost stabilită prin analizele efectuate. Componentele sunt redată în ordinea cantităților identificate:

- **Cuarțul** este mineralul dominant în toate probele de praf stradal investigate. Aceasta prezintă particule cu formă relativ echiaxială cu muchiile rotunjite și o mare varietate dimensională de la nanoparticule cu diametre situate în jurul valorii de 90 nm la particule microscopice grosiere de 250 – 500 μm.

- Următoarele minerale sunt cele argiloase având proporții variabile de **muscovit și caolinit**. Aceste particule materiale din praful stradal prezintă o morfologie tabular lamelară cu formă pseudohexagonală. Particulele argiloase sunt cu precădere foarte fine, începând cu domeniul nanostructural 40 – 60 nm și atingând pragul de PM10.

- **Calcitul** se situează doar pe locul 3. Acesta se găsește din abundență în solurile din Cluj–Napoca datorită particularităților geologice sedimentare specifice așezării. Particulele calcitice prezintă forme relativ echiaxiale – poliedrice cu marginile rotunjite. Acestea pot fi întâlnite ușor într-o gamă variată de dimensiuni începând cu PM1-PM10 și fracții microscopice grosiere în jurul valorii de 500 μm.

- **Oxihidroxizii de fier: lepidocrocit și goethit** apar în toate probele de praf stradal fapt care indică eficacitatea propagării ruginii în stradă datorită în principal mașinilor care au rugină sub caroserie. Propagarea oxihidroxizilor de fier de la structurile ruginite la praful stradal decurgând mai greu având ca fază intermediară formarea unui praf bogat în rugină și de abia mai apoi înglobarea acestuia în masa prafului stradal. Nu toate punctele de prelevare a probelor au în zonă structuri așa de ruginite cum sunt cele menționate pentru strada Dâmboviței, deci sursa majoră de rugină este datorată circulației mașinilor.

- **Portlanditul:** nu a fost identificat în toate probele de praf, iar unde a apărut cantitatea acestuia este abia la limita de detecție a aparatelor. Prezența acestuia în praful stradal este asociată cu eroziunea fațadelor clădirilor (cum ar fi spre exemplu tencuială de exterior căzută pe caldarâm, sfărmată de trecerea pietonilor și a mașinilor și în sfârșit înglobarea în masa de praf).

Sub aspect dimensional toate mineralele identificate prezintă fracții microscopice grosiere și medii 200-500 μm diametru, dar și fracții periculoase pentru sănătatea umană cum ar fi PM10; PM2,5. Un merit deosebit al activității de cercetare dezvoltată în cadrul tezei este identificarea fracțiilor minerale de tipul PM1 care includ particule având maxim 1 μm diametru, majoritatea fiind structuri submicronice din care regăsim fragmente monolitice dar și asocieri de nanoparticule.

O premieră științifică din punct de vedere al protecției mediului realizată în această teză de doctorat este identificarea nanoparticulelor prezente în praful stradal. Astfel prin analizele efectuate s-a stabilit că în toate probele de praf stradal colectate avem nanoparticule de muscovit și caolinit cu diametre în domeniul 40-60 nm și nano-particule de cuarț cu diametrul situat în jurul valorii de 90 nm.

Prezența fracțiilor microscopice fine – PM10 și PM2,5, foarte fine PM1 și ultrafine -nanoparticulele aduc în discuție posibilitatea de antrenare a acestora în atmosferă. Folosind facilitățile stațiilor de monitorizarea calității aerului din Strada Dâmboviței și Aurel Vlaicu au fost prelevate mostre reprezentative de pulberi colectate din atmosferă Compoziția mineralogică și dimensiunile particulelor de pulberi sedimentabile coincid cu cele observate pentru praful din cele două străzi de referință. Remarcăm un conținut ridicat de fracție PM10 care are preponderent în compoziție cuarț și calcit, precum și un conținut semnificativ de fracții PM2,5 cu preponderența particulelor argiloase (muscovit și caolinit). Include în categoria PM2,5 am observat particule având diametre de până la 1 μm fapt care indică și prezența fracțiilor PM1. În această fracție de tipul PM2,5 am întâlnit și cantități semnificative de oxihidroxizi de fier sub formă de

lepidocrocit și goethit având o distribuție similară cu cea observată în praful stradal.

Măsurătorile zilnice a PM10 ne arată că atât în Strada Dâmboviței cât și în Strada Aurel Vlaicu avem emisii semnificative de astfel de pulberi dar se situează sub valorile maxime admisibile. Aceasta arată că situația este sub control. Am observat o dependență a valorilor zilnice măsurate care depinde de:- intensitatea traficului auto: în zilele cu trafic intens (miercuri, joi, vineri) s-au măsurat valori mai mari decât în zilele cu trafic mai redus (sâmbătă, duminică); - cantitatea de precipitații: cu cât umiditatea din aer este mai ridicată și cu căderea de precipitații emisiile de PM10 sunt mai reduse. Aceasta, odată datorită fixării la sol a particulelor susceptibile de a fi antrenate în atmosferă și pe de altă parte datorită antrenării la sol a celor din atmosferă prin intermediul picăturilor de apă. - incidența anotimpurilor: în timpul anotimpurilor bogate în precipitații nivelul emisiilor este semnificativ mai redus. Iarna ar trebui să fie cel mai redus datorită păturii de zăpadă care se întinde peste sursele formatoare de praf.

Măsurătorile de PM2,5 urmează tiparul celor de PM10, valorile măsurate zilnic situându-se sub valoarea maximă admisibilă. Remarcăm același tip de sensibilitate a valorii zilnice măsurate depinzând de intensitatea traficului auto, de nivelul precipitațiilor și de anotimp ca și în cazul pulberilor de tipul PM10. Analizele de compoziție arată preponderența mineralelor argiloase în raport cu celelalte minerale (cuarț, calcit, lepidocrocit și goethit, și după caz portlandit).

O realizare remarcabilă din prezenta teză de doctorat o constituie conturarea clasei de particule de tipul PM1. Această clasă de particule nu este standardizată încă și nu există normative legale care să institue monitorizarea acesteia precum și stabilirea unei limite maxime admisibile. Conform legislației actuale în vigoare cantitățile de material pulverulent aferente PM1 se măsoară cumulat în clasa PM2,5.

Datorită avansului deosebit în investigarea microscopică oferită de microscopale TEM și AFM am reușit evidențierea unei clase speciale de particule materiale din aer și anume PM0,5. Prin aceasta definim particulele materiale cu diametru maxim de 500 nm. Identificarea acestor particule atât în praful stradal cât și în probele colectate din atmosferă este un element de noutate, chiar o premieră în acest sens. Meritul deosebit îl constituie dezvoltarea modalității optime de etalare a unui film solid de particule din praf sau colectate din aer astfel încât să poată fi vizualizate optim la microscopul AFM, preum și obținerea și interpretarea imaginilor AFM. Astfel am putut oferi o caracterizare morfologică și dimensională completă a particulelor investigate datorită faptului că la microscopia AFM putem măsura și înălțimea probelor precum și rugozitatea suprafeței (cu

posibilitatea trasării de profile care să evidențieze caracteristicile particulelor în cauză). Rezultatele obținute prin microscopie AFM au fost confirmate prin confruntarea cu imaginile de microscopie TEM care au arătat o concordanță foarte bună. Într-un final, am elucidat componența nanoparticulelor din clasa PM_{0,5} și anume muscovit și caolinit cu dimaetru cuprins între 40-60 nm și cuarț cu diametrul în jurul valorii de 90 nm. Faptul este identic cu cel al nanoparticulelor evidențiate în praful stradal. În concluzie aceste nanoparticule din atmosferă provin din praful stradal.

Dacă la propagarea particulelor de praf în atmosferă contribuie fenomenele de fragmentare și de dispersare, atunci la adunarea acestor particule trebuie identificate și favorizate fenomenele de coalescență. În special am dori coalescența particulelor foarte fine care prezintă un risc major pentru sănătate. Prin urmare, o altă contribuție personală în cadrul acestei teze de doctorat este identificarea prin intermediul investigațiilor fizico chimice a mecanismelor care conduc la coalizarea particulelor foarte fine și la formarea de particule mai mari. Aceste mecanisme sunt: - aderența nanoparticulelor pe suprafața particulelor mai mari (submicronice) fapt evidențiat prin microscopie AFM și TEM; - coalescența nanoparticulelor cu formare de particule submicronice. Umiditatea adecvată este de natură să promoveze această coalescență a particulelor fine astfel încât praful colectat din stradă să fie convertit la peleți, care la rândul lor trebuie să fie înglobați într-o masă de pământ reavăn. În felul acesta, praful stradal este reciclat în masa de pământ, care la rândul ei va fi folosită pentru reabilitarea spațiilor verzi din mediul urban. În felul acesta, praful este colectat și refolosit pentru diminuarea surselor primare de praf. În felul acesta, este de așteptat reducerea semnificativă a componentei minerale fine și foarte fine din suspensiile pulverulente atmosferice. În acest sens un alt merit al tezei este cel de a fi testat unele compoziții de pământ tratat cu praf stradal în diferite proporții. S-a constatat că tratarea cu până la 30 % praf în masa de pământ reavăn conduce la o bună dezvoltare atât a florei spontane cât și a plantelor ornamentale.

7. BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

5. M. Bright, D. Burnie, T. Constable, P. Simons, - „1000 Wonders of Nature”, *Toucan Books*, London, **cap. 16**, 431- 441, (2001).
6. M. Barnea, C. Papadopol, - „Poluarea și Protecția Mediului”, *Editura Științifică și Enciclopedică*, București, **Cap. II**, 23-75, (1975).
7. M. P. Keuken, M. Moerman, M. Voogt, M. Blom, E. P. Weijers, T. Rockmann, U. Dusek – „Source contributions to PM_{2.5} and PM₁₀ at an urban background and a street location”, *Atmospheric Environment*, **71**, 26-35, (2013).
8. A. Okorie, J. Entwistle, J. R. Dean, - „Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing”, *Chemosphere*, **86**(5), 460-467, (2012).
9. R. Khanal, H. Furumai, F. Nakajima, - „Toxicity assessment of size-fractionated urban road dust using ostracod *Heterocypris incongruens* direct contact test”, *Journal of Hazardous Materials*, **264**, 53-64, (2014).
10. A. Karanasiou, T. Moreno, F. Amato, J. Lumbreras, A. Narros, R. Borge, A. Tobías, E. Boldo, C. Linares, J. Pey, C. Reche, A. Alastuey, X. Querol, - “Road dust contribution to PM levels – Evaluation of the effectiveness of street washing activities by means of Positive Matrix Factorization”, *Atmospheric Environment*, **45**, 2193-2201, (2011).
11. B. Jancsek-Turoczi, A. Hoffer, I. Nyiro-Kosa, A. Gelencser, - „Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust”, *Journal of Aerosol Science*, **65**, 69-76, (2013).
12. C. L. Dias, M. L. S. Oliveira, J. C. Hower, S. R. Taffarel, R. M. Kautzmann, L. F. O. Silva, - „Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil”, *International Journal of Coal Geology*, **122**, 50-60, (2014).
13. R. B. Finkelman, G. B. Stracher, - „Environmental and Health Impacts of Coal Fires”, *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*, **Chapter 7**, 116-125, (2011).
14. E. Zuskin, J. Mustajbegovic, J. D. Jelinic, J. Pucarin-Cvetkovic, M. Milosevic, - „Effects of volcanic eruptions on environment and health”, *Arh. Hig. Rada Toksikol.*, **58**(4), 479-486, (2007).
15. Environmental Literacy Council, National Science Teachers Association – „Earthquakes, Volcanoes, and Tsunamis”, *Resources for Environmental Literacy*, 1-28, (2007).
16. A. Thorpe, R. M. Harrison – „Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review”, *Science of The Total Environment*, **400**, 270-182, (2008).
17. K. Clarke, H.-O. Kwon, S.-D. Choi – „Fast and reliable source identification of criteria air pollutants in an industrial city”, *Atmospheric Environment*, **95**, 239-248, (2014).
18. E. Dumitriu, V. Hulea, - „Metode catalitice eterogene aplicate în protecția mediului”, *Editura BIT*, Iași, 61-78, (1997).
19. S. Mănescu, S. Dumitrache, M. Cucu, E. Fuiuogă, - „Igienă mediului”, *Editura Medicală București*, (1981).
20. Y. Sun, X. Hu, J. Wu, H. Lian, Y. Chen, - „Fractionation and health risks of atmospheric particle-bound As and heavy metals in summer and winter”, *Science of The Total Environment*, **493**, 487-494, (2014).
21. C. Wen, M. Xu, D. Yu, C. Sheng, H. Wu, P. an Zhang, Y. Qiao, H. Yao, - “PM₁₀ formation during the combustion of N₂-char and CO₂-char of Chinese coals”, *Proceedings of the Combustion Institute*, **34**(2), 2383-2392, (2013).
22. L. Makra, I. Ionel, Z. Csépe, I. Matyasovszky, N. Lontis, F. Popescu, Z. Sümegey, - “The effect of different transport modes on urban PM₁₀ levels in two European cities”, *Science of the Total Environment*, **458-460**, 36-46, (2013)..

31. M. Diociaiuti, M. Balduzzi, B. De Berardis, G. Cattani, G. Stacchini, G. Ziemacki, A. Marconi, L. Paoletti, - "The Two PM_{2.5} (Fine) and PM_{2.5-10} (Coarse) Fractions: Evidence of Different Biological Activity", *Environmental Research Section A*, **86**(3), 254-262, (2001).
32. A. M. Moldoveanu - "Poluarea aerului cu particule", *Editura Matrix Rom*, București, 45-49, (2005).
33. S. T. Martin, M. O. Andreae, P. Artaxo, D. Baumgardner, Q. Chen, A. H. Goldstein, A. Guenther, C. L. Heald, O. L. Mayo, Bracero, P. H. McMurry, T. Pauliquevis, U. Pöschl, K. A. Prather, G. C. Roberts, S. R. Saleska, M. A. Silva Dias, D. V. Spracklen, E. Swietlicki, I. Trebs. - "Sources and properties of Amazonian aerosol particles", *Reviews of Geophysics*, **48**(2), 1-42, (2010).
34. T. Moreno, T. P. Jones, R. J. Richards, - "Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK", *Science of The Total Environment*, **334-335**, 337-346, (2004).
35. C. Gunawardana, A. Goonetilleke, P. Egodawatta, L. Dawes, S. Kokot, - "Source characterization of road dust based on chemical and mineralogical composition", *Chemosphere*, **87**(2), 163-170, (2012).
42. N. Bai, M. Khazaei, S. F. van Eeden, I. Laher - „The pharmacology of particulate matters air pollution-induced cardiovascular dysfunction”, *Pharmacology and Therapeutics*, **113**(1), 16-29, (2007).
47. X. Querol, A. Alastuey, S. Rodriguez, M. M. Viana, B. Artinano, P. Salvador, E. Mantilla, S. Garcia do Santos, R. Fernandez Patier, J. de La Rosa, A. Sanchez de la Campa, M. Menendez, J. J. Gil, - "Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain", *Science of the Total Environment*, **334-335**, 359-376, (2004).
48. J. Berger, B. Denby, - „A generalised model for traffic induced road dust emissions. Model description and evaluation”, *Atmospheric Environment*, **45**(22), 3692-3703, (2011).
49. M. C. Green, J. C. Chow, M.-C. O. Chang, L.-W. A. Chen, H. D. Kuhns, V. R. Etyemezian, J. G. Watson - "Source apportionment of atmospheric particulate carbon in Las Vegas, Nevada, USA", *Particulology*, **11**(1), 110-118, (2013).
50. A. Penn, G. Murphy, S. Barker, W. Henk and L. Penn - "Combustion-derived ultrafine particles transport organic toxicants to target respiratory cells", *Environmental Health Perspectives*, **113**(8), 956-963, (2005).
51. P. Dagsson-Waldhauserova, O. Arnalds, H. Olafsson - "Long-term frequency and characteristics of dust storm events in Northeast Iceland (1949-2011)", *Atmospheric Environment*, **77**, 117-127, (2013).
53. V. P. Aneja, B. Wang, D. Q. Tong, H. Kimball, J. Steger - "Characterization of Major Chemical Components of Fine Particulate Matter in North Carolina", *Journal of the Air & Waste Management Association*, **56**(8), 1099-1107, (2006).
58. Directiva 2008/50/CE A Parlamentului European si a Consiliului din 21 mai 2008 privind calitatea aerului înconjurător si un aer mai curat pentru Europa, Jurnalul Oficial al Uniunii Europene, RO: L152, 1-44, (2008).
60. M. R. Perrone, S. Becagli, J. A. Garcia Orza, R. Vecchi, A. Dinovi, R. Udisti, M. Cabello, - "The impact of long-range-transport on PM1 and PM2,5 at a Central Mediterranean site", *Atmospheric Environment*, **71**, 176-186, (2013).
62. L. Zhang, Y. Ninomuya, T. Yamashita, - "Formation of submicron particle matter (PM₁) during coal combustion and influence of reaction temperature", *Fuel*, **85**(10-11), 1446-1457, (2006).
63. L. Jian, Y. Zhao, Y.-P. Zhu, M.-B. Zhang, D. Bertolatti, - „An application of ARIMA model to predict submicron particle concentrations from meteorological factor sat a busy roadside in Hangzhou, China", *Science of the Total Environment*, **426**, 336-345, (2012).
64. J. Tao, Z. Shen, C. Zhu, J. Yue, J. Cao, S. Liu, L. Zhu, R. Zhang, - „Seasonal variations and chemical characteristics of sub-micrometer particles (PM₁) in Guangzhou, China", *Atmospheric Research*, **118**, 222-231, (2012).

65. Y. Cheng, S. C. Zou, S. C. Lee, J. C. Chow, K. F. Ho, J. G. Watson, Y. M. Han, R. J. Zhang, F. Zhang, P. S. Yau, Y. Huang, Y. Bai, W. J. Wu, - „Characteristics and source apportionment of PM₁ emissions at a roadside station”, *Journal of Hazardous Materials*, **195**, 82-91, (2011).
66. A. Przybysz, A. Saebo, H. M. Hanslin, S. W. Gawronski, - „Accumulation of particulate matter and trace elements on vegetation as affected by pollution level, rainfall and the passage of time”, *Science of the Total Environment*, **481**, 360-369, (2014).
67. F. Mirante, P. Salvador, C. Pio, C. Alves, B. Artinano, A. Caseiro, M. A. Revuelta, - „Size fractionated aerosol composition at roadside and background environments in the Madrid urban atmosphere”, *Atmospheric Research*, **138**, 278-292, (2014).
68. C. Reche, M. Viana, F. Amato, A. Alastuey, T. Moreno, R. Hillamo, K. Teinila, K. Saarnio, R. Seco, J. Penuelas, C. Mohr, A.S.H. Prevot, X. Querol, - „Biomass Burning contributions to urban aerosols in an Coastal Mediterranean City”, *Science of The Total Environment*, **427-428**, 175-190, (2012).
77. S. R. Ardkapan, M. S. Johnson, S. Yazdi, A. Afshari, N. C. Bergso, - „Filtration efficiency of an electrostatic fibrous filter: Studying filtration dependency on ultrafine particle exposure and composition”, *Journal of Aerosol Science*, **72**, 14-20, (2014).
106. N. Bilgin, H. A. Yeprem, S. Arslan, A. Bilgin, E. Gunay, M. Marsoglu, - “Use of waste marble powder in brick industry”, *Construction and Building Materials*, **29**, 449-457, (2012).
107. A. B. Yavuz, N. Turk, M. Y. Koca, - “Material properties of the Menderes Massif Marbles from SW Turkey”, *Engineering Geology*, **82**(2), 91-106, (2005).
108. A. S. Goudie and H. A. Viles, - “The thermal degradation of marble”, *Acta Universitatis Carolinae Geographica*, **XXXV**, sup., 35, 7-16, (2000).
109. O. Schenk, J. L. Urai and B. Evans, - “The effect of water on recrystallization behavior and grain boundary morphology in calcite-observations of natural marble mylonites”, *Journal of Structural Geology*, **27**(10), 1856-1872, (2005).
110. E. Franzoni and E. Sassoni, - “Correlation between microstructural characteristics and weight loss of natural stones exposed to simulated acid rain”, *Science of the Total Environment*, **412-413**, 278-285, (2011).
111. H. G. Krautner, - “Poiana Rusca Mountains”, *Ed. Sport Turism*, Bucuresti, 8, (1984).
112. O. Lacombe and P. Laurent, - “Determination of deviatoric stress tensors based on inversion of calcite twin data from experimentally deformed monophasic samples: preliminary results”, *Tectonophysics*, **225**, 189-202, (1996).
117. **A.-G. Hosu-Prack**, I. Petean, G. Arghir, L.-D. Bobos, M. Tomoaia-Cotisel, - „Particulate matters found in urban street dust”, *Studia Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, **55**(3), 94-104, (2010).
127. J. E. Ferguson and D. E. Ryan, - “The elemental composition of street dust from large and small urban areas related to city type, source and particle size”, *The Science of the Total Environment*, **34**(1-2), 101-116, (1984).
128. D. J. Harris, - “A quantitative approach to the assessment of the environmental impact of building materials”, *Building and Environment*, **34**(6), 751-758, (1999).
147. N. Zajzon, E. Marton, P. Sipos, F. Kristaly, T. Nemeth, V. Kis-Kovács and T. G. Weiszburg, - “Integrated Mineralogical And Magnetic Study of Magnetic Airborne Particles from Potential Pollution Sources in Industrial-Urban Environment”, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **8**(1), 179-186, (2013).
148. Gh. Damian, F. Damian, D. Năşui, C. Pop and C. Pricop, - “The soils quality from the southern – eastern part of Baia Mare zone affected by metallurgical industry”, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **5**(1), 139-147, (2010).
157. W. De Poel, S. Pintea, J. Drnc, F. Carla, R. Felici, P. Mulder, J. Elemans, W. Van Enckevort, A. E. Rowan and E. Vlieg, - “Muscovite mica: Flatter than a pancake”, *Surface Science*, **619**, 19-24, (2014).

158. C. Giorio, A. Tapparo, L. A. Scapellato, M. Carrieri, L. Apostoli and G. B. Bartolucci, - "Field comparison of a personal cascade impact or sampler, an optical particle counter and CEN-EU standard methods for PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ measurement in urban environment", *Journal of Aerosol Science*, **65**, 111-120, (2013).
159. Y. Shi, J. Chen, D. Hu, L. Wang, X. Yang and X. Wang, - "Airborne submicron particulate (PM₁) pollution in Shanghai, China: Chemical variability, formation/dissociation of associated semi-volatile components and the impacts on visibility", *Science of the Total Environment*, **473-474**, 199-206, (2014).
167. L. D'Addio, C. Carotenuto, W. Balachandran, A. Lancia and F. Di Natale, - "Experimental analysis on the capture of submicron particles (PM_{0.5}) by wet electrostatic scrubbing", *Chemical Engineering Science*, **106**, 222-230, (2014).
168. J. T. Fox, F. S. Cannon, N. R. Brown, H. Huang and J. C. Furness, - "Comparison of a new, green foundry binder with conventional foundry binders", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **34**, 38-45, (2012).
171. S. Segura, V. Estelle, A. R. Esteve, M. P. Utrillas and J. A. Martinez-Lozano, - "Analysis of a severe pollution episode in Valencia (Spain) and its effect on ground level particulate matter", *Journal of Aerosol Science*, **56**, 41-52, (2013).

LISTA ARTICOLELOR PUBLICATE

A) Articole ISI (8 PUBLICAȚII)

1. M. Tomoaia-Cotișel, C. Prejmorean, Gh. Tomoaia, A. Mocanu, M. Trif, A. Bădănoiu, T. Buruiiană, O. Horovitz and **A.-G. Hosu-Prack**, “Characterization by atomic force microscopy of some composites based on surface active glasses and copolymers”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, JOAM, **10**(4), 937-941, (2008).

IF = 0.577; IF conform JCR 2015 = 0.383; IF pe ultimii 5 ani = 0.435

2. **A.-G. Hosu-Prack**, I. Petean, G. Arghir, L.-D. Boboș and M. Tomoaia-Cotișel, “Particulate matters found in urban street dust”, *Studia, Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **55**(3), 93-104, (2010).

IF = 0.231; IF conform JCR 2015 = 0.148; IF pe ultimii 5 ani = 0.141

3. R. F. Câmpean, I. Petean, M. Băraian, **A.-G. Hosu-Prack**, D. Ristoiu, G. Arghir, - “Mineral Particulate Matter from the St. Ana Lake sand Related to the Water Suspensions”, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **7**(2), 57 - 66, (2012).

IF = 1.495; IF conform JCR 2015 = 0.730; IF pe ultimii 5 ani = 0.835

4. **A.-G. Hosu-Prack**, I. Petean, G. Arghir, L.-D. Bobos, I. Iurcut and M. Tomoaia-Cotișel, - “Marble Nano Erosion Under Acid Rain Evidenced by Atomic force Microscopy”, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **8**(4), 75-82, (2013).

IF = 0.727; IF conform JCR 2015 = 0.730; IF pe ultimii 5 ani = 0.835

5. R. D. Pasca, Gh. Tomoaia, A. Mocanu, I. Petean, **A.-G. Paltinean**, O. Soritau, M. Tomoaia-Cotișel, - “Porous Collagen Scaffolds for Bone Regeneration”, *Studia, Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **60**(3), 257- 264 (2015).

IF = 0.191; IF conform JCR 2015 = 0.148; IF pe ultimii 5 ani = 0.141

6. **A.-G. Paltinean**, I. Petean, G. Arghir, D. F. Muntean, L.-D. Bobos & M. Tomoaia-Cotișel, - “Atmospheric Induced Nanoparticles Due to the Urban Street Dust”, *Particulate Science and Technology*, **34**(5), 580-585 (2015).

IF = 0.523; IF conform JCR 2015 = 0.707; IF pe ultimii 5 ani = 0.672

7. **A.-G. Hosu-Prack**, I. Petean, G. Arghir, L.-D. Bobos and M. Tomoaia-Cotișel, “Nano-Scale Particulate Matters Found In Urban Street Dust In Cluj-Napoca, Romania”, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **11**(3), 539-546, (2016).

IF = 0.630; IF conform JCR 2015 = 0.730; IF pe ultimii 5 ani = 0.835

8. **A.-G. Paltinean**, I. Petean, G. Arghir, D.F. Muntean, and M. Tomoaia-Cotișel, “Silicates Fragmentation a Source Atmosphere Dispersed Nano – Particulate Matter”, *Revista de Chimie*, **67**(6), 1118-1123, (2016).

IF = 0.810; IF conform JCR 2015 = 0.956; IF pe ultimii 5 ani = 0.812

B) Articole BDI (2 PUBLICAȚII)

- 1) **A.-G. Hosu-Prack**, I. Petean, L.-D. Bobos, M. Tomoaia-Cotisel, “Physical and chemical characterization of the street dust in dispersed systems”, *Annals of “Dunarea de jos” University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical mechanics, Fascicle II, Year III (XXXIV)*, 92-96, (2011), Galati University Press, ISSN 2067-2071. **Revista CNCISIS**.
- 2) **A.-G. Hosu-Prack** and M. Tomoaia-Cotisel, “Particulate matters found in urban street dust of Cluj-Napoca”, *published in Proceedings, Knowledge, Culture, Science, The Fundament of Quality of Life in Society*, Edited by: Ioana Ionel, Speranta Stanescu, Daniel Vizman, *Editura Politehnica*, Timisoara, 2011, 120 – 124, (2011). ISBN 978 – 606 – 554 – 314 – 0.

C) Lucrari prezentate la Conferinte (11 PUBLICAȚII)

- 1) **G.-A. Hosu-Prack**, G. Arghir, L.-D. Bobos, I. Petean, - “Identificarea fazelor cristaline constituinte ale unei mostre de praf stradal”, a IX-a Conferinta Multidisciplinara Nationala cu Participare Internationala, “Profesorul Dorin Pavel Fondatorul Hidroenergeticii Romanesti”, organizator AGIR, Sebes, 2009, Stiinta si Inginerie, vol. XVI, Editura AGIR, 2009, Bucuresti, ISBN 978-973-720-246-8, p.251-258.
- 2) **A.-G. Hosu-Prack** a prezentat lucrarea: **A.-G. Hosu-Prack** and M. Tomoaia-Cotisel, “Particulate matters found in urban street dust of Cluj-Napoca”, “*Humboldt-Kolleg: Knowledge, Culture, Science The Fundament Of Quality Of Life In Society*”, Timisoara, Nov. 23-28, (2010). (**Poster**).
- 3) **A.-G. Hosu-Prack** a prezentat lucrarea: “Evidentierea particulelor microscopic fine PM in praful stradal” in *Proceedings of the 7th International Conference “Students for Students”, Cluj-Napoca, Romania, 23-25 April 2010*, p.50-51, ISBN 978-973-133-738-8. (**Poster**).
- 4) **A.-G. Hosu-Prack** a prezentat lucrarea: **A.-G. Hosu-Prack**, I. Petean, L.-D. Bobos and M. Tomoaia-Cotisel, “Physical and chemical characterization of the street dust in dispersed systems”, *The 10th International Conference on Colloid and Surface Chemistry (Cea de a 10-a Conferinta de Chimia Coloizilor si a Suprafetelor cu Participare Internationala, Ediție omagială dedicată Anului Internațional al CHIMIEI – 2011)*, “Dunarea de jos” University of Galati, Galati, June 9-11, 2011. (**Prezentare orala**).
- 5) Gh. Tomoaia, L.-B. Pop, G. Furtos, C. Prejmorean, I. Petean, R.-D. Pasca, **A.-G. Hosu-Prack**, A. Mocanu, M. Tomoaia-Cotisel, - “The effect of various calcium phosphate particles on collagen mineralization”, *The 3rd Workshop and 4th Management meeting of the COST TD0903 Understanding and Manipulating Enzymatic and Proteomic Processes in Biomineralization*, Cluj-Napoca, Romania, 11th-13th October, 2011.
- 6) **A.-G. Caprar**, I. Petean, G. Arghir, L.-D. Bobos, I. Iurcut, M. Tomoaia-Cotisel, - “Marble Nanoerosion Under Acid Rain Evidenced by Atomic Force Microscopy”, *The XXXII-nd Romanian Chemistry Conference*, Caciulata, Romania, 3-5 October, 2012, Poster Presentation, Poster Session V., No. 17.

7) Gh. Tomoaia, **A.-G. Hosu-Prack**, I. Petean, A. Mocanu, M. Tomoaia-Cotisel, The Effect of Hydroxyapatite Nanoparticles on Collagen Mineralization, Cost Action TD0906, WG3 and WG4 Scientific Workshop Biological Adhesives: from Biology to Biomimetics, Cluj-Napoca, 9-11 April (2013), pag. 55.

8) **A.-G. Caprar**, I. Petean, G. Arghir, L.-D. Bobos, I. Iurcut, M. Tomoaia-Cotisel, - "Nano erosion of marble under acid rain. AFM investigation", *The 11th Conference on Colloid and Surface Chemistry*, Iasi, Romania May 9-11, (2013), Poster No. 15. **First prize for poster.**

9) **A.-G. Hosu-Prack**, I. Petean, G. Arghir, D. F. Muntean, M. Tomoaia-Cotisel, - "Air Induced Nano - Features due to the Urban Street Dust", *DUST2014 - 1st International Conference on Atmospheric Dust - Italy*, 1 - 6 June 2014, Abstract Book, p. 182, ISBN 978-88-7522-095-2.

10) . R.D. Pașca, Gh. Tomoaia, A. Mocanu, I. Petean, **A. G. Hosu-Prack** and M. Tomoaia-Cotișel, - "Fibrous Structures of Collagen Type I Investigated by Langmuir-Blodgett Technique and AFM", The 5th Conference on Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems (*BioNanoSpec 2014*), Cluj-Napoca, România, September 7-10, 2014.

11) R.D. Pașca, Gh. Tomoaia, A. Mocanu, I. Petean, C. Garbo, **A.G. Paltinean**, M. Tomoaia-Cotisel, - "The interaction between collagen, hydroxyapatite and APTES. Langmuir-Blodgett and AFM study", The 11th International Conference on Physics of Advanced Materials, Cluj-Napoca, România, September 8-14, 2016, Poster Presentation, Abstract book pp. 200.

Scoala de vară

1. Participare la școala de vară: 2nd EBSA BIOPHYSICS COURSE ON: Membrane Biophysics and Lipid-Protein Interaction, that took place in BORDEAUX-LACANAU from (24-29 June 2012).

Distincții

1. Bursă de Performanță Științifică atribuită în anul 2009-2010 de Universitatea Babeș-Bolyai în calitate de student al Facultății de Chimie și Inginerie Chimică conform listei aprobate în ședința Consiliului de Administrație din data de 23.11.2009. Aceasta se adevărește prin Adeverința cu Nr. 30746 din data 03.05.2012 depusă la dosarul de susținere a tezei de doctorat.