



UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MEDIULUI
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚA MEDIULUI



REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Soluția Hibridă:

**Remedierea Eficientă a Apelor Reziduale cu
Adsorbantți Sustenabili Inovatori**



Student Doctorand:

Iolanda-Veronica GANEA

Conducător de Doctorat:

Prof. Univ. Dr. Laurențiu-Călin BACIU

Cluj-Napoca,

2025

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

LISTA TABELELOR.....	5
LIST FIGURILOR.....	7
MULȚUMIRI	17
PREZENTARE GENERALĂ A CONTRIBUȚIILOR ȘTIINȚIFICE ȘI A REALIZĂRILOR DIN TIMPUL CERCETĂRII DOCTORALE.....	20
A. Publicații în Reviste Indexate ISI	20
B. Publicații în Volumele Conferințelor.....	20
C. Brevete și Contribuții la Proprietatea Intelectuală	21
D. Prezentări în Cadrul Conferințelor Internaționale.....	22
E. Prezentări în Cadrul Conferințelor Naționale.....	24
F. Distincții și Premii	25
G. Mobilități și Colaborări de Cercetare	25
H. Proiecte și Granturi de Cercetare.....	26
I. Coordonarea Lucrărilor de Licență	26
SUMMARY.....	27
REZUMAT	30
LISTA ABREVIERILOR ȘI ACRONIMELOR	33
INTRODUCERE	35
1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE	39
1.1. Resurse de Apă: Disponibilitate, Distribuție și Importanță	39
1.2. Calitatea Apei.....	48
Parametrii Generali	48
Legislația Privind Calitatea Apei	50
1.3. Poluarea Apei.....	51
Prezentare Generală	51

Tipuri de Poluanți din Ape.....	52
Efecte Induse de Poluarea Apei	59
1.4. Procese de Tratare a Apelor Uzate	64
Generalități.....	64
Procesul de Adsorbție	67
Importanța Decontaminării Apelor Uzate.....	81
2. Prelucrarea Datelor și Cartografierea Literaturii Științifice	82
2.1. Analiza Bibliometrică Asupra Materialelor Pentru Adsorbția Metalelor Grele.....	82
2.2. Analiza Bibliometrică Asupra Materialelor Pentru Adsorbția Coloranților.....	90
2. MATERIALE ȘI METODE.....	99
2.1. Prelucrarea Datelor și Cartografierea Literaturii Științifice	99
2.2. Substanțe Chimice și Reactivi	107
2.3. Proceduri de Sinteză a Materialelor	107
A. Nanostructuri Eco-Inovatoare	108
B. Biopolimeri Sustenabili.....	111
C. Compozite Minerale Prietenoase cu Mediul.....	113
D. Compozite pe Bază de Deșeuri Reciclate	114
2.4. Echipamente Utilizate	116
2.4.1. Spectroscopie în Infraroșu cu Transformată Fourier (FTIR).....	116
2.4.2. Microscopie Electronică de Transmisie (TEM), Microscopie Electronică de Baleiaj (SEM) Spectroscopie de Raze X cu Dispersie de Energie (EDX)	116
2.4.3. Măsurători Magnetice (VSM).....	116
2.4.4. Analiză Termogravimetrică (TGA).....	116
2.4.5. Analiza Difrakției de Raze X pe Pulberi (XRPD)	117
2.4.6. Spectroscopie Fotoelectronică de Raze X (XPS)	117
2.4.7. Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară pe solide (ss-NMR).....	117

2.4.8. Analiză Brunauer-Emmett-Teller (BET)	118
2.4.9. Spectrometrie de Adsorbție Atomică (AAS)	118
2.4.10. Spectroscopie Ultraviolet-Vizibil (UV-VIS)	118
2.4.11. Împrăștierea Dinamică a Luminii (DLS) și Analiza Potențialului Zeta	119
2.4.12. Parametrii Fizico-Chimici.....	119
2.5. Experimente de Adsorbție	119
2.5.1. Teste de Adsorbție	119
2.5.2. Studii de Echilibru de Adsorbție	122
2.5.3. Cinetica Adsorbției	125
2.5.4. Studii Privind Reciclabilitatea Materialului	130
2.5.5. Prelevarea Probelor de Apă Contaminată	130
2.5.6. Modelare 3D a Adsorbției	132
2.5.7. Analiza Statistică.....	133
2.5.8. Modelare cu Rețele Neuronale Artificiale	135
3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII.....	138
3.1. Prepararea și Caracterizarea Materialelor.....	138
3.1.1. Nanostructuri Magnetice MNP@PAAA-NTA, MNP@PAAA-DA și MNP@PAAA-FA.....	141
3.1.2. Nanostructuri Polimerice ZD și ZT.....	153
3.1.3. Chitosan Modificat CHIT-PAAA.....	164
3.1.5. Montmorilonit Modificat MMT-PBAAA-DA	177
3.1.6. Compozit pe Bază de Coji de Banane și Praf de Piatră (BPSD)	182
3.1.7. Compozit pe Bază de Coji de Pepene Verde și Zaț de Cafea (WRCG)	188
3.1.8. Compozit pe Bază de Coji de Pepene Verde și Praf de Piatră (WRSD).....	193
3.2. Experimente de Adsorbție	198
3.2.1. Experimente pe Soluții Stock.....	198

3.2.2. Experimente pe Probele de Apă Contaminată Prelevate	274
4. CONCLUZII.....	284
BIBLIOGRAFIE	289
ANEXE.....	339

LISTA ABREVIERILOR ȘI ACRONIMELOR

AAS – Spectrometrie de Absorbție Atomică

BET – Analiză Brunauer-Emmett-Teller

BP – Coajă de banană

BPSD – Compozit pe bază de coajă de banană și praf de piatră

CG – Zaț de cafea

CHIT - Chitosan

CHIT-PAAA - Chitosan modificat cu poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic)

DA – Dopamină

DLS – Împrăștierea Dinamică a Luminii

EC – Conductivitate electrică

FA – Acid folic

FTIR - Spectroscopie în Infraroșu cu Transformată Fourier

MMT - Montmorilonit

MMT-PBAAA - Montmorilonite modificat cu poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic)

MMT-PBAAA-DA - Montmorilonite modificat cu poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină

MNPs – Nanoparticule magnetice

MNP@PAAA-DA - Nanostructuri magnetice pe bază de poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină

MNP@PAAA-FA – Nanostructuri magnetice pe bază de poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu acid folic

MNP@PAAA-NTA - Nanostructuri magnetice pe bază de poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu $N\alpha$, $N\alpha'$ -bis(carboximetil)-*L*-lizină

MNS – Nanostructuri magnetice

NTA - $N\alpha$, $N\alpha'$ -bis(carboximetil)-*L*-lizină

ORP – Potențial de Oxidare – Reducere

PAAA-CL-XLD - Poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) reticulat cu *p*-xilendiamină

PAAA-DA - Poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină

PAAA-NTA - Poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu $N\alpha$, $N\alpha'$ -bis(carboximetil)-*L*-lizină

PBAAA – Poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic)

pH - Scara logaritmică folosită pentru a indica aciditatea sau alcalinitatea unei soluții apoase

S – Salinitate

SD – Praf de piatră

ss-NMR – Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară pe solide

SEM – Microscopie Electronică de Baleiaj

TDS – Total Solide Dizolvate

TEM – Microscopie Electronică de Transmisie

TGA – Analiza Termogravimetrică

UV-VIS – Spectroscopie în Ultraviolet și Vizibil

VSM - Magnetometrie cu Probă Vibrantă

XRPD – Difracție de Raze X pe pulberi

XPS – Spectroscopie Fotoelectronică de Raze X

ZD – Nanoparticule Zein-DMAB

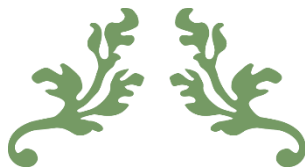
ZT – Nanoparticule Zein-Tween80

WR – Coajă de pepene verde

WRCG – Compozit pe bază de coajă de pepene verde și zaț de cafea

WRSD – Compozit pe bază de coajă de pepene verde și praf de piatră

Cuvinte-cheie: poluarea apei, contaminarea cu metale, poluarea cu coloranți, materiale hibride, remediarea apelor uzate, adsorbanți verzi inovatori, nanostructuri eco-inovatoare, biopolimeri sustenabili, composite minerale prietenoase cu mediul, composite pe bază de deșeuri reciclate



INTRODUCERE

Astronomul Regal britanic, Profesorul Sir Martin Rees, a subliniat în prelegerile Reith ale BBC din 2010, intitulate „*Orizonturi științifice*”, impactul extraordinar pe care omenirea îl are acum asupra viitorului planetei noastre: *“Acesta este un secol crucial. Pământul a existat timp de 45 de milioane de secole. Dar acesta este primul în care o singură specie – a noastră – poate determina, în bine sau în rău, viitorul întregii biosfere”* (Rees, 2010). Această afirmație sugerează că umanitatea a ajuns într-un moment de cotitură în istorie, în care acțiunile noastre au potențialul fie de a proteja, fie de a deteriora definitiv mediul și, implicit, toate formele de viață care depind de acesta. Având în vedere provocările de mediu din ce în ce mai numeroase, este responsabilitatea noastră să ne concentrăm mai mult pe găsirea unor modalități noi de a ne proteja „căminul”.

Resursele de apă, care reprezintă unul dintre elementele esențiale pentru susținerea vieții, sunt tot mai amenințate. Creșterea populației globale, alături de activitățile agricole și industriale, au contribuit substanțial la contaminarea apei. Potrivit Esrey et al. (1991) și WaterAid & Tearfund (2001), lipsa canalizării, accesul insuficient la sursele de apă și contaminarea apei cauzează 80% dintre toate bolile în țările în curs de dezvoltare. Președintele american Lyndon B. Johnson a avertizat asupra pericolelor neglijării unei gestionări corecte a resurselor de apă, într-o scrisoare adresată Președintelui Senatului și Președintelui Camerei Reprezentanților în anul 1968, declarând: *“O națiune care nu planifică inteligent dezvoltarea și protecția apelor sale prețioase va fi condamnată să se ofilească din cauza miopiei sale. Lecțiile dure ale istoriei sunt clare, scrise pe nisipurile pustiite și ruinele unor civilizații cândva mândre”* (Johnson, 1968). Utilizarea termenilor „*nisipuri pustiite și ruine*” evidențiază faptul că eșecul în gestionarea înțeleaptă a apei poate conduce chiar la prăbușirea civilizațiilor, asemenea altor evenimente din trecutul omenirii. În ultimul secol, acest factor de mediu a devenit o resursă vulnerabilă, astfel că gestionarea și

protejarea sa au devenit priorități globale. În ciuda progreselor realizate în dezvoltarea de materiale noi pentru tratarea apelor uzate, adsorbanții existenți prezintă adesea limitări legate de eficiență, costuri sau probleme de toxicitate. În acest context, este esențial să sprijinim inițiativele ecologice care promovează un mediu curat și să facem față provocărilor de decontaminare a apelor uzate utilizând „soluții verzi”.

Pornind de la această premisă, **tema prezentei teze** intitulată „*Soluția hibridă: remediarea eficientă a apelor uzate cu adsorbanți inovatori și sustenabili*” se concentrează pe dezvoltarea unor materiale inovatoare și evaluarea potențialului acestora de a fi utilizate în tratarea apelor uzate, îmbinând domeniile protecției mediului, științei materialelor și sănătății publice.

Teza își propune să răspundă provocărilor menționate anterior printr-un studiu integrat asupra a patru categorii de materiale noi cu aplicații în protecția mediului, combinând sinteza, caracterizarea și aplicabilitatea acestora în procesele de decontaminare.

Obiectivul general al acestei teze a constat în dezvoltarea unui ciclu complet, pornind de la prepararea și caracterizarea materialelor noi până la aplicarea acestora în adsorbția mai multor tipuri de poluanți din ape contaminate, cu scopul de a reduce expunerea și riscurile asociate asupra sănătății umane.

Obiectivele specifice stabilite în cadrul prezentei cercetări au fost atinse și au inclus: (i) sinteza celor patru categorii de materiale prin „*metode chimice verzi*”, (ii) caracterizarea acestora prin diverse tehnici structurale și morfologice, (iii) evaluarea performanței de adsorbție asupra poluanților anorganici (metale grele) și organici (coloranți sintetici), și (iv) investigarea și modelarea mecanismelor de adsorbție.

Această teză este structurată în **patru capitole**, după cum urmează: **Capitolul 1** include contextul teoretic, evidențiind problema tot mai acută a poluării apei și necesitatea inovării în domeniul tratării apelor uzate, precum și o analiză a literaturii științifice privind materialele utilizate pentru decontaminarea apelor uzate. **Capitolul 2** detaliază materialele și designul experimental utilizat în cadrul acestei cercetări, incluzând metodele de sinteză și caracterizare a materialelor, precum și protocoalele folosite pentru a evalua performanța de adsorbție după aplicarea acestora. **Capitolul 3** prezintă rezultatele experimentale obținute în urma desfășurării etapelor menționate anterior și include descrieri ale fiecărui material, caracterizarea proprietăților structurale și morfologice, rezultatele testelor privind performanța de adsorbție, precum și discuții comparative între rezultatele acestei cercetări și materialele raportate în literatura de specialitate.

Capitolul 4 rezumă principalele concluzii, evidențiind contribuțiile aduse domeniului și oferind recomandări pentru cercetări viitoare.

Importanța realizării acestui tip de studii este esențială, având în vedere amenințarea gravă pe care o reprezintă poluanții din apă atât pentru ecosisteme, cât și pentru sănătatea umană. Cercetarea de față **contribuie semnificativ la domeniul tratării apelor uzate și al protecției mediului**, prin explorarea potențialului unor materiale inovatoare și sustenabile de a îmbunătăți calitatea apei, punând totodată accent pe siguranța sănătății umane. Rezultatele pot avea aplicații extinse în remedierea mediului, oferind alternative mai sigure la metodele existente de tratare a apelor uzate. Această cercetare **susține eforturile naționale și internaționale actuale pentru asigurarea apei curate și sigure**, în concordanță cu principiile dezvoltării durabile și ale economiei circulare, precum și cu Obiectivele de Dezvoltare Durabilă ale Națiunilor Unite (SDGs), în special ODD 6 (Apă curată și sanitație) și ODD 4 (Sănătate și bunăstare).



1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE

1.1. Resursele de Apă: Disponibilitate, Distribuție și Importanță

Apa este una dintre cele mai abundente molecule de pe Pământ și este formată dintr-un atom de oxigen și doi atomi de hidrogen legați covalent (Lerner & Wilmoth Lerner, 2005). Aceasta reprezintă o resursă esențială pentru toate formele de viață și pentru numeroase sectoare economice precum agricultura, producerea de energie, activitățile industriale și recreative (Booth & Charlesworth, 2014). Suprafața planetei este acoperită cu apă în proporție de 71%, din care 97,5% reprezintă apă sărată (Ahuja, 2021). Apa dulce constituie mai puțin de 3% din totalul resurselor de apă disponibile la nivel mondial și este distribuită inegal, America și Asia beneficiind de cele mai mari cote (45%, respectiv 28%) dintre toate continentele (Musie & Gonfa, 2023). Doar 0,3% din totalul apei dulci este ușor accesibilă sub formă de ape de suprafață (lacuri, râuri, rezervoare), restul fiind stocat sub formă de ape subterane, umiditate a solului și mlaștini (30,8%) sau ghețari (68,9%) (Rijsberman, 2006).

Rezervele de apă la nivel global se află în prezent sub o presiune considerabilă din cauza creșterii populației, a practicilor agricole intensive și a industrializării. Experții menționează frecvent că ne apropiem de așa-numitul „vârf al apei” (*peak water*), concept care se referă la pragul de exploatare sigură a resurselor de apă, necesar pentru a asigura suficiente rezerve care să mențină ecosistemele acvatice și biodiversitatea (Norton et al., 2018). Lipsa apei apare atunci când cantitatea de apă disponibilă este insuficientă pentru a satisface cerințele societății (Lehr et al., 2005). Institutul Internațional de Management al Apei a raportat că 2,7 miliarde de oameni se vor confrunta cu lipsa apei în anul 2025, iar până în 2050, se estimează că 3,2 miliarde de oameni vor trăi în condiții de penurie severă de apă (Molden, 2007). În plus față de problema deficitului de apă, există o altă provocare majoră care amenință resursele globale – degradarea calității apei prin poluare (Du Plessis, 2023). În prezent, peste 2,2 miliarde de persoane (în special din țările în curs de dezvoltare), reprezentând aproximativ 27% din populația lumii, nu au încă acces la apă potabilă, ceea ce duce la numeroase cazuri de îmbolnăvire cauzate de agenți patogeni transmiși prin apă (United Nations, 2015; United Nations Water, 2021). Prin urmare, este esențial să se abordeze aceste probleme și să se garanteze dreptul fundamental al fiecărui om la apă sigură, așa cum a fost subliniat de Adunarea Generală a Organizației Națiunilor Unite în 2010 și stipulat în Obiectivul de

1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE

Dezvoltare Durabilă Nr. 6 – Apă curată și sanitație (United Nations' General Assembly, 2010; Hall et al., 2014).

1.2. Calitatea Apei

Parametri Generali

Termenul „calitatea apei” desemnează starea optimă a principalilor parametri ai apei care determină adecvarea acestora pentru o anumită utilizare (Hutzinger et al., 2009). Principalii indicatori ai calității apei care sunt monitorizați la scară largă includ: pH-ul, oxigenul dizolvat, totalul solidelor dizolvate, consumul biochimic de oxigen (CBO), consumul chimic de oxigen (CCO), turbiditatea, salinitatea, conductivitatea electrică, nutrienții, metalele grele, pesticidele și microorganismele.

Water Quality Legislation

Pentru protejarea calității apei, au fost implementate diferite cadre legislative la nivel național și internațional, care stabilesc niveluri de ghidare, concentrații maxime admisibile și concentrații minime necesare (Geerten, 1998). În Statele Unite ale Americii, principalele politici de reglementare în domeniul apei sunt: Legea privind apa curată (*Clean Water Act*, US EPA, 1972) și Legea privind apa potabilă sigură (*Safe Drinking Water Act*, US EPA, 1974). În Uniunea Europeană, au fost adoptate peste 25 de directive și decizii privind poluarea apelor dulci și marine, însă Directiva-cadru privind apa (2000/60/CE) (Comisia Europeană, 2000) reprezintă cel mai important și mai cuprinzător instrument legislativ în acest domeniu. România s-a aliniat la legislația europeană privind gestionarea calității apei prin implementarea directivelor europene în cadrul unor acte normative naționale, precum: Legea Apelor nr. 107 din 25/09/1996 (Parlamentul României, 1996), Legea nr. 458 din 08/07/2002, Legea nr. 311 din 28/06/2004 și Ordonanța nr. 7 din 18/01/2023 privind calitatea apei destinate consumului uman (Guvernul României, 2023; Parlamentul României, 2002; Parlamentul României, 2004) etc.

1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE

1.3. Poluarea Apei

Prezentarea Generală

Poluarea apei reprezintă deteriorarea proprietăților fizice, chimice sau biologice ale apei, ceea ce duce la scăderea calității acesteia și la un impact negativ asupra organismelor vii. Conform celei de-a 20-a ediții a Raportului privind riscurile globale (*The Global Risks Report*) elaborat de Forumul Economic Mondial (2025), riscurile de mediu prezintă cel mai mare grad de degradare, iar severitatea acestora este așteptată să se accentueze alarmant în următorii doi până la zece ani. Poluarea ocupă locul al cincilea în clasamentul celor 33 de riscuri globale percepute de societate ca având un impact periculos pe termen scurt (The World Economic Forum, 2025).

Tipuri de Poluanți în Ape

Poluanții apei se referă la orice substanțe sau materiale care alterează calitatea și utilizările apei, prin depășirea pragurilor maxime admise recomandate (Negulescu et al., 1982). Apa poate conține o mare varietate de contaminanți, care pot fi grupați în categorii diferite în funcție de natura lor: fizici / chimici / biologici, sau anorganici / organici / biotici, primari / secundari, naturali / antropici etc. (Török & Dransfield, 2017). Sursele de poluare pot fi, de asemenea, clasificate în funcție de origine (naturală / antropică), distribuție (punctuală / difuză / transfrontalieră) sau durată (permanentă / accidentală / temporară) (Török & Dransfield, 2017). Deși anumiți contaminanți sunt eliberați în mod natural în mediu prin procese geologice și biologice, activitățile antropice tind să aibă cea mai mare contribuție la poluarea apei (Crini et al., 2019).

Metale Grele

Termenul „metal greu” este atribuit, în general, metalelor și metaloizilor care au densități mai mari de 5 g/cm³ (Lichtfouse et al., 2012). În mediu pot fi întâlnite aproximativ 90 de metale, însă doar 53 dintre acestea sunt considerate metale grele (de exemplu: Ag, As, Au, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Tl, Zn). Majoritatea metalelor grele reprezintă un risc semnificativ pentru sănătatea publică, deoarece sunt toxice, persistente și tind să se acumuleze ușor în organismele acvatice, fiind apoi transferate către om prin lanțul trofic (M. Hussain et al., 2025). Cu toate acestea, unele dintre ele (precum Fe, Mn, Cu) sunt considerate „elemente esențiale”, fiind necesare organismelor în concentrații mici. Sursele de metale grele în apă includ: arderea combustibililor fosili, exploatarea și topirea minereurilor feroase, deșeurile municipale, îngrășămintele chimice, pesticidele, nămolul de epurare etc. (Lichtfouse et al., 2012).

1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE

Principalele sectoare industriale care contribuie la acest tip de poluare sunt: producția de oțel și textile, galvanizarea și tabacirea pieilor (Hussain et al., 2025). Exploatarea minieră modernă generează cantități mari de steril și roci reziduale, care pot produce modificări semnificative asupra mediului (Programul Națiunilor Unite pentru Mediu, 2019).

Coloranți

Coloranții reprezintă o categorie de xenobiotice organice care au cunoscut o expansiune masivă în ultimii ani în industriile de textile, pielărie, mase plastice, produse alimentare, farmaceutice și vopsele (Lichtfouse et al., 2012). Fiecare colorant absoarbe selectiv anumite lungimi de undă ale luminii, ceea ce determină culoarea sa specifică. Aceștia includ două componente esențiale: cromofori (grupări funcționale nesaturate care conferă culoare, precum $\text{N}=\text{N}-$, $\text{-C}=\text{C}-$, $\text{-C}=\text{N}-$ și $\text{-C}=\text{O}$) și auxocromi (unități care amplifică efectul de colorare al cromoforului și cresc solubilitatea moleculei în apă, cum ar fi -OH , -NH_2 , -NHR , -NR_2 , -NO_2 , -OR , -COOH , -CHO și -SO_3) (Crini & Lichtfouse, 2018). Coloranții sunt clasificați în funcție de origine (naturali / sintetici), culoare, aplicație, sarcină electrică (anionici / cationici) sau structură chimică (ionici / neionici). Industrializarea intensivă a declanșat o dezvoltare masivă în domeniul coloranților sintetici, fiind disponibile în prezent comercial peste 10.000 de coloranți și pigmenți (Bilal et al., 2021). Se estimează că, în fiecare an, peste 150.000 de tone de coloranți reziduali implicați în procesele de fabricație sunt eliberați în mediu fără un tratament prealabil (Lichtfouse et al., 2012). Aceasta înseamnă aproximativ 1.500 de milioane de litri de efluenți contaminați cu coloranți care sunt deversați zilnic în diverse ecosisteme de mediu (Ganea et al., 2021).

Efecte Induse de Poluarea Apei

Poluarea apei are un impact negativ asupra faunei sălbatice, ecosistemelor marine și sănătății umane, prin generarea pierderii sau degradării habitatelor și prin proliferarea speciilor invazive și a agenților patogeni (Balaram et al., 2023). Poluanții pot inhiba dezvoltarea sau provoca moartea speciilor acvatice, ceea ce duce la deteriorarea prelungită a mediilor acvatice și la scăderea diversității și abundenței speciilor (Malmqvist & Rundle, 2002).

Expunerea umană la metale grele din apă provoacă efecte acute și cronice, afectând funcționarea normală a sistemelor nervos, respirator, digestiv, renal și reproducător (El Mahdaoui et al., 2024). Cromul (VI) este un agent oxidant puternic și cancerigen, reprezentând un pericol considerabil pentru sănătatea oamenilor și animalelor, cauzând afecțiuni precum cancer, disconfort

1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE

epigastric, greață, diaree severă, vărsături și hemoragii (Barnhart, 1997). Cadmiul, recunoscut ca agent cancerigen uman, este asociat cu afecțiuni renale, demineralizarea oaselor și diverse complicații de sănătate (Godt et al., 2006). Cuprul, în exces, poate genera toxicitate și efecte cancerigene, ducând la insuficiență hepatică și renală, dureri de cap și vărsături (Georgopoulos et al., 2001). Nichelul, o altă substanță cancerigenă, poate provoca probleme renale și pulmonare, tulburări gastrointestinale și boli dermatologice (Bennett, 1982).

Apa care conține coloranți, chiar și în concentrații mici ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), este considerată improprie pentru consumul uman (Velusamy et al., 2021). În general, acești poluanți sunt nedegradabili, toxici și cancerigeni, provocând efecte acute și cronice precum alergii, boli cardiovasculare, mutații, tumori etc. (Xu et al., 2010). Coloranții azoici sunt reduși la amine aromatice (amine arilice) de către enzimele azo-reductaze din celulele hepatice și renale, precum și de bacteriile prezente în piele și intestin (Dutta et al., 2024). Studiile epidemiologice au demonstrat că expunerea ocupațională prelungită la amine aromatice precum benzidina, 4-aminobifenilul și 2-naftilamina, utilizate în industria coloranților, crește riscul de apariție a cancerului.

1.4. Procese de Tratare a Apelor Uzate

Generalități

Utilizarea continuă a unei game vaste de compuși chimici a determinat tranziția omenirii de la Epoca Revoluției Industriale la „*Epoca eliminării poluanților*”, caracterizată prin eforturi semnificative în direcția dezvoltării de materiale și tehnologii noi menite să reducă emisiile. Procesele de tratare a apelor uzate pot fi clasificate în tratamente fizice, chimice și biologice sau în etape primare, secundare și terțiare. Tratamentul fizic presupune metode precum sedimentarea, flotarea și filtrarea; tratamentul chimic implică coagularea, flocularea și procesele avansate de oxidare; în timp ce tratamentul biologic utilizează microorganisme pentru a converti materia organică dizolvată în biomasă, prin tehnologii precum nămolul activat, filtrele biologice percolatoare și biorreactoarele (Wrobel & Brebbia, 1991). Metodele de tratare avansată includ procese mai complexe, precum osmoza inversă și electrodializa (Hussain et al., 2025). În ciuda progreselor realizate în acest domeniu, metodele convenționale de epurare tind să fie în continuare

1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE

costisitoare, să necesite cantități mari de substanțe chimice, să genereze produse secundare toxice sau să fie mai puțin accesibile (Lichtfouse et al., 2012).

Procesul de Adsorbție

În acest context, adsorbția a apărut ca o opțiune promițătoare, oferind un echilibru solid între aspectele de mediu și cele economice (Hussain et al., 2025). Adsorbția este procesul prin care substanțele (adsorbanții) se leagă de un material solid formând un strat subțire (substrat) (Crini et al., 2019). Adsorbția fizică implică existența unor legături de hidrogen, forțe van der Waals slabe și atracții electrostatice, în timp ce adsorbția chimică presupune formarea de noi legături chimice între adsorbanți și adsorbanți (Saleh, 2024). În ultimii ani, cercetătorii s-au concentrat tot mai mult asupra proceselor de „*adsorbție verde*”, termen care se referă la utilizarea unor adsorbanți sintetizați prin metode chimice ecologice, precum și la biosorbție, adică eliminarea substanțelor din soluție prin adsorbție pe materiale de origine biologică, cum ar fi biomasa, fibrele, turba, chitosanul, algele, deșeurile vegetale sau animale (Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2015).

În ceea ce privește parametrii adsorbției, se știe că pH-ul influențează activitatea grupărilor funcționale prezente pe suprafața adsorbantului (încărcătura sa de suprafață), dar și chimia soluției (influențând speciația metalelor și interacțiile electrostatice) (El Mahdaoui et al., 2024). Încărcările pozitive de suprafață, în condiții acide, determină protonarea grupărilor funcționale, favorizând atragerea anionilor, în timp ce suprafețele încărcate negativ atrag cationii. Materialele cu încărcări de suprafață scăzute au performanțe mai bune de adsorbție a anionilor la pH scăzut și a cationilor la pH ridicat. Concentrația inițială a contaminantului influențează, de asemenea, mecanismul de adsorbție – cantitățile mai mari declanșează capacități de sorbție mai ridicate datorită numărului crescut de molecule care intră în contact cu suprafața materialului (Hussain et al., 2024). Temperaturile între 20–35 °C au o influență minoră asupra adsorbției, însă valorile mai ridicate tind, de regulă, să crească activitatea de suprafață și energia cinetică. Pe de altă parte, o creștere a forței ionice tinde să îmbunătățească eficiența adsorbției. Dozajul adsorbantului influențează, la rândul său, capacitatea de sorbție, prin creșterea sau reducerea disponibilității locurilor active din material. Timpul de contact are un efect proporțional cu capacitatea de sorbție, deoarece un timp mai îndelungat permite mai multe interacțiuni între contaminanții din soluție și locurile active disponibile din material. Viteza de agitare joacă, de asemenea, un rol important în eficiența adsorbției – valori mai mari îmbunătățesc performanța procesului prin frecvența crescută a

1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE

coliziunilor dintre moleculele contaminantului și siturile active ale materialelor. Ionii concurenți prezenți în matrice pot reduce capacitatea de sorbție, afectând selectivitatea adsorbantului.

Adsorbția Metalelor Grele

Cercetătorii au dezvoltat diferiți biosorbenti pentru metale grele în ultimele decenii, provenind din bacterii (Pham et al., 2022), ciuperci (Kumar et al., 2019), biomateriale magnetice (Nejadshafiee & Islami, 2019), nanoceluloză (Jiang et al., 2023), lignină (Zhang et al., 2023), deșeuri de origine vegetală sau animală (Bilal et al., 2021) etc. Ultima categorie de materiale adsorbante promovează economia circulară prin transformarea deșeurilor într-o resursă valoroasă care sprijină curățarea mediului (Guechi & Hamdaoui, 2016).

Adsorbția Coloranților

Diferiți adsorbanți au fost raportați în literatura științifică pentru îndepărtarea coloranților, cum ar fi: cărbunele activ comercial (Malik, 2004), cărbunele activ obținut din deșeuri (Ding et al., 2014), deșeuri agricole (praf de boabe de cafea, rumeguș, frunze etc.) (Crini, 2006), deșeuri industriale (cenușă de zbor, nămol, deșeuri ceramice etc.) (Jain et al., 2003), argile și zeoliți (caolin, montmorillonit, palygorskite, nămol Saklikent) (Santos & Boaventura, 2008), celuloză (Liu et al., 2015), biomasa (Dotto et al., 2012), nanomateriale hibride (nanocompozite hibride pe bază de carbon, nanotuburi de carbon, grafene și nanocompozite de oxid de grafenă redus etc.) (Yang et al., 2011), materiale hibride pe bază de oxizi metalici (magnetici și nemagnetici) (Liu et al., 2014), cadre metal-organice (MOFs) (Haque et al., 2013), sau polimeri și nanocompozite (polianilină, polipirrol, chitozan etc.) (Janaki et al., 2012).

Importanța Decontaminării Apelor Uzate

Epurarea apelor uzate aduce beneficii semnificative în numeroase domenii, cum ar fi protecția mediului, sănătatea publică, economia etc. Acest proces este esențial pentru menținerea echilibrului ecologic care susține viața acvatică (Carpenter et al., 1998), reducerea transmiterii bolilor transmise prin apă și protejarea sănătății populației (Organizația Mondială a Sănătății (OMS), 2017), precum și scăderea presiunii și a cererii asupra resurselor de apă necesare pentru diverse activități (irigații, producție de energie, procese industriale, consum zilnic al populației) (Mekala et al., 2008).

1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE

2. Prelucrarea Datelor și Cartografierea Literaturii Științifice

Prezenta teză include și o analiză bibliometrică, oferind o perspectivă istorică asupra progresului științific realizat în domeniul materialelor utilizate pentru adsorbția metalelor grele și a coloranților din apele uzate. Hărțile bibliometrice generate se concentrează pe investigarea co-apariției cuvintelor-cheie, coautoratului și citărilor/co-citărilor, indicând tendințele de cercetare, rețelele de colaborare existente între autorități/țări și relațiile dintre publicațiile citate împreună.

2.1. Analiză Bibliometrică Asupra Materialelor pentru Adsorbția Metalelor Grele

Evaluarea tendinței articolelor științifice privind materialele utilizate pentru adsorbția metalelor grele publicate în ultimele două decenii. Astfel, se poate observa că numărul publicațiilor în acest domeniu a crescut semnificativ între 2016 și 2024 (reprezentând 71,7% din totalul lucrărilor publicate), ca rezultat al suplimentării finanțărilor pentru cercetare și creșterii conștientizării riscurilor de mediu și sănătate asociate expunerii la metale grele. Harta de co-apariție a cuvintelor cheie oferă o imagine de ansamblu asupra celor mai frecvent utilizați termeni în titlurile, rezumatele și secțiunile de cuvinte-cheie ale cercetărilor legate de materialele folosite pentru decontaminarea metalelor grele, publicate între 1 ianuarie 2005 și 31 decembrie 2024. Această hartă cuprinde patru mari clustere de cuvinte-cheie care indică diverse teme, cum ar fi: materiale adsorbante sintetizate (**cluster roșu**), tehnici analitice aplicate (**cluster galben**), metale grele vizate pentru adsorbție (**cluster verde**) și caracteristicile procesului de sorbție (**cluster albastru**). Harta densității co-autorilor oferă informații importante despre principalii contributory în domeniul materialelor utilizate pentru adsorbția metalelor grele în ultimele două decenii. Nodul reprezentat de Zhang Y. evidențiază partea centrală a hărții, indicând faptul că acest autor a fost implicat în numeroase colaborări, contribuind semnificativ la literatura științifică privind adsorbantii pentru îndepărtarea metalelor grele. Distribuția geografică a lucrărilor legate de adsorbantii folosiți pentru reținerea metalelor grele în apele uzate, publicate între 2005 și 2024, evidențiază faptul că Asia deține cel mai mare număr de publicații pe acest subiect, fiind urmată de Europa și America de Nord. La polul opus se află Africa, cu cea mai scăzută reprezentare și număr de articole publicate, din cauza resurselor și infrastructurii insuficiente alocate. Harta citărilor din mediul de cercetare privind adsorbantii pentru decontaminarea metalelor grele arată că lucrări precum (Chandra et al., 2010) și (Zhao et al., 2011) au nodurile cele mai mari (cu peste

1. CONTEXT TEORETIC ȘI ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE

1400 de citări), indicând faptul că acestea au pus bazele pentru cercetările viitoare. Harta co-citărilor oferă o vedere cuprinzătoare asupra relațiilor dintre articole, autori și grupuri tematice în domeniul adsorbanților pentru reținerea metalelor grele în ultimele două decenii. Lucrări precum (Langmuir, 1918), (Temkin & Pyzhev, 1940) și (Ho & McKay, 2000) au avut o influență majoră, reflectând studii care au jucat un rol fundamental în dezvoltarea teoriilor mecanismelor de adsorbție legate de echilibru și cinetică.

2.2. Analiză Bibliometrică Asupra Materialelor pentru Adsorbția Coloranților

Analiza tendinței articolelor științifice legate de materialele utilizate pentru adsorbția coloranților, publicate între 1 ianuarie 2005 și 31 decembrie 2024, poate fi împărțită în două perioade majore: prima cu o creștere graduală (între 2005-2014, reprezentând 16% din totalul publicațiilor), iar cea de-a doua cu o creștere exponențială (între 2015-2024, reprezentând 84% din totalul publicațiilor). Harta de co-apariție a cuvintelor cheie care analizează frecvența principalelor termeni menționați împreună în titlu, rezumate și cuvinte-cheie ale articolelor științifice publicate între 1 ianuarie 2005 și 31 decembrie 2024 privind materialele utilizate pentru adsorbția coloranților poate fi împărțită în patru clustere majore, fiecare reprezentând un subiect distinct în domeniul materialelor aplicate pentru îndepărtarea coloranților: materiale adsorbante și tehnici (**cluster roșu**), caracteristicile mecanismului de sorbție (**cluster verde**), adsorbția coloranților specifici (**cluster mov**) și sinteza și modificările suprafeței materialelor adsorbante (**cluster albastru**). Harta densității co-autorilor, care evidențiază modelele de colaborare din ultimii douăzeci de ani între autori în domeniul materialelor cu aplicații în adsorbția coloranților din apele uzate, arată că principalii autori cu rețele extinse de colaborare, sunt Liu Y., Dotto G.L., Ghaedi M. și Jawad A.H. Distribuția geografică a articolelor științifice legate de materialele pentru adsorbția coloranților este dispersată în regiuni precum America de Nord, Europa și Asia, țările contribuind la scări variate în funcție de nevoile locale, resursele financiare și prioritățile de cercetare. Harta co-citărilor evidențiază modelele de citare ale articolelor științifice legate de materialele pentru adsorbția coloranților în ultimele două decenii. Valori puternice de co-citare (între 2000-5000 de citări și o forță totală a legăturilor între 30000-50000) au fost observate între (Langmuir, 1918), (Ho & McKay, 2000), (Freundlich, 1907), (Lagergren & Sven, 1898) și (Weber & Morris, 1963), sugerând că izotermele de adsorbție și modelele cinetice sunt frecvent discutate împreună cu studiile privind adsorbția coloranților în literatura științifică.

2. MATERIALE ȘI METODE

2.1. Prelucrarea Datelor și Cartografierea Literaturii Științifice

Această secțiune prezintă descrierea completă a metodologiei de cercetare aplicate pentru prelucrarea datelor și cartografierea literaturii științifice. În acest scop, a fost utilizată abordarea PRISMA (Haddaway et al., 2022) asupra înregistrărilor raportate între 2005 și 2024 în două baze de date: Web of Science (WoS) și Scopus. Hărțile au fost generate cu ajutorul programului VOSviewer versiunea 1.6.20 (Centre for Science and Technology Studies Leiden University (CWTS), Leiden, Țările de Jos), bazate pe co-apariția cuvintelor-cheie, co-autori, citări și rețele de co-citări, fiind concepute pentru a evidenția cu acuratețe temele principale sau tendințele din domeniul cercetării științifice în știința materialelor, precum și relațiile dintre publicațiile științifice pe acest subiect și autorii acestora.

2.2. Chimicale și Reactivi

Sinteza PBAAA și a nanoparticulelor magnetice (MNPs) a fost realizată urmând procedurile raportate anterior (Nan et al., 2017; Nan et al., 2019). Soluțiile stoc utilizate în experimentele de adsorbție au fost preparate folosind CuSO_4 , $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 anhidru și apă ultrapură (pH 5,5) produsă cu echipament Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, SUA). Toți reactivii folosiți au fost achiziționați de la Sigma Aldrich (St. Louis, MO, SUA) și Alfa Aesar - ThermoFisher Scientific (Kandel, Germania) și nu au necesitat purificare suplimentară, decât dacă se menționează altfel.

2.3. Proceduri de Sintează a Materialelor

Această etapă a implicat aplicarea metodelor de sinteză chimică „verzi” specifice fiecărui tip de material. Metodele chimice utilizate au respectat principiile dezvoltării durabile și ale economiei circulare, pentru a asigura rentabilitate și fiabilitate. Zece materiale au fost sintetizate în cadrul cercetării doctorale curente și pot fi clasificate în patru categorii:

A. Nanostructuri Eco-Inovative (nanostructuri magnetice tip miez-înveliș (core-shell) bazate pe poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu **Na**, **Na'**-bis(carboximetil)-**L**-lizină (**MNP@PAAA-NTA**); nanostructuri magnetice tip miez-înveliș (core-shell) bazate pe poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină (**MNP@PAAA-DA**); nanostructuri

2. MATERIALE ȘI METODE

magnetice tip miez-înveliș (core-shell) bazate pe poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu acid folic (**MNP@PAAA-FA**); nanostructuri polimerice pe bază de zeină (**ZD** și **ZT**))

B. Biopolimeri Sustenabili (chitosan modificat cu **PBAAA (CHIT-PAAA)** și poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) reticulat cu *p*-xilendiamină (**PAAA-CL-XLD**))

C. Compozite Minerale Prietenoase cu Mediul (montmorilonite modificat cu poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) funcționalizat cu dopamină (**MMT-PBAAA-DA**))

D. Compozite pe Bază de Deșeuri Reciclate (compozit pe bază de coajă de banană și praf de piatră (**BPSD**); compozit pe bază de coajă de pepene verde și zaț de cafea (**WRCG**); compozit bazat pe coajă de pepene verde și praf de piatră (**WRSD**))

2.4. Echipamente Utilizate

2.4.1. *Spectroscopia în Infraroșu cu Transformată Fourier (FTIR)*

Un spectrofotometru JASCO FTIR-6100 (JASCO Deutschland GmbH, Pfungstadt, Germania) a fost utilizat pentru înregistrarea spectrelor de absorbție în infraroșu în intervalul spectral 400–4000 cm⁻¹, pe o pastilă presată obținută din probele mojarate încorporate în KBr. Spectrofotometrul este capabil să determine prezența diferitelor legături chimice din structura materialelor preparate și este echipat cu un software care generează spectre FTIR și evidențiază vârfurile de vibrație moleculară.

2.4.2. *Microscopie Electronică de Transmisie (TEM), Microscopie Electronică de Baleiaj (SEM) Spectroscopie de Raze X cu Dispersie de Energie (EDX)*

Un Microscop Electronic de Transmisie în Scanare (STEM) Hitachi HD-2700 și un Microscop Electronic de Scanare cu Rezoluție Înaltă Hitachi SU8230 (Hitachi Ltd., Tokyo, Japonia) au fost utilizate pentru determinarea morfologiei probelor. Microscopul Hitachi HD-2700 STEM este echipat cu un pistol cu emisie de câmp rece, funcționând la o tensiune de accelerare de 200 kV și este proiectat pentru imagistică de înaltă rezoluție (HRTEM), cu o rezoluție de 0,144 nm. O picătură de 10 μl din suspensia fiecărei probe a fost depusă și uscată pe o rețea de cupru acoperită cu un film subțire de carbon înainte de analiza prin microscopie electronică. Microscopul electronic de baleiaj cu rezoluție înaltă Hitachi SU8230 este, de asemenea, echipat cu un pistol cu

2. MATERIALE ȘI METODE

emisie de câmp rece. Pentru analiza morfologică, probele au fost depuse pe suporturi de aluminiu și acoperite cu un strat de aur de 10 nm.

2.4.3. Măsurători Magnetice (VSM)

Măsurătorile magnetice au fost realizate la temperatura camerei, utilizând un magnetometru cu probă vibrantă (Vibrating Sample Magnetometer – VSM) produs de Cryogenic Ltd., Londra, Marea Britanie.

2.4.4. Analiză Termogravimetrică (TGA)

Măsurătorile termogravimetrice au fost realizate în aer, la o rată de încălzire de 10°C/min, în intervalul 30°C – 800°C, utilizând un echipament TA Instruments SDT Q 600 (TA Instruments Inc., New Castle, DE, SUA) (Ganea et al., 2021).

2.4.5. Analiza Difracției de Raze X pe Pulberi (XRPD)

Măsurătorile de difracție de raze X pe pulberi (XRPD) au fost realizate la temperatura camerei, utilizând un detector sensibil la poziție LynxEye (Bruker, Karlsruhe, Germania) și un difractometru Bruker D8 Advance (Bruker, Billerica, MA, SUA), echipat cu un monocromator Ge (111) pentru radiația Cu-K α_1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), cu o putere a sursei de 40 kV și 40 mA. Modelul de difracție a fost monitorizat în intervalul 2 θ de la 10° la 90°, cu un pas de scanare de 0,02° și o viteză de scanare de 1°/min pentru înregistrarea experimentelor (Ganea et al., 2021).

2.4.6. Spectroscopie Fotoelectronică de Raze X (XPS)

Un spectrometru XPS de la SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Berlin, Germania), echipat cu o sursă de raze X cu anod dublu (Al/Mg), un analizor de energie hemisferic PHOIBOS 150 2D CCD și un detector multi-channeltron, cu vid menținut la 1×10^{-9} torr, a fost utilizat pentru obținerea spectrelor XPS. Analizele au fost efectuate folosind o sursă de raze X Al K α (1486,6 eV), operând la o putere de 200 W. Spectrele generale XPS au fost înregistrate la o energie de trecere de 30 eV, cu o dimensiune a pasului de 0,5 eV. Spectrele de înaltă rezoluție pentru elementele individuale au fost colectate din 30 de scanări la o energie de trecere de 30 eV și un pas de 0,1 eV.

2. MATERIALE ȘI METODE

Pentru măsurătorile XPS, probele sub formă de pulbere au fost presate pe o folie de indiu. Spectrele au fost achiziționate înainte și după curățarea suprafeței probei prin bombardament cu ioni de argon la 300 V. Software-ul CasaXPS (Casa Software Ltd., Teignmouth, Marea Britanie), utilizând funcții produs Gaussian-Lorentzian și o scădere de fundal neliniară de tip Shirley, a fost folosit pentru analiza datelor și ajustarea curbelor (Ganea et al., 2022c).

2.4.7. *Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară pe Solide (ss-NMR)*

Spectrele RMN în stare solidă pentru ^{13}C și ^{15}N au fost înregistrate la frecvențele Larmor de 125,73 și, respectiv, 50,66 MHz, utilizând un spectrometru RMN Bruker Avance III de 500 MHz cu deschidere largă (Bruker, Billerica, MA, SUA), operat la temperatura camerei. Spectrometrul este echipat cu o sondă MAS de 4 mm cu dublă rezonanță ($^1\text{H}/\text{X}$), iar materialul a fost ambalat în rotoare de zirconiu de 4 mm. Spectrele standard RAMP $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ CP-MAS au fost obținute sub decuplare de protoni folosind secvența TPPM, cu perioade de contact de 2/4 ms și frecvențe de rotație de 14/7 kHz. Parametrii de achiziție au fost optimizați în funcție de fiecare probă analizată. Spectrele au fost calibrate în raport cu linia CH_3 din tetrametilsilan (TMS) pentru ^{13}C și linia $^{15}\text{NO}_2$ din nitrometan pentru ^{15}N , utilizând o metodă indirectă. Această procedură a folosit L-glicina ca referință externă ($\text{C}=\text{O}$ din glicină la 176,5 ppm pentru ^{13}C și $-347,6$ ppm pentru ^{15}N). În plus, s-a aplicat o lățime de linie de 20 Hz pentru spectrele ^{13}C și 150 Hz pentru cele ^{15}N (Ganea et al., 2022c).

2.4.8. *Analiza Brunauer-Emmett-Teller (BET)*

Suprafața specifică totală (St), volumul porilor (Vp) și raza porilor (Rm) au fost determinate utilizând izotermele de adsorbție–desorbție a azotului (înregistrate la -196°C). Tehnica BET a fost utilizată pentru determinarea suprafeței St , iar pentru Vp și Rm a fost aplicat modelul Dollimore–Heal. Izotermele au fost înregistrate cu ajutorul dispozitivului Sorptomatic 1990 (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA, SUA). Impuritățile fizi-sorbite de pe suprafața probelor au fost îndepărtate prin degazare timp de 5 ore la 70°C și o presiune de 1 Pa înainte de efectuarea determinărilor.

2. MATERIALE ȘI METODE

2.4.9. *Spectrometrie de Adsorbție Atomică (AAS)*

Metalele testate în cadrul prezentei teze au fost: Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn. Un spectrometru de absorbție atomică ZEE nit 700 (Analytik Jena, Germania), echipat cu un cuptor cu grafit, un arzător aer-acetilenă și o lampă cu catod gol mono-element, a fost utilizat pentru analiza conținutului de metale. Pentru fiecare metal investigat au fost trasate curbe de calibrare în cinci puncte, iar pentru probele care prezentau concentrații ce depășeau intervalele de calibrare s-au efectuat diluții. Materialul de referință utilizat pentru pregătirea soluțiilor standard (pentru curbele de calibrare) a fost soluția Spectro Econ Chem Lab de 1000 mg L⁻¹ (Chem Lab, Zedelgem, Belgia), iar pentru controlul calității s-a folosit soluția standard Merck de 1000 mg L⁻¹ (Merck KGaA, Darmstadt, Germania) (Ganea et al., 2020).

2.4.10. *Spectroscopie Ultraviolet-Vizibil (UV-VIS)*

Spectrele de extincție UV-Vis-NIR au fost înregistrate pentru nanostructurile polimerice utilizând un spectrofotometru Jasco V-670 UV-Vis-NIR (JASCO Deutschland GmbH, Pfungstadt, Germania) cu o rezoluție spectrală de 1 nm, în cuve de cuarț cu lungimea drumului optic de 2 mm. Conținutul de coloranți a fost determinat cu ajutorul unui spectrofotometru Jasco V-550 UV-VIS (JASCO Deutschland GmbH, Pfungstadt, Germania), echipat cu un fotometru cu dublu fascicul și un monocromator unic, utilizat pentru înregistrarea spectrelor UV-VIS în intervalul de lungimi de undă 190–900 nm, cu o rezoluție spectrală de 1 nm. Celulele de cuarț cu lungimea de 10 mm au fost utilizate pentru soluția martor (H₂O distilată) și pentru probe. Coloranții testați în cadrul acestei cercetări au fost: violet de cristal și tartrazină. Probele au fost colectate atât înainte, cât și după efectuarea experimentelor de adsorbție, iar absorbția a fost măsurată la lungimea de undă de 591 nm în cazul violetului de gețiană și la 421 nm pentru tartrazină.

2.4.11. *Împrăștierea Dinamică a Luminii (DLS) și Analiza Potențialului Zeta*

Distribuția dimensiunii particulelor (prin Difrakție Dinamică a Luminii – DLS) și potențialul zeta au fost măsurate utilizând echipamentul Zetasizer NanoZS90 (Malvern Panalytical Ltd, Malvern, Marea Britanie). Analiza a fost realizată la un unghi de împrăștiere de 90° și la o temperatură de 22 °C. Toate experimentele au fost efectuate în triplicat, iar datele sunt exprimate ca medie ± abatere standard (SD).

2. MATERIALE ȘI METODE

2.4.12. Parametrii Fizico-Chimici

Parametrii fizico-chimici ai soluțiilor lichide (conductivitatea electrică — C, salinitatea, pH-ul, potențialul de oxido-reducere — ORP, totalul substanțelor dizolvate — TDS) au fost măsurați cu un aparat multiparametru Multi 350i (WTW, Weilheim, Germania) (Ganea et al., 2020).

2.5. Experimente de Adsorbție

2.5.1. Teste de Adsorbție

Studiile de sorbție în loturi au implicat prepararea soluțiilor stoc cu diferite concentrații de contaminanți, folosind apă ultrapură produsă cu un aparat Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, SUA). În cadrul acestei cercetări au fost investigate două categorii de poluanți::

- Poluanți anorganici: metale grele (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+})
- Poluanți organici: coloranți sintetici (violet de gențiană, tartrazină)

Experimentele de adsorbție au fost realizate la temperatura camerei (25 °C), fie într-un agitator termic HLC Heating-ThermoMixer MHR11 (DITABIS Digital Biomedical Imaging Systems AG, Pforzheim, Germania), fie pe agitatoare magnetice la o frecvență de 600–700 rpm. Au fost analizați diferiți parametri pentru a studia efectul asupra eficienței de îndepărtare a contaminanților și anume: concentrația inițială a contaminantului, timpul de interacțiune și pH-ul soluției contaminate (**Tabel 1**). Materialele adsorbante au fost separate de supernatant fie magnetic (cu un magnet de neodim), fie prin filtrare (pe filtre pliate Rotilabo, tip 113 P, membrană Ø 150 mm, Macherey-Nagel GmbH, Dueren, Germania) sau centrifugare (centrifugă Loreena AFI-C300RF-E, SARL AFI Centrifuge, Château-Gontier-sur-Mayenne, Franța). Conținutul de contaminant în supernatant a fost determinat prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS) sau prin măsurători UV-VIS. Eficiențele de îndepărtare și capacitățile de sorbție ale materialelor nou sintetizate au fost calculate pe baza următoarelor ecuații:

$$R (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$
$$q (\text{mg g}^{-1}) = \frac{(C_i - C_f) \times V}{w}$$

Unde: R reprezintă eficiența adsorbției (%), C_i și C_f sunt concentrațiile inițiale și finale ale contaminantului (mg L^{-1}), q este capacitatea de sorbție (mg g^{-1}), V este volumul soluției (L) și w este cantitatea de adsorbant (g)

2. MATERIALE ȘI METODE

Tabel 1. Condițiile urmărite în cadrul testelor de adsorbție efectuate (Ganea et al., 2020, Ganea et al., 2021, Ganea et al. 2022c))

Material	Contaminant Testat	Concentrații Soluții Stock	Volumul Soluției	Cantitatea de Material Utilizată	Timpul de Contact	Metoda de Separare a Materialului
MNP@PAAA-NTA	Cu, Zn, Mn	2 soluții diferite/metal (40 and 100 mg L ⁻¹)	40 mL	800 mg	24 h	Separare magnetică
MNP@PAAA-DA	Cu, Zn, Mn	6 soluții diferite/metal (10, 20, 40, 60, 80, 100 mg L ⁻¹)	25 mL	500 mg	24 h	Separare magnetică
MNP@PAAA-FA	Violet de gențiană	38 soluții diferite (0.45–500 mg L ⁻¹)	3 mL	10 mg	30 min	Separare magnetică
ZD, ZT	Fe	5 soluții diferite/metal (5, 25, 50, 75, 100 mg L ⁻¹)	70 mL	300 mg	240 min	Centrifugare

2. MATERIALE ȘI METODE

CHIT-PAAA	Pb, Cd	6 soluții diferite /metal (10, 20, 40, 60, 80, 100 mg L ⁻¹)	20 mL	400 mg	6 h	Filtrare
PAAA-CL- XLD	tartrazină	23 soluții diferite (1–500 mg L ⁻¹)	25 mL	500 mg	180 min	Filtrare
MMT- PBAAA-DA	Cu, Zn, Mn, Cd, Cr, Ni, Fe, Pb	2 soluții diferite /metal (40 and 100 mg L ⁻¹)	40 mL	800 mg	24 h	Filtrare
BPSD	tartrazină	3 soluții diferite (1 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ and 100 mg L ⁻¹)	50 mL	1000 mg	90 min	Centrifugare
WRCG	Violet de geșiană	6 soluții diferite (0.5 mg L ⁻¹ , 1 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ , 100 mg L ⁻¹ , 250 mg L ⁻¹ and 500 mg L ⁻¹)	30 mL	100 mg	180 min	Centrifugare
WRSD	Violet de geșiană	6 soluții diferite (0.5 mg L ⁻¹ , 1 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ , 100 mg L ⁻¹ , 250 mg L ⁻¹ and 500 mg L ⁻¹)	30 mL	100 mg	180 min	Centrifugare

2. MATERIALE ȘI METODE

2.5.2. Studii de Echilibru de Adsorbție

O expresie teoretică adecvată, care să prezică cantitatea adsorbită și concentrația soluției la echilibru în funcție de diverși factori (precum temperatura, concentrația inițială a contaminantului și masa adsorbentei), este necesară pentru calculele de adsorbție. În această cercetare, studiile privind echilibrul de sorbție au fost efectuate pentru fiecare material sintetizat conform criteriilor prezentate în **Tabelul 2**. Datele experimentale au fost fitate atât pe forme liniare, cât și non-liniare ale diferitelor modele de izoterme (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich și Khan) (Ganea et al., 2021).

2.5.3. Cinetica Adsorbției

Pentru a descrie complet mecanismul de sorbție a contaminanților pe materialele preparate, a fost esențială investigarea cineticii adsorbției. În cadrul acestui studiu, experimentele cinetice au fost realizate pentru fiecare material sintetizat, conform criteriilor prezentate în **Tabelul 3**. Datele experimentale au fost analizate folosind atât formele liniare, cât și pe cele nonliniare ale modelelor cinetice (Ganea et al., 2021; Ganea et al., 2022c).

2.5.4. Studii Privind Reciclabilitatea Materialului

Experimentele de desorbție au fost efectuate pentru a verifica reutilizabilitatea materialelor. În acest scop, au fost realizate între 7 și 10 cicluri de adsorbție-desorbție pentru fiecare material. Ulterior, materialul sintetizat a fost separat din soluție prin utilizarea unui magnet extern, filtrare sau centrifugare. Materialele au fost apoi spălate cu 20 mL de soluție de metanol 10% cu acid acetic și 5 mL etanol absolut (în cazul studiilor de adsorbție a coloranților) și cu 30 mL de soluție 0,1 M HNO_3 și apă distilată (pentru testele pe metale grele) (Ganea et al., 2021; Ganea et al., 2022c).

2. MATERIALE ȘI METODE

Tabel 2. Condițiile utilizate în studiile de echilibru de adsorbție realizate (Ganea et al., 2021, Ganea et al. 2022c))

Material	Contaminant Testat	Concentrații Soluții Stock	Volumul Soluției	Cantitatea de Material Utilizată	Timpul de Contact	Metoda de Separare a Materialului	Izoterma Utilizată
MNP@PAAA-DA	Cu, Zn, Mn	6 soluții diferite/metal (10, 20,40, 60,80, 100 mg L ⁻¹)	25 mL	500 mg	24 h	Separare magnetică	Langmuir Freundlich
MNP@PAAA-FA	Violet de gențiană	38 soluții diferite (0.45–500 mg L ⁻¹)	3 mL	10 mg	30 min	Separare magnetică	Langmuir Freundlich Dubinin-Radushkevich Temkin
CHIT-PAAA	Pb, Cd	6 soluții diferite /metal (10, 20, 40, 60, 80, 100 mg L ⁻¹)	40 mL	20 mg	24 h	Filtrare	Langmuir Freundlich Dubinin-Radushkevich Temkin Khan Redlich-Peterson Sips Toth Koble-Corrigan
MMT-PBAAA-DA	Pb	6 soluții diferite	40 mL	800 mg	240 min	Filtrare	Langmuir Freundlich

2. MATERIALE ȘI METODE

	(10, 20, 40, 60, 80, 100 mg L ⁻¹)
--	---

Tabel 3. Parametrii considerați pentru testele cinetice de sorbție (Ganea et al., 2021, Ganea et al. 2022c)

Material	Contaminant Testat	Concentrații Soluții Stock	Volumul Soluției	Cantitatea de Material Utilizată	Timpul de Contact	Model Cinetic Utilizat
MNP@PAAA-NTA	Cu, Zn, Mn	40 mg L ⁻¹	60 mL	1.2 g	10 min	Pseudo-ecuații de ordin I
					20 min	
					40 min	
					60 min	
					90 min	
					120 min	Pseudo-ecuații de ordin II
					180 min	
					240 min	
					300 min	
					360 min	
MNP@PAAA-DA	Cu, Zn, Mn	25 mL	500 mg	25 mL	480 min	Pseudo-ecuații de ordin I
					600 min	
					15 min	
					30 min	

2. MATERIALE ȘI METODE

					45 min 60 min 90 min 120 min 150 min 180 min 210 min 240 min	Pseudo-ecuații de ordin II
MNP@PAAA- FA	Violet de gențiană	0.50 mg L ⁻¹	30 mL	0.1 g	5 min	Pseudo-ecuații de ordin I
		1 mg L ⁻¹			15 min	
		10 mg L ⁻¹			30 min	
		100 mg L ⁻¹			45 min	Pseudo-ecuații de ordin II
		250 mg L ⁻¹			60 min	
		500 mg L ⁻¹			90 min	
					120 min	Difuzie Intra- Particule Weber- Morris
					150 min	
CHIT-PAAA	Pb, Cd	10 mg L ⁻¹	80 mL	0.04 g	1 min	Pseudo-ecuații de ordin I
		20 mg L ⁻¹			5 min	
		40 mg L ⁻¹			10 min	Pseudo-ecuații de ordin II
		60 mg L ⁻¹			20 min	

2. MATERIALE ȘI METODE

		80 mg L ⁻¹ 100 mg L ⁻¹			30 min 45 min 1 h 3 h 6 h 9 h 12 h 24 h	Difuzie Intra- Particule Weber- Morris Elovich
MMT-PBAAA- DA	Pb	40 mg L ⁻¹ 100 mg L ⁻¹	40 mL	800 mg	10 min 30 min 60 min 90 min 120 min 150 min 180 min 210 min 240 min 270 min 300 min	Pseudo-ecuații de ordin I Pseudo-ecuații de ordin II
BPSD	tartrazină	1 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ și 100 mg L ⁻¹	50 mL	1000 mg	1 min 10 min 20 min	Pseudo-ecuații de ordin I

2. MATERIALE ȘI METODE

					30 min 40 min 50 min 60 min 90 min	Pseudo-ecuații de ordin II
WRCG	Violet de gețiană	0.5 mg L ⁻¹ , 1 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ , 100 mg L ⁻¹ , 250 mg L ⁻¹ și 500 mg L ⁻¹	30 mL	100 mg	5 min 15 min 30 min 45 min 60 min 90 min	Pseudo-ecuații de ordin I
					120 min 150 min 180 min	Pseudo-ecuații de ordin II
WRSD	Violet de gețiană	0.5 mg L ⁻¹ , 1 mg L ⁻¹ , 10 mg L ⁻¹ , 100 mg L ⁻¹ , 250 mg L ⁻¹ și 500 mg L ⁻¹	30 mL	100 mg	5 min 15 min 30 min 45 min 60 min 90 min	Pseudo-ecuații de ordin I
					120 min 150 min 180 min	Pseudo-ecuații de ordin II

2. MATERIALE ȘI METODE

2.5.5. Prelevarea Probelor de Apă Contaminată

O serie de probe de apă au fost colectate din două foste zone miniere din România (Roșia Montană și Novăț-Borșa) pentru a testa eficiența de adsorbție a materialelor sintetizate asupra soluțiilor apoase contaminate în condiții reale (**Figura 1**). Aceste două situri au fost alese deoarece sunt considerate printre cele mai poluate zone din România, cu ape subterane, ape de suprafață și soluri având concentrații ridicate de metale grele. Probele de apă au fost prelevate în două sezoane (vara și iarna anului 2020) și au fost păstrate în recipiente sterile din polietilenă tereftalat de 2L și depozitate la frigider la 4°C până la efectuarea analizelor metalelor și a experimentelor de adsorbție. Harta cu punctele de prelevare a fost realizată folosind ArcGIS 10.6.1 (ESRI, Redlands, CA, SUA) (Ganea et al., 2022c).

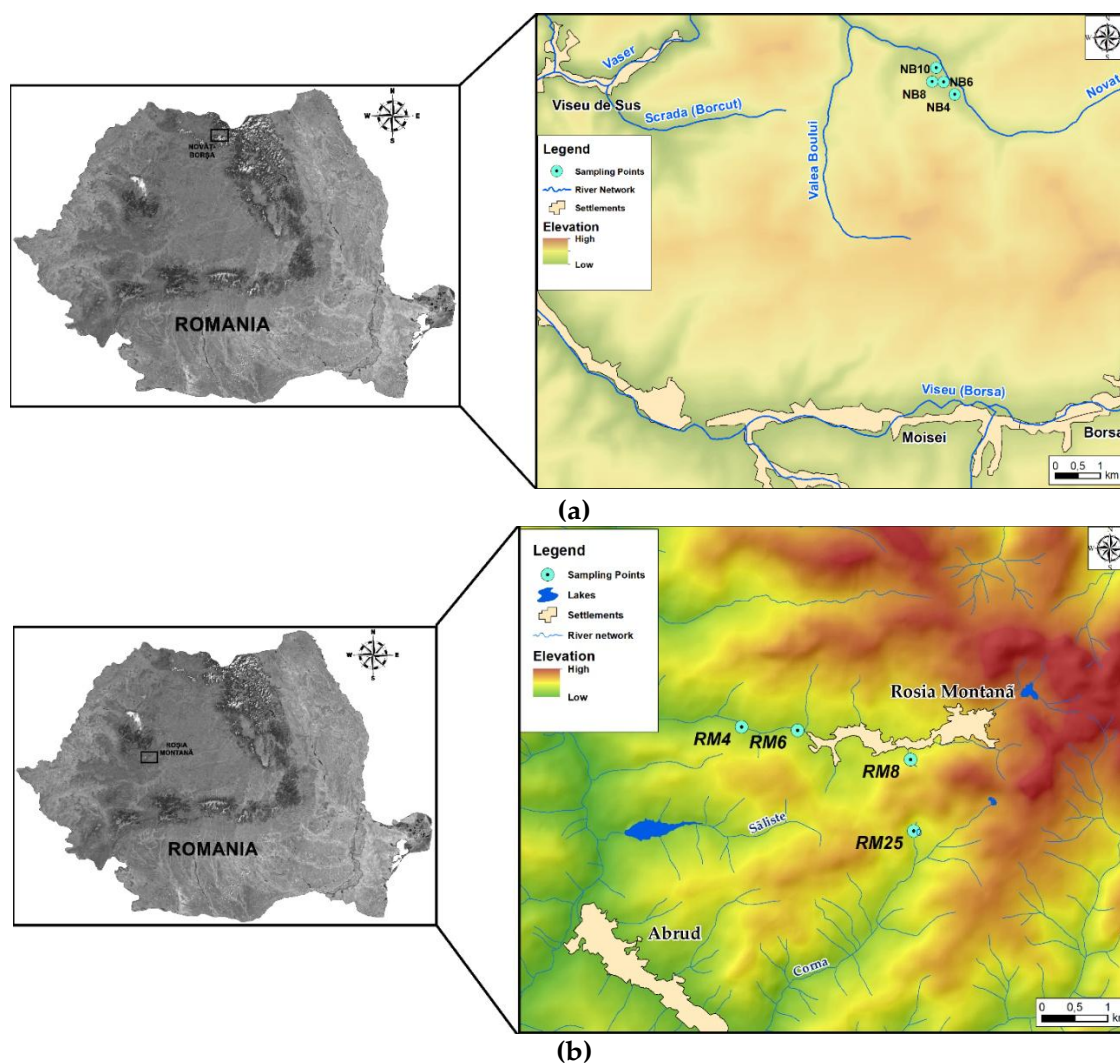


Figura 1. Harta probelor de apă contaminate prelevate: (a) Arealul Minier Novăț-Borșa, (b) Arealul Minier Roșia Montană. (Ganea et al., 2022c)

2. MATERIALE ȘI METODE

2.5.6. Modelare 3D a Adsorbției

Modelul tridimensional al ratei de adsorbție este o reprezentare care oferă o înțelegere cuprinzătoare a procesului de adsorbție și a factorilor care influențează capacitățile de sorbție ale materialelor (Roman et al., 2019). Timpul de contact și concentrația inițială a contaminantului au fost identificați ca fiind principalii parametri ce influențează ratele de adsorbție. Rezoluția modelului tridimensional al ratei de adsorbție a fost setată la 1 mg L^{-1} (Ganea et al., 2021).

2.5.7. Analiza Statistică

Analiza statistică descriptivă a fost realizată utilizând Origin v.2018 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, SUA). Pentru evaluarea rezultatelor tuturor modelelor de echilibru și cinetică utilizate în acest studiu, s-au folosit metoda celor mai mici pătrate și analiza coeficientului de corelație (R^2) (Ganea et al., 2021). Pe lângă cele menționate, modelul cvartetului lui Anscombe a fost dezvoltat folosind Anaconda v.2–2.4.0 (biblioteca numpy) (Anaconda, Inc., Austin, TX, SUA) și programarea în Python (Python v. 3.9.2, The Python Software Foundation, Beaverton, OR, SUA).

2.5.8. Modelare cu Rețele Neuronale Artificiale

Procesul de adsorbție este dificil de modelat folosind doar abordări statistice, din cauza complexității sale ridicate. În acest studiu, au fost construite rețele neuronale artificiale (ANN) cu trei straturi (două intrări și o ieșire) utilizând Neural Network Toolbox din MATLAB 9.5 (R2018b) (MathWorks, Natick, MA, SUA). Aceste trei straturi au fost compuse din doi neuroni în stratul de intrare, care reprezentau concentrația inițială a contaminantului și timpul de contact, și un neuron în stratul de ieșire, care reprezenta cantitatea de contaminant adsorbită. Algoritmii utilizați pentru antrenarea rețelei MLFFN au implicat 1000 de iterații/material/contaminant și au folosit funcții de transfer liniare (purelin) și funcții de transfer sigmoid tangent (tan-sig). 80% din date au fost utilizate pentru antrenarea algoritmului, iar 20% pentru testare/validare (Ganea et al., 2022c).

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

Acest capitol prezintă rezultatele experimentale detaliate privind sinteza materialelor, caracterizarea lor fizico-chimică și performanța în experimentele de adsorbție destinate eliminării poluanților, în special metale grele și coloranți organici, din soluții apoase.

3.1. Prepararea și Caracterizarea Materialelor

Prepararea și caracterizarea materialelor reprezintă etape critice pentru înțelegerea potențialelor lor aplicații, în special în contextul tratării apei și remedierii mediului. În acest subcapitol sunt prezentate sinteza și caracterizarea detaliată a diverselor materiale dezvoltate pentru adsorbția poluanților din soluțiile apoase. Materialele sintetizate prezintă proprietăți distincte, demonstrate prin intermediul tehnicilor variate de caracterizare aplicate. Mai mult, toate aceste metode oferă informații esențiale privind succesul preparării materialelor. În subcapitolele următoare, fiecare dintre cele zece materiale preparate va fi descris, caracterizat și evaluat în raport cu performanța lor în adsorbția contaminanților.

3.1.1. Nanostructuri Magnetice *MNP@PAAA-NTA*, *MNP@PAAA-DA* și *MNP@PAAA-FA*

□ Scurtă Descriere

Toate cele trei nanostructuri magnetice dezvoltate apar ca pulberi fine de culoare maro închis (**Figura 2**). Procedurile de preparare pentru *MNP@PAAA-NTA*, *MNP@PAAA-DA* și *MNP@PAAA-FA* sunt caracterizate prin următorii pași:

- (i) sinteza **PBAAA** prin alchilarea poli-Friedel-Crafts a acidului *p*-hidroximandelic
- (ii) sinteza nanoparticulelor magnetice (**MNPs**) prin metoda co-precipitării
- (iii) funcționalizarea **PBAAA** cu **NTA/DA/FA** prin deschiderea inelelor lactonice din polimer cu grupările aminice libere
- (iv) reacția de adsorbție a **PAAA-NTA/PAAA-DA/PAAA-FA** la suprafața nanoparticulelor magnetice (**MNPs**)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII



Figura 2. Aspectul PBAAA (a), MNP@PAAA-NTA (b), MNP@PAAA-DA (c) și MNP@PAAA-FA (d)

□ FTIR

O comparație a spectrelor în infraroșu ale **MNP**, **PBAAA** și **MNP@PAAA-NTA** este prezentată în **Figura 3**. Se poate observa că banda de absorbție a magnetitului (Fe_3O_4) la 580 cm^{-1} scade în intensitate în spectrul **MNP@PAAA-NTA**, evidențiind acoperirea nanoparticulelor magnetice cu polimerul. Reducerea semnificativă a benzilor situate la 1734 cm^{-1} (carboxil) și 1800 cm^{-1} (lactonă) în spectrele **MNP@PAAA-NTA** comparativ cu precursorul **PBAAA** sugerează că molecula **NTA** a fost atașată lanțului polimeric prin formarea unei legături amide I (NH-C=O). În plus, spectrul FTIR al **MNP@PAAA-NTA** arată o creștere a intensității benzii de absorbție la 1635 cm^{-1} , atribuită grupării amidice sau grupării carboxil încărcată negativ (Ganea, 2018; Ganea et al., 2020; Ganea et al., 2022b).

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

Același tipar a fost observat în cazul **MNP@PAAA-DA**, unde scăderea intensității benzilor de absorbție ale grupărilor carboxil și C=O indică formarea amidei prin deschiderea inelului lactonă și atașarea dopaminei (**DA**) la lanțul polimeric al **PBAAA** (Ganea, 2018; Ganea et al., 2022b).

În spectrul FTIR al **MNP@PAAA-FA**, banda de absorbție specifică legăturii Fe–O pare a fi divizată la 585 cm^{-1} și 631 cm^{-1} . Benzile de la 1608 cm^{-1} și 1646 cm^{-1} , atribuite îndoirii grupării N–H, grupării N–C=O și legăturii C=O (Amida I), confirmă atașarea covalentă a acidului folic (**FA**) la lanțul polimeric. Hidrocarburile aromatice, abundente în structura polimerului funcționalizat, prezintă benzi de absorbție în regiunile $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ și $1585\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$, rezultate din vibrațiile de întindere C–C din inelul aromatic. Banda de absorbție la 1297 cm^{-1} este asociată cu întinderea legăturii C–O, cea de la 1187 cm^{-1} cu legătura C–N, iar benzile din intervalul $3147\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor de întindere O–H, N–H și C–H din inelul aromatic (Ganea et al., 2021).

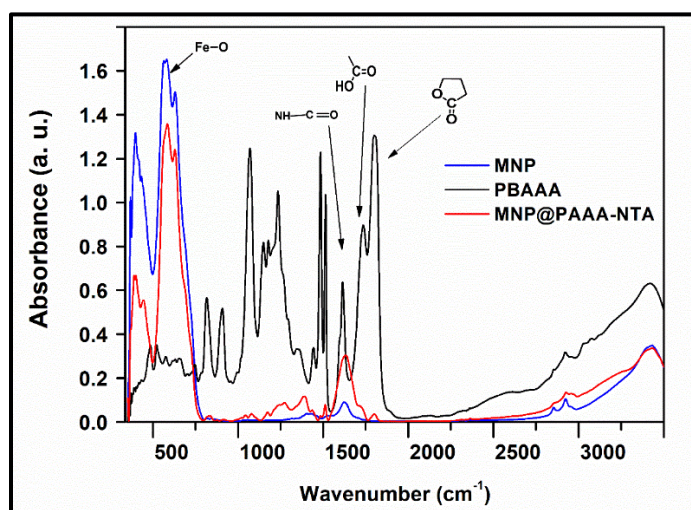


Figura 3. Spectrul FTIR al **MNP** (blue line), **PBAAA** (black line) și **MNP@PAAA-NTA** (red line) măsurat între $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ (Ganea, 2018; Ganea et al., 2020; Ganea et al., 2022b)

□ Analiză Microscopică

Nanostructurile magnetice formate prin adsorbția **PBAAA** pe suprafața nanoparticulelor magnetice (**MNPs**) prezintă o arhitectură de tip miez–înveliș (core-shell), unde magnetita constituie miezul magnetic, iar **PBAAA** funcționalizat formează învelișul organic. Nanostructurile magnetice **MNP@PAAA-NTA** prezintă o morfologie relativ sferică, cu dimensiuni medii ale particulelor de aproximativ $12\text{--}15\text{ nm}$ pentru **MNPs**, $16\text{--}22,2\text{ nm}$ pentru **MNP@PAAA-NTA** și

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

MNP@PAAA-DA, și 20–27 nm pentru MNP@PAAA-FA, așa cum este ilustrat în **Figurile 4 și 5** (Ganea, 2018; Ganea et al., 2020; Ganea et al., 2021; Ganea et al., 2022b).

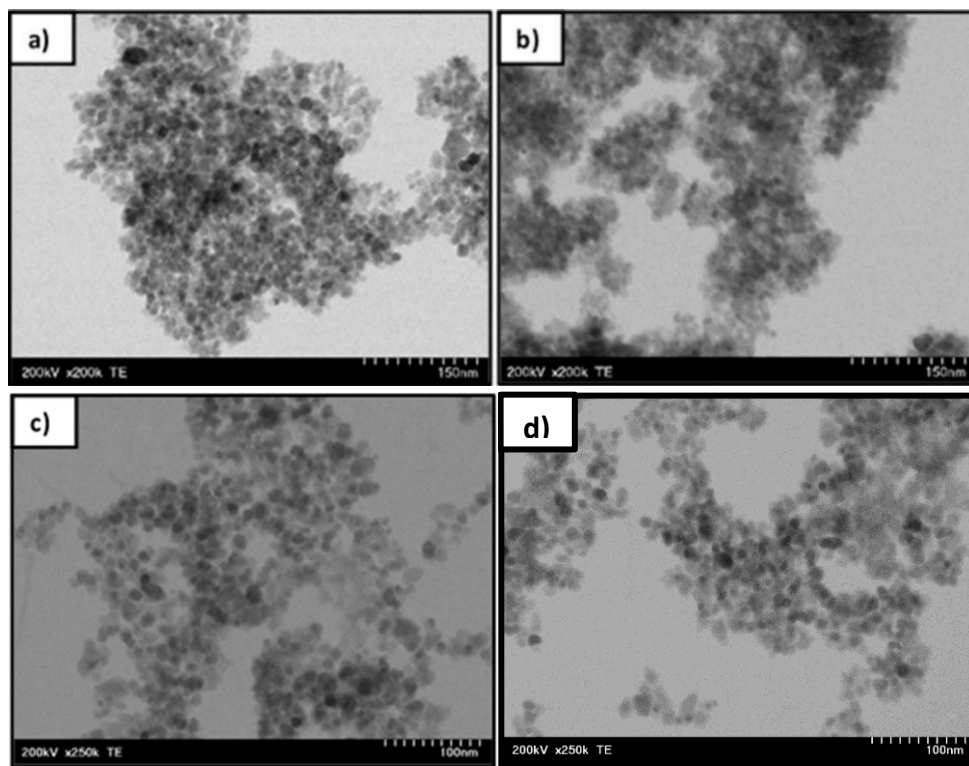


Figura 4. Imaginile TEM ale MNP (a), MNP@PBAAA (b), MNP@PAAA-NTA (c), și MNP@PAAA-DA (d) măsurate la o tensiune de accelerare de 200 kV, utilizând o picătură de 10 μ l dintr-o suspensie de probă uscată pe o rețea de cupru și acoperită cu un strat subțire de carbon. (Ganea, 2018; Ganea et al., 2020; Ganea et al., 2022b)

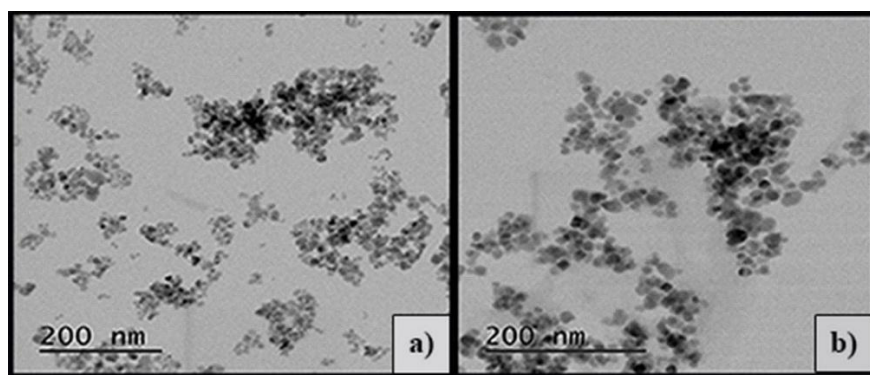


Figura 5. Imaginile TEM ale MNP (a) și MNP@PAAA-FA (b) măsurate la o tensiune de accelerare de 200 kV, utilizând o picătură de 10 μ l dintr-o suspensie de probă uscată pe o rețea de cupru și acoperită cu un strat subțire de carbon (Ganea et al., 2021)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

□ Măsurători de Magnetizare

Saturația de magnetizare a materialelor **MNP**, **MNP@PAAA-NTA**, **MNP@PAAA-DA** și **MNP@PAAA-FA** a fost evaluată pentru a determina potențialul acestora pentru separare magnetică (**Figura 6**). Scăderea valorii de la 84 emu g⁻¹ pentru MNP la 61 emu g⁻¹ pentru **MNP@PAAA-NTA** și 67 emu g⁻¹ pentru **MNP@PAAA-DA** este atribuită adăugării învelișului polimeric funcționalizat pe suprafața magnetitei. În cazul **MNP@PAAA-FA**, forma curbei indică faptul că materialul nou sintetizat prezintă o scădere a magnetizării (până la 58,70 emu g⁻¹) ca urmare a acoperirii nanoparticulelor magnetice cu stratul de **PAAA-FA**, ceea ce determină o creștere a porțiunii nemagnetice din nanomaterialul rezultat (**Figura 7**). (Ganea, 2018; Ganea et al., 2020; Ganea et al., 2021; Ganea et al., 2022b)

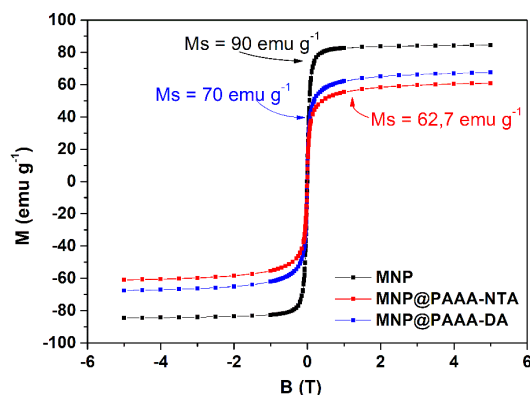


Figura 6. Magnetizarea în funcție de câmpul magnetic aplicat pentru **MNP** (black line), **MNP@PAAA-NTA** (linie roșie) și **MNP@PAAA-DA** (linie albastră) măsurată la temperatura camerei (Ganea, 2018; Ganea et al., 2020; Ganea et al., 2022b)

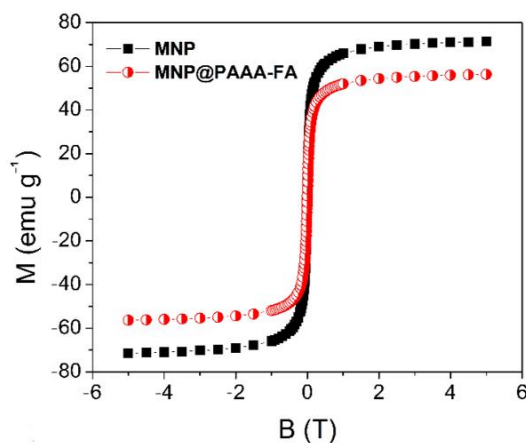


Figura 7. Magnetizarea în funcție de câmpul magnetic aplicat pentru **MNP** (linie neagră) și **MNP@PAAA-FA** (linie roșie) măsurată la temperatura camerei (Ganea et al., 2021)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

3.1.2. Nanostructurile Polimerice ZD și ZT

□ Scurtă Descriere

Zeina, proteina principală din endospermul porumbului, este bogat în prolină și glutamină, ceea ce contribuie la profilul său distinct de solubilitate. Acest aspect se datorează secvenței de aminoacizi care conține în proporție de peste jumătate unități nepolare, precum prolina, leucina, alanina, fenilalanina, izoleucina, valina etc. Pe lângă capacitatea sa de a se autoasambla în nanoparticule și natura sa puternic hidrofobă, zeina este, de asemenea, biocompatibilă și biodegradabilă, fiind considerată sigură pentru consumul uman (Kacsó et al., 2018).

Datorită acestor caracteristici, zeina a fost exploatată cu succes în dezvoltarea de noi nanostructuri polimerice. Aceste nanostructuri au aspectul unei soluții de culoare lăptoasă, așa cum este prezentat în **Figura 8**. Dimensiunea, sarcina și grupările funcționale ale acestor noi nanostructuri polimerice le recomandă pentru utilizarea în reținerea contaminanților din apele uzate.

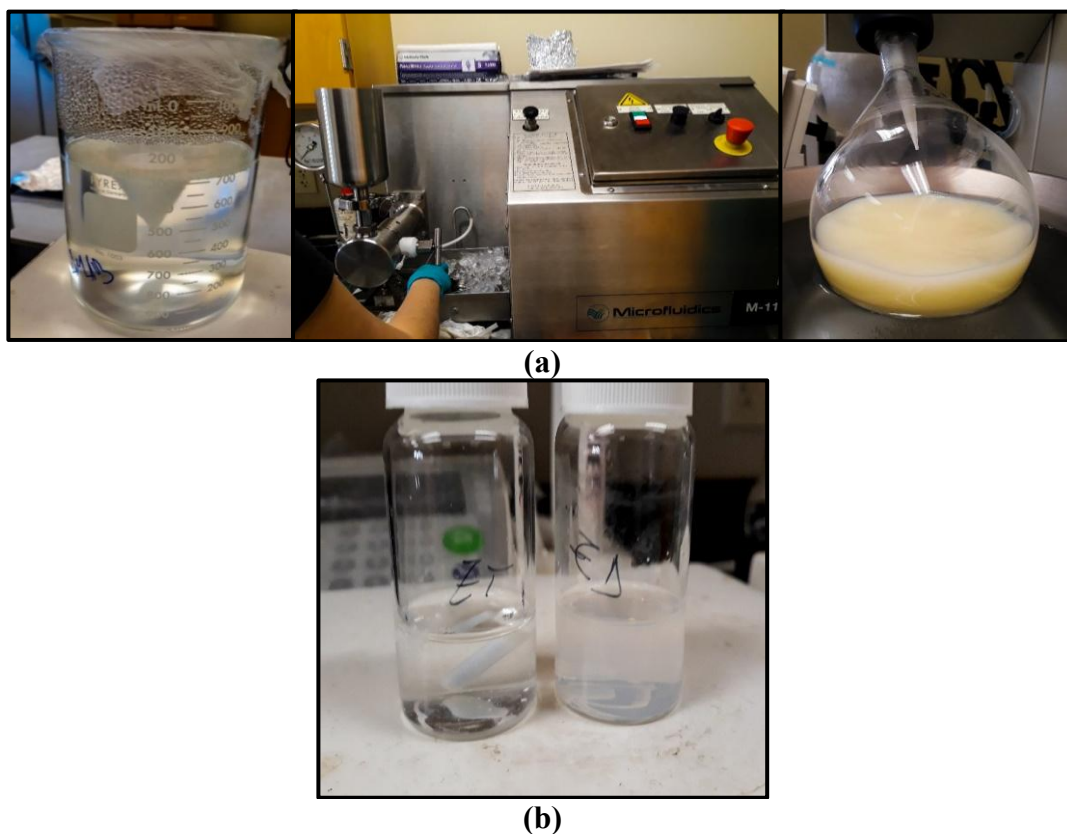


Figura 8. Imagini din timpul procedurii de sinteză a nanoparticulelor ZD și ZT (a) și aspectul acestora după finalizarea protocolului de preparare (b)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

□ FTIR

Spectrele FTIR ale celor două tipuri de nanoparticule, **ZD** și **ZT**, precum și ale constituenților acestora – **zeina**, **DMAB** și **Tween 80** – au evidențiat următoarele: Spectrul zeinei include semnalele provenite de la polizaharidele din gluten la 1061 cm^{-1} și 1130 cm^{-1} , vibrațiile de întindere C=O specifice benzii amidei I la 1651 cm^{-1} , vibrațiile de îndoire N-H și întindere C-N specifice benzii amidei II la 1235 cm^{-1} și 1530 cm^{-1} , precum și banda de întindere O-H provenită de la gruparea carboxil la 2930 cm^{-1} și 3360 cm^{-1} . Spectrul surfactantului **DMAB** prezintă benzile caracteristice vibrației de întindere C-N la 1100 cm^{-1} și vibrațiile simetrice și asimetrice de întindere și deformare ale metilului la 1465 cm^{-1} și în intervalul $2860\text{--}2918\text{ cm}^{-1}$, respectiv. Spectrul **Tween 80** include banda de întindere asimetrică C-O la 1065 cm^{-1} , banda de îndoire H-O-H la 1637 cm^{-1} , banda de întindere C=O la 1731 cm^{-1} , precum și benzile de întindere CH₂ și O-H la 2934 cm^{-1} și 3460 cm^{-1} , respectiv. Spectrele FTIR ale nanoparticulelor pe bază de zeină (**ZD** și **ZT**) includ semnale atât din partea zeinei, cât și din partea surfactanților utilizați în sinteză (uneori cu ușoare deplasări de poziție), ceea ce demonstrează finalizarea cu succes a procedurii de preparare.

□ Analiza Microscopică (TEM, SEM)

Analiza TEM realizată asupra celor două tipuri de nanoparticule pe bază de zeină a relevat forma lor sferică, cu o gamă de dimensiuni similară (50-300 nm). Nanoparticulele **ZD** au un diametru mediu mai mare decât **ZT** (153 nm față de 127 nm). Investigația SEM a arătat că zeina are o suprafață relativ netedă, în timp ce nanoparticulele **ZD** prezintă cavități pronunțate, iar nanoparticulele **ZT** seamănă cu o rețea de rădăcini de copac.

3.1.3. Chitosan Modificat CHIT-PAAA

□ Scurtă Descriere

Cercetarea de față a investigat, de asemenea, potențialul de a obține un material nou, ecologic, insolubil în apă și ușor separabil prin filtrare, printr-un proces necatalizat care implică desfacerea inelelor lactonice din lanțul polimerului **PBAAA** de către grupările amino libere ale chitosanului. Randamentul procesului de copolimerizare pentru copolimerul **CHIT-PAAA** a fost de 83%, iar randamentul de grefare a fost de 140%. Noul copolimer are aspectul unui pulbere

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

granuloasă de culoare magenta și include în structura sa chimică grupări carboxil, lactone, fenoli și amino, capabile să lege moleculele de contaminanți din mediu (**Figura 9**) (Ganea, 2018; Ganea et al., 2022a; Ganea et al., 2022c).



Figura 9. Aspectul noului copolimer **CHIT-PAAA** sintetizat

□ *Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară pe solide (ss-NMR)*

Spectrele NMR au fost înregistrate în stare solidă, mai exact ca spectre ^{13}C ss-NMR și ^{15}N ss-NMR, deoarece **CHIT-PAAA** este solid și insolubil în apă sau solvenți organici. Așa cum este ilustrat în **Figura 10**, spectrul ^{15}N ss-NMR al chitosanului conține un singur semnal, în timp ce spectrul copolimerului final conține două semnale pentru atomii de azot. Vârful de la $-374,4$ ppm din spectrul copolimerului aparține grupării $-\text{NH}_2$ din lanțul chitosanului, în timp ce vârful larg și mai slab de la $-259,5$ ppm este atribuit legăturii amide nou formate ($-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$), care apare după atașarea covalentă a chitosanului la **PBAAA** prin deschiderea inelului lactonic (Ganea et al., 2022c).

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

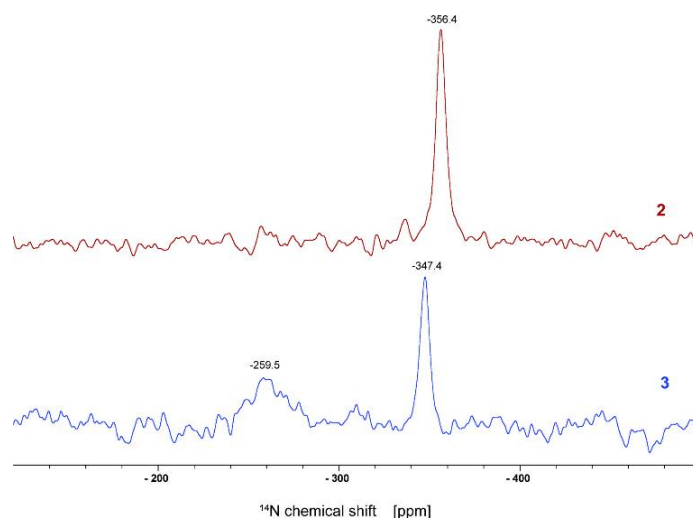


Figura 10. Spectrul ^{15}N ss-NMR al **CHIT** (linie roșie) și **CHIT-PAAA** (linie albastră) (Ganea et al., 2022c)

Spectrul ^{13}C ss-NMR al copolimerului final a evidențiat modificări substanțiale în comparație cu materialele inițiale (**Figura 11**). Atașarea chitosanului la lanțul **PBAAA** conduce la dispariția vârfurilor în jur de 50 ppm în spectrele ^{13}C ss-NMR ale copolimerului **CHIT-PAAA**, vârfuri caracteristice pentru gruparea $-\text{CH}$ din unitățile lactonice, prezente în spectrele ^{13}C ss-NMR ale **PBAAA** (Ganea et al., 2022c).

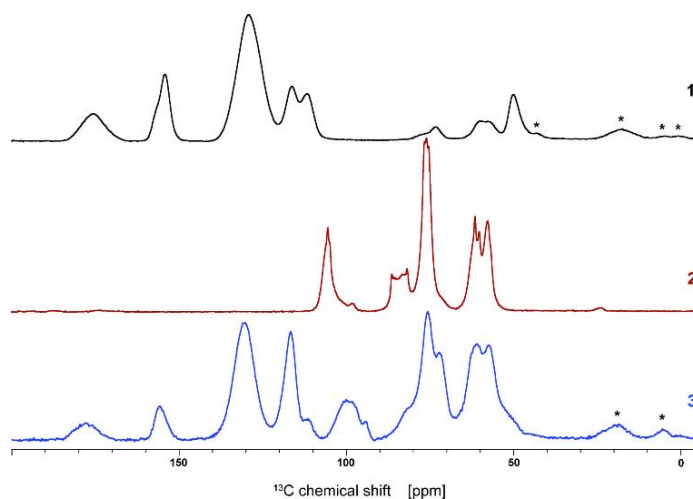


Figura 11. Spectrul ^{13}C ss-NMR al **PBAAA** (negru), **CHIT** (roșu) și **CHIT-PAAA** (albastru). (Ganea et al., 2022c)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

□ Analiza Microscopică (SEM)

Figura 12 ilustrează schimbările morfologice semnificative care apar după modificarea chitosanului (**CHIT**) cu **PBAAA**: copolimerul are aspectul unor agregate asemănătoare cu conopida, în timp ce constituenții săi prezintă o structură arboriformă (**PBAAA**) sau o suprafață uniform pliată (**CHIT**). Astfel, suprafața aspră și neregulată a copolimerului **CHIT-PAAA**, cu numeroase pori, îl recomandă pentru aplicații ca material adsorbant (Ganea, 2018; Ganea et al., 2022a; Ganea et al., 2022c).

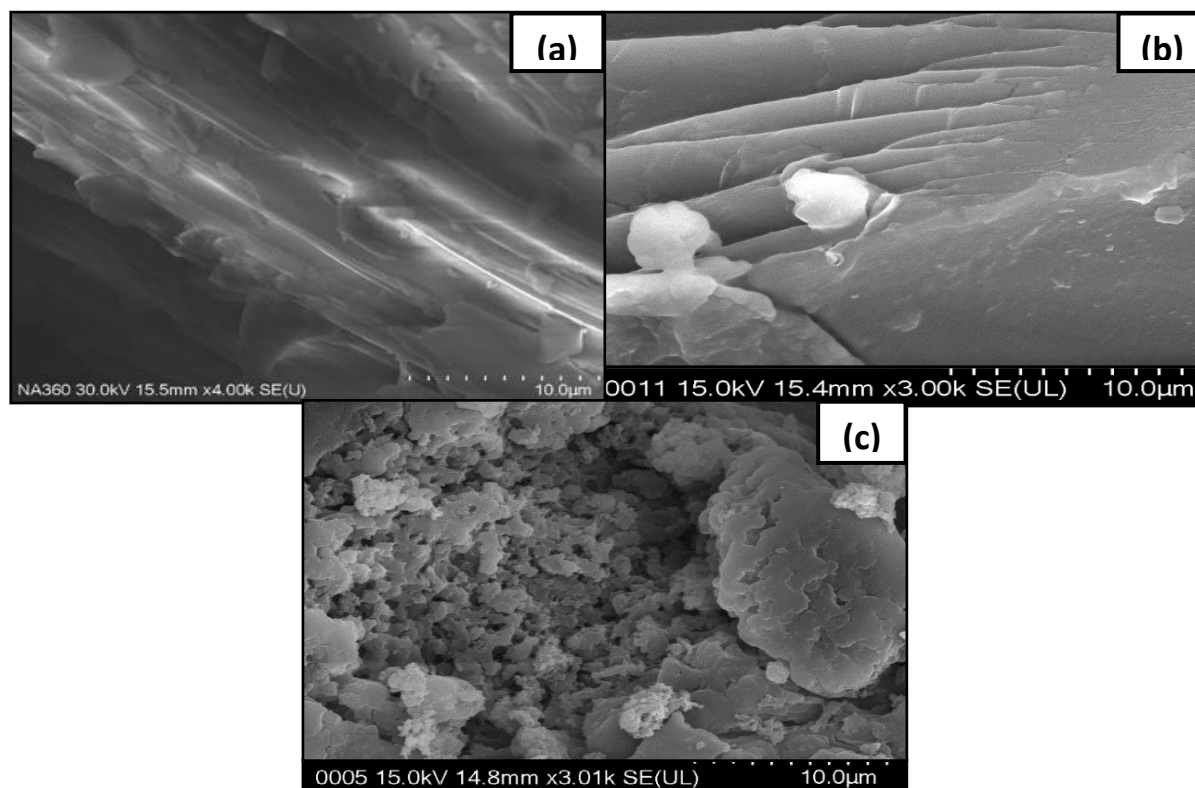


Figura 12. Imaginile SEM ale **PBAAA** (a), **CHIT** (b) și **PAAA-CHIT** (c) măsurate la o tensiune de accelerare de 15-30 kV, utilizând o picătură de 10 μl din suspensia probei, uscată pe o rețea de cupru și acoperită cu un strat subțire de carbon. (Ganea, 2018; Ganea et al., 2022a; Ganea et al., 2022c)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

3.1.4. Poli(benzofuran-co-acid arilacetic) Reticulat (PAAA-CL-XLD)

□ Scurtă Descriere

Prezența grupărilor lactonă, carboxil și fenolice hidroxilite în **PBAAA** facilitează numeroase posibilități de derivatizare, inclusiv reticularea prin agenți bifuncționali precum **XLD**. **PBAAA** poate suferi reticulare prin formarea legăturilor amidice dintre grupările carboxil și lactonă. Gruparea lactonă este cea mai reactivă și este deja deschisă la nivel de inel. Funcția carboxil poate de asemenea genera amide sub reflux, deși este mai puțin reactivă. Astfel, lanțurile **PBAAA** pot forma legături între două inele lactonice, două grupări carboxil sau între un inel lactonic și o grupare carboxil. Grupările amidice rezultate sunt identice, indiferent de grupările funcționale din care provin (Nan et al., 2024). Materialul rezultat, **PAAA-CL-XLD**, are aspectul unui pulbere solidă de culoare roz-prafuită (**Figura 13**). Au fost preparate trei subprobe prin varierea raportului de masă dintre polimer și agentul de încrucișare, conform **Tabelului 4**.



Figura 13. Aspectul noului polimer sintetizat **PAAA-CL-XLD**

Tabel 4. **PAAA-CL-XLD** samples prepared

Proba	Raport PBAAA : XLD
PAAA-CL_XLD_1	2 : 1
PAAA-CL-XLD_2	1 : 1
PAAA-CL-XLD_3	1 : 2

□ Spectroscopie de Rezonanță Magnetică Nucleară pe solide (ss-NMR)

Figura 14 ilustrează spectrul ^{13}C ss-NMR al **PAAA-CL-XLD**, care prezintă un semnal la 44 ppm asociat cu atomul de carbon din gruparea $-\text{CH}_2\text{-Ph-}$ provenind de la agentul de reticulare

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

XLD. De asemenea, s-a observat o scădere a semnalului atribuit atomilor de carbon -CH- din inelul lactonic al lanțului polimeric, apărând doar ca un umăr (shoulder) la 50 ppm în spectrul **PAAA-CL-XLD**. Regiunea 110–180 ppm este caracterizată prin semnalele atomilor de carbon din inelele benzenice, grupele carboxilice și ester, precum și din grupele amide nou formate. Este important de menționat că semnalul de la 111 ppm, caracteristic pentru benzofuranonă, a scăzut, în timp ce intensitatea semnalului la 116 ppm a crescut (Nan et al., 2024)..

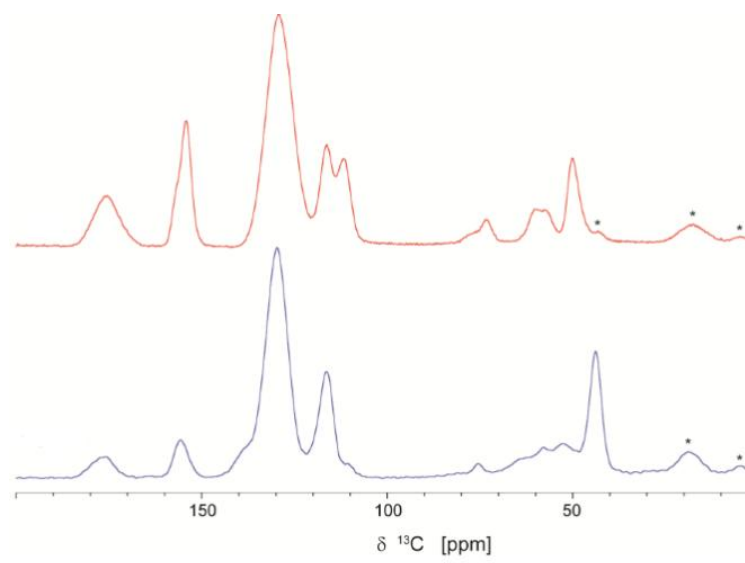


Figura 14. Spectrul ^{13}C ss-NMR **PBAAA** (linie roșie) și **PAAA-CL-XLD** (linie albastră). (Nan et al., 2024)

Spectrul ^{15}N ss-NMR al **XLD** a prezentat un semnal la -370 ppm, care a fost semnificativ mai larg decât vârful observat în spectrul **PAAA-CL-XLD** (**Figura 15**). Mai mult, acest semnal a fost deplasat către valori mai mari, până la -342 ppm (Nan et al., 2024)..

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

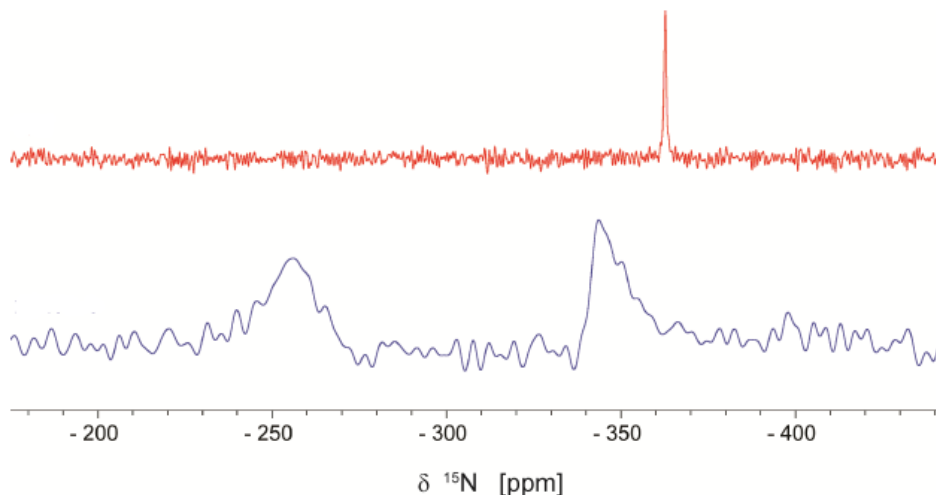


Figura 15. Spectrul ^{15}N ss-NMR al XLD (linie roșie) și PAAA-CL-XLD (linie albastră) (Nan et al., 2024)

3.1.5. Montmorilonit modificat (MMT-PBAAA-DA)

□ Scurtă Descriere

Policondensarea termică a acidului *p*-hidroximandelic a fost realizată în cadrul inițiativei noastre de a crea polimeri noi care conțin multiple grupe funcționale. Procesul de modificare a montmorilonitului (MMT) cu PBAAA funcționalizat cu DA a implicat trei etape: sinteza polimerului PBAAA prin reacția de alchilare Friedel-Crafts, reacția de chelare a PBAAA pe MMT și legarea covalentă a dopaminei pe lanțul PBAAA (Ganea, 2018; Ganea et al., 2023a; Ganea et al., 2023b). Polimerul pe bază minerală are aspectul unei pulberi roz închis, așa cum este prezentat în **Figura 16**.



Figura 16. Aspectul noului material MMT-PBAAA-DA

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

□ Analiza Termogravimetrică (TGA)

Figura 17 prezintă termogramele TGA ale **MMT**, **PBAAA** și **MMT-PBAAA-DA**, măsurate de la temperatura ambiantă până la 800 °C. Eliminarea apei interstițiale dintre foile de silicat ale **MMT** este responsabilă pentru pierderea în masă de 6% observată între aproximativ 40-122 °C. Cationul interstrat influențează atât cantitatea totală de apă eliminată, cât și temperatura la care are loc procesul. Pierdere apei structurale, cauzată de dehidroxilarea straturilor **MMT**, determină o scădere în greutate de 4% între 200-800 °C. Curba TGA a noului material **MMT-PBAAA-DA** prezintă o reducere cumulativă în greutate de 21%, în două faze: prima între 40-90 °C (pierdere de 6% în greutate) și a doua între 350 °C și 800 °C (pierdere de 15% în greutate). Această ultimă valoare este cu 11% mai mare decât cea a **MMT-ului**, constituind o dovadă pentru prezența stratului de acoperire **PBAAA-DA** (Ganea, 2018; Ganea et al., 2023a; Ganea et al., 2023b).

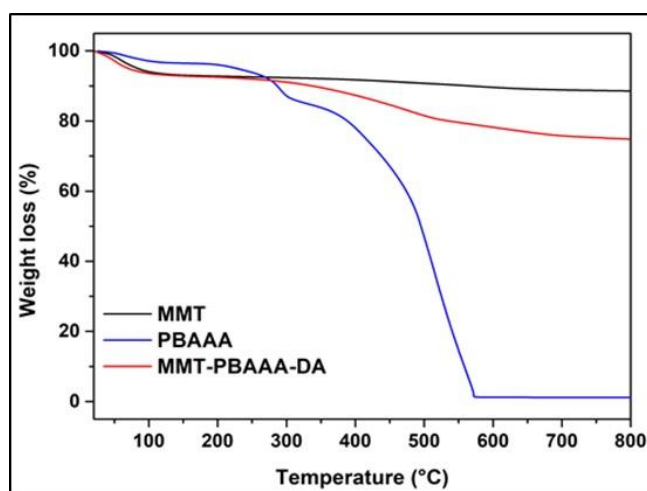


Figura 17. Analiza TGA a **MMT** (linie neagră), **PBAAA** (linie albastră) și **MMT-PBAAA-DA** (linie roșie) efectuată în aer, de la 30 °C până la 800 °C, cu o viteză de încălzire de 10 °C/min (Ganea, 2018; Ganea et al., 2023a; Ganea et al., 2023b)

3.1.6. Compozit pe Bază de Coji de Banane și Praf de Piatră (BPSD)

□ Scurtă Descriere

Acest material compozit promovează durabilitatea și economia circulară, fiind preparat prin combinarea a două tipuri de deșeuri răspândite pe scară largă în mediu ca rezultat al activităților din industria extractivă și prelucrarea materialelor de construcții (praful de piatră) și consumul

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

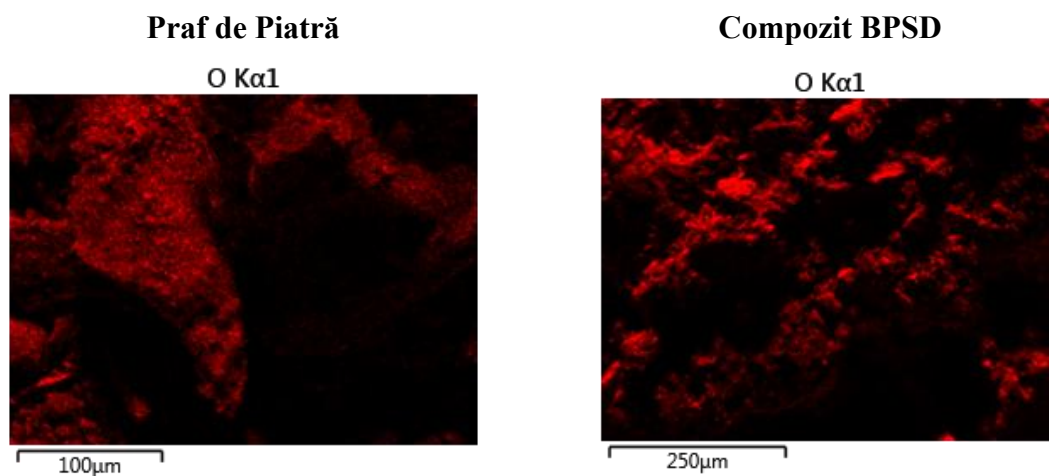
alimentar/zilnic (cojile de banane). Materialul are aspectul unor agregate friabile de culoare maro, așa cum este prezentat în **Figura 18**. Datorită structurii sale poroase și proprietăților chimice ale componentelor sale, acest material are capacitatea de a adsorbi și reține diverși poluanți, precum metale grele sau compuși organici persistenți, din mediu (Ganea & Nan, 2023b).



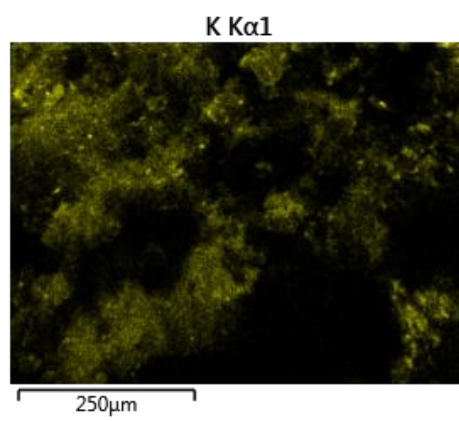
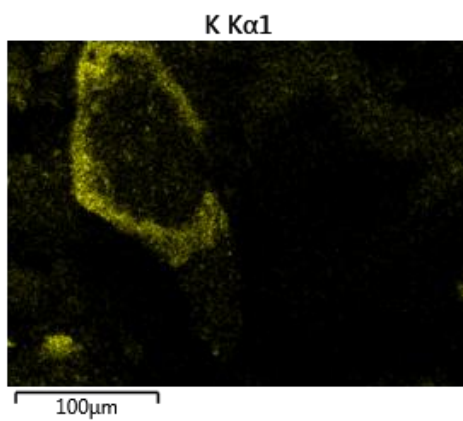
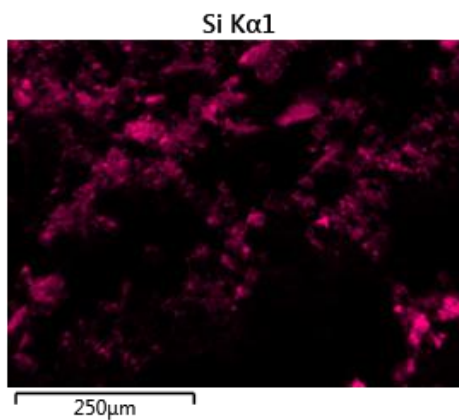
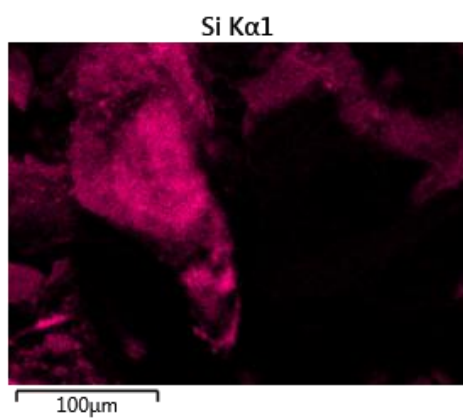
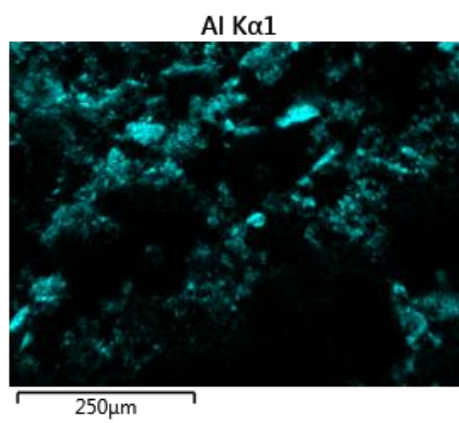
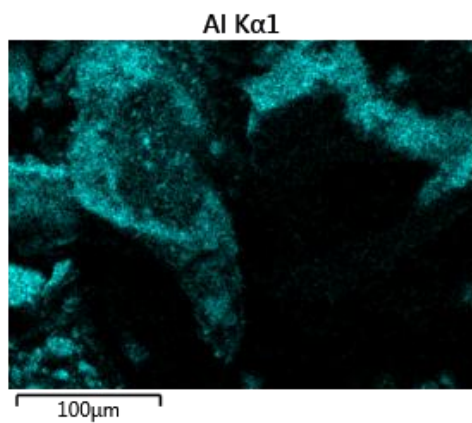
Figura 18. Aspectrul prafului de piatră **SD** (stânga) și al noului compozit sintetizat **BPSD** (dreapta) (Ganea & Nan, 2023b)

□ Analiza Microscopică (SEM-EDX)

Distribuția elementară EDX a prafului de piatră evidențiază prezența în proporții mari a elementelor K, Si, Al, în timp ce Fe și O sunt într-o proporție mai mică, iar atomul de carbon se găsește într-o cantitate neglijabilă (**Figura 19**). Pe de altă parte, distribuția elementară a materialului rezultat **BPSD** indică o proporție mai mare a atomului de carbon. Această distribuție se datorează în principal structurii mineralogice complexe a prafului de piatră.



3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII



3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

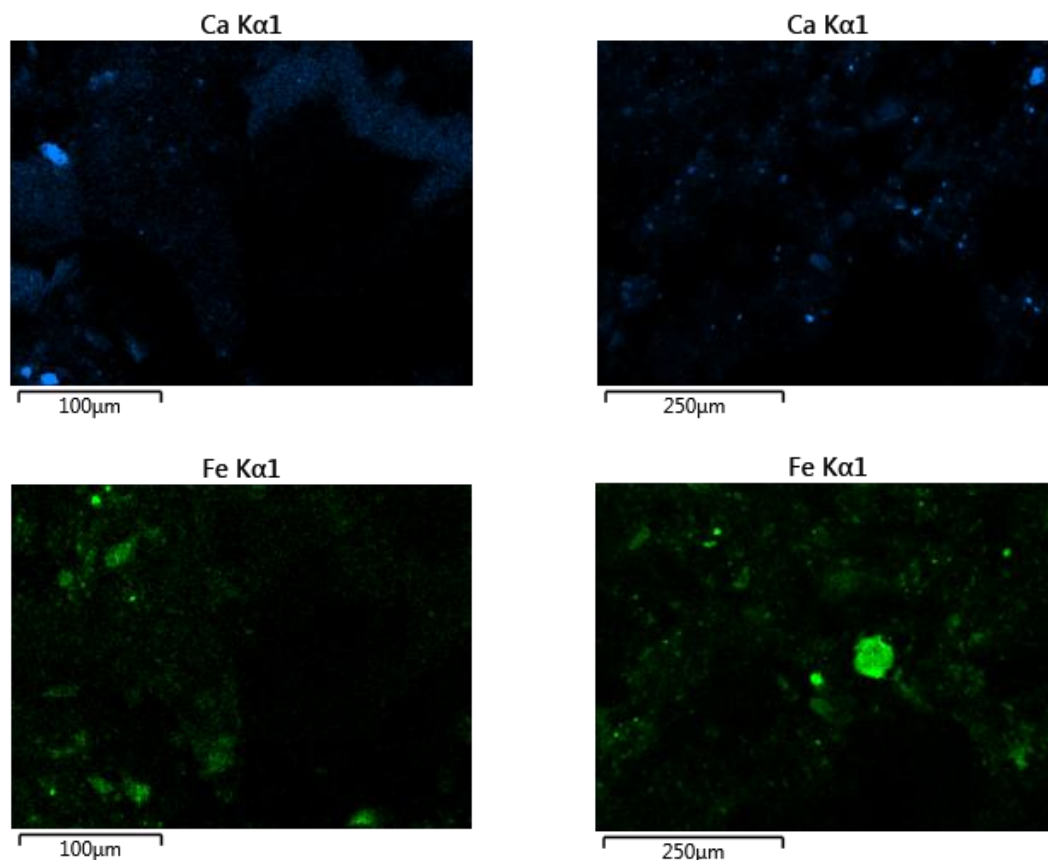


Figura 19. Distribuția elementară EDX a prafului de piatră **SD (stânga)** și a compozitului **BPSD (dreapta)** (Ganea & Nan, 2023b)

3.1.7. Compozit pe Bază de Coji de Pepene Verde și Zăț de Cafea (WRCG)

□ Scurtă Descriere

Compozitul durabil **WRCG** a fost obținut prin tratarea termică a unui amestec format din două deșeuri organice (coajă de pepene verde – **WR** și zaț de cafea – **CG**), generate în cantități mari din activitățile zilnice de consum casnic sau din industria alimentară și HoReCa. Cojile poroase de pepene verde sunt bogate în compuși organici precum pectine, celuloză, proteine, carotenoizi și citrulină, în timp ce zațul de cafea conține numeroși aminoacizi, polifenoli și polizaharide în structură. Tratamentul termic al cojilor de pepene și al zațului de cafea utilizat pentru obținerea noului compozit a facilitat activarea grupărilor funcționale care promovează legarea contaminanților din apele uzate. Materialul rezultat, WRCG, este format din agregate mici, poroase, friabile, de culoare brună (**Figura 20**) (Ganea & Nan, 2024).

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII



Figura 20. Aspectul noului compozit **WRCG** (Ganea & Nan, 2024)

□ Analiza Microscopică (SEM-EDX)

Spectrele EDX ale cojilor de pepene verde (**WR**), zațului de cafea (**CG**) și ale compozitelor rezultate **WRCG 1:1** și **WRCG 4:1** sunt prezentate în **Figura 21**. Compozitul **WRCG 1:1** include în structura sa carbon (C) și oxigen (O) într-o proporție ridicată (68,8% și, respectiv, 30,3%), iar potasiu (K), calciu (Ca), magneziu (Mg), cupru (Cu) și zinc (Zn) în cantități mai mici (între 0,1–0,5%). În contrast, distribuția elementară a compozitului **WRCG 4:1** evidențiază un aport ușor mai mare de atomi de carbon (73,4%) și proporții mai scăzute ale celorlalte elemente (O – 26,2%, K – 0,2%, Cu – 0,1%, Mg – 0,1%) (Ganea & Nan, 2024).

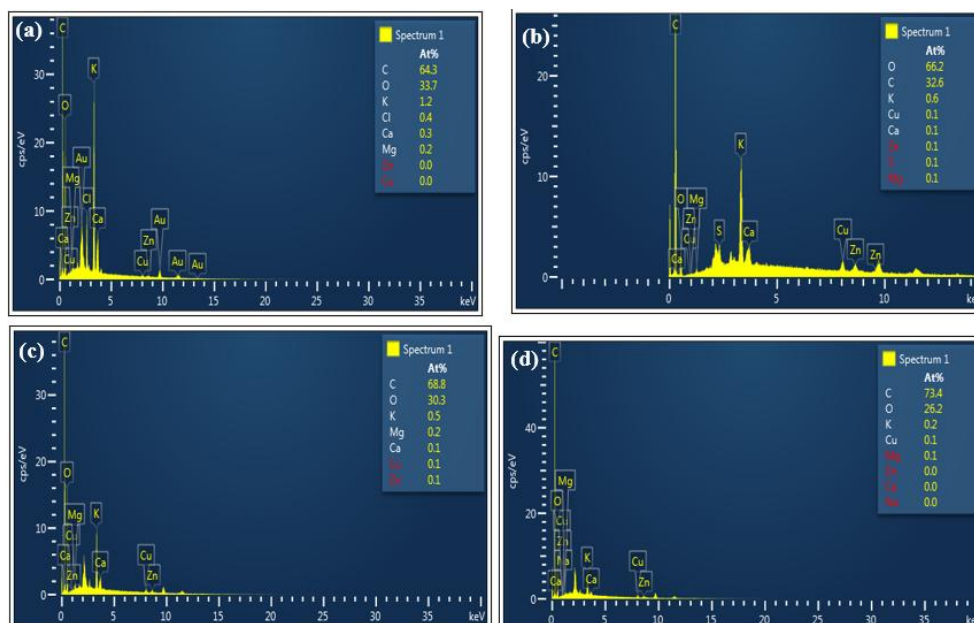


Figura 21. Spectrele EDX ale **WR** (a), **CG** (b) și compozitului **WRCG 1:1** (c) și **WRCG 4:1** (d) (Ganea & Nan, 2024)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

3.1.8. Compozit pe Bază de Coji de Pepene Verde și Praf de Piatră (WRSD)

□ Scurtă Descriere

WRSD este un compozit prietenos cu mediul, obținut prin combinarea prafului de piatră **SD** (un deșeu anorganic generat în industria extractivă și a materialelor de construcții) cu coji de pepene verde **WR** (deșeu organic rezultat din consumul zilnic și din sectorul alimentar). Materialul are aspectul unor agregate de culoare maro și gri, așa cum este prezentat în **Figura 22**.



Figura 22. Aspectul noului compozit **WRSD**

□ Analiza Microscopică (SEM-EDX)

Spectrele EDX indică faptul că, compozitul **WRSD 1:1** include în structura sa oxigen (O) într-o proporție ridicată (51,6%) și carbon (C) într-o cantitate mai redusă (31%) (Figura 26). În contrast, compozitul **WRSD 4:1** prezintă un conținut mai mare de carbon (47,8%) și mai puțin oxigen (42%), reflectând compozițiile diferite utilizate în sinteza acestora. Compozitele mai conțin și alte elemente în proporții mai mici, precum: siliciu (Si – 8,5% în cazul **WRSD 1:1** și 5,2% în **WRSD 4:1**), aluminiu (Al – 3,2% în **WRSD 1:1** și 1,8% în **WRSD 4:1**), sodiu (Na – 1,6% în **WRSD 1:1** și 0,9% în **WRSD 4:1**), fier (Fe – 1,3% în **WRSD 1:1** și 0,6% în **WRSD 4:1**), magneziu (Mg – 1,1% în **WRSD 1:1** și 0,7% în **WRSD 4:1**).

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

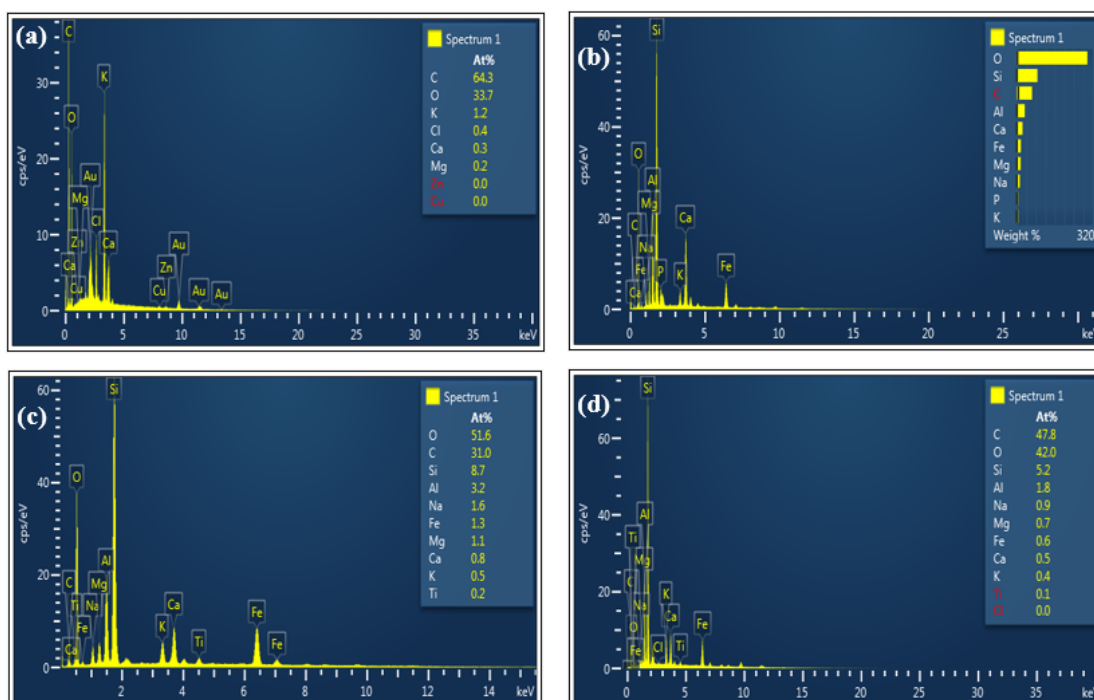


Figura 23. Spectrele EDX ale WR (a), SD (b) și compozitului WRSD 1:1 (c) și WRSD 4:1 (d)

3.2. Experimente de Adsorbție

Acest subcapitol prezintă rezultatele testelor de adsorbție realizate pe cele patru categorii de materiale sintetizate și caracterizate anterior..

3.2.1. Experimente pe Soluții Stock

3.2.1.1. Nanostructuri Magnetice *MNP@PAAA-NTA*

Următoarele rezultate ale experimentelor de adsorbție realizate pe *MNP@PAAA-NTA* au fost anterior publicate în literatura științifică (Ganea et al., 2021). Eficiența de îndepărtare și capacitatea de adsorbție ale *MNP@PAAA-NTA* au fost examinate în funcție de două concentrații inițiale distincte de metale grele (40 mg L^{-1} și 100 mg L^{-1}). **Figura 24a** ilustrează eficiența adsorbției pentru soluții stoc de Cu ($\text{pH} = 4,24$), Zn ($\text{pH} = 4,77$) și Mn ($\text{pH} = 4,83$). La concentrații mai mari de metal, eficiența de îndepărtare prezintă o tendință de scădere: Cu ($5,00\%$ la 40 mg L^{-1} și $0,16\%$ la 100 mg L^{-1}), Zn ($40,22\%$ la 40 mg L^{-1} și $1,17\%$ la 100 mg L^{-1}) și Mn ($2,18\%$ la 40 mg L^{-1} și $1,34\%$ la 100 mg L^{-1}). Capacitatea de adsorbție a *MNP@PAAA-NTA* determinată pe soluții

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

stoc este prezentată în **Figura 24b**, evidențiind următoarea afinitate pentru metale: **Zn > Mn > Cu**. Tendința capacității de adsorbție urmează un model de scădere similar odată cu creșterea concentrațiilor inițiale: Cu ($0,11 \text{ mg g}^{-1}$ la 40 mg L^{-1} și $0,01 \text{ mg g}^{-1}$ la 100 mg L^{-1}) și Zn ($0,81 \text{ mg g}^{-1}$ la 40 mg L^{-1} și $0,06 \text{ mg g}^{-1}$ la 100 mg L^{-1}). În schimb, capacitatea de adsorbție a **MNP@PAAA-NTA** pentru Mn a înregistrat o ușoară creștere de la $0,04 \text{ mg g}^{-1}$ la 40 mg L^{-1} la $0,07 \text{ mg g}^{-1}$ la 100 mg L^{-1} . Se anticipează că valorile relativ reduse ale eficienței de îndepărtare și ale capacității de adsorbție pot fi îmbunătățite prin reducerea pH-ului și utilizarea unei doze mai mari de adsorbant **MNP@PAAA-NTA**.

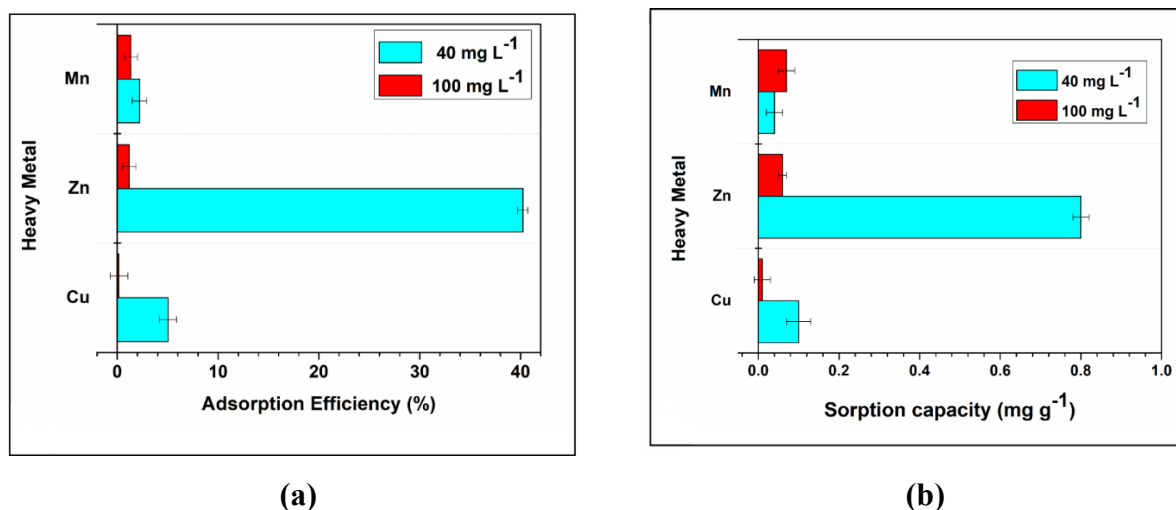


Figura 24. Efectul concentrației inițiale de metal asupra (a) eficienței de adsorbție și (b) capacității de adsorbție a **MNP@PAAA-NTA** (Ganea et al., 2020).

3.2.1.2. Nanostructuri Magnetice **MNP@PAAA-DA**

Structurile nanomagnetice **MNP@PAAA-DA** au fost testate pentru adsorbția ionilor de Cu, Mn și Zn la diferite concentrații în soluții etalon. Per ansamblu, eficiența materialului **MNP@PAAA-DA** a fost relativ scăzută, cu excepția concentrației de 40 mg L^{-1} , unde s-a atins un maxim de 62,26% (**Figura 25**). După cum se poate observa, la concentrații mici și medii ($10\text{--}60 \text{ mg L}^{-1}$), materialul nou sintetizat a prezentat eficiențe de îndepărtare și capacități de adsorbție mai mari pentru Cu ($14,75\text{--}62,26\%$ și $0,11\text{--}2,04 \text{ mg g}^{-1}$) comparativ cu ceilalți ioni metalici investigați ($1,74\text{--}28,09\%$ și $0,014\text{--}0,032 \text{ mg g}^{-1}$ pentru Mn; $1,77\text{--}20,89\%$ și $0,01\text{--}0,14 \text{ mg g}^{-1}$ pentru Zn). Totuși, la concentrații mai ridicate (80 mg L^{-1} și 100 mg L^{-1}), structurile nanomagnetice au

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

înregistrat o eficiență de adsorbție și o capacitate de adsorbție ușor mai bune pentru Mn (24,90–28,09 mg L⁻¹ și 1–1,4 mg g⁻¹, respectiv).

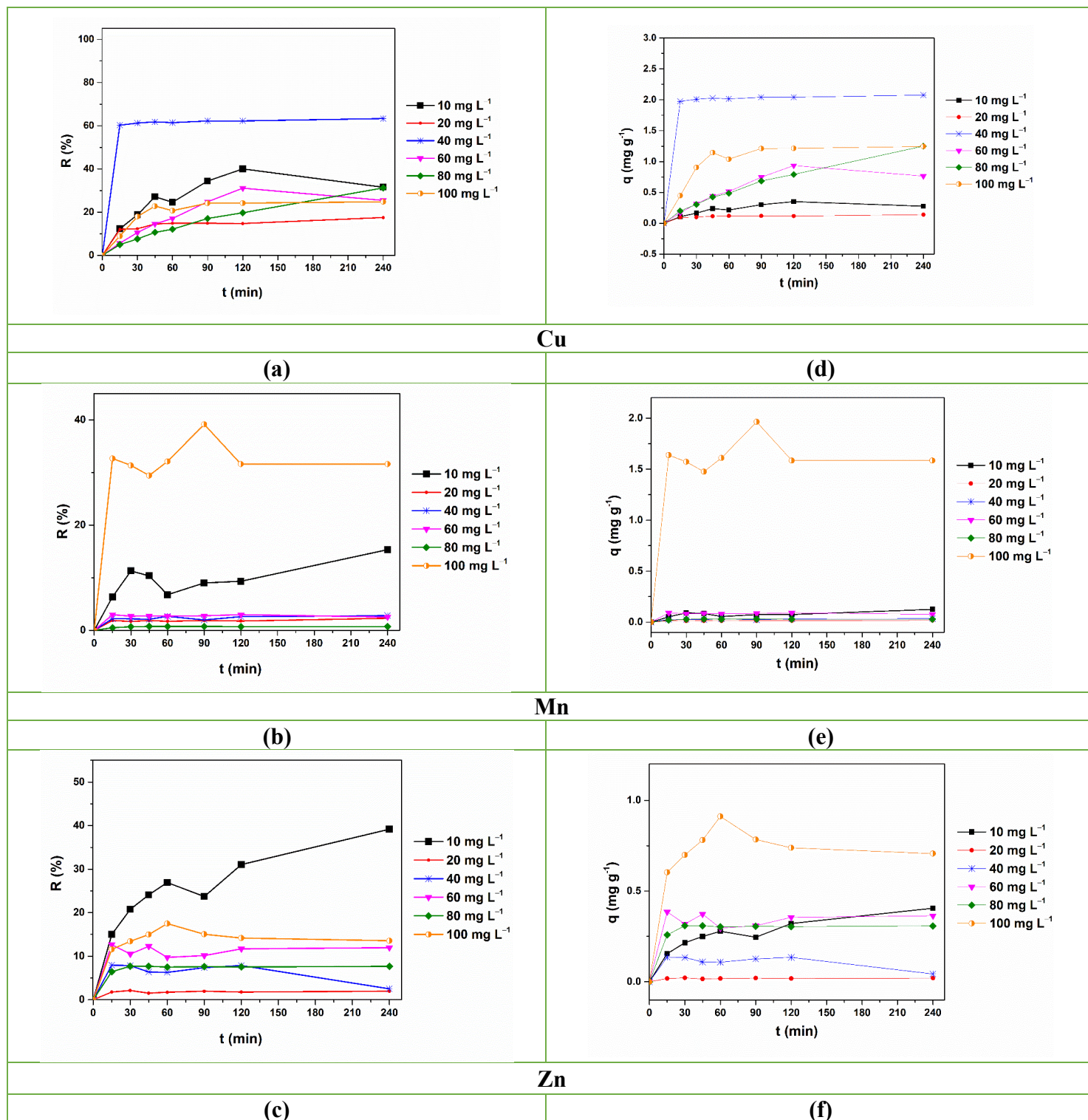


Figura 25. Efectul timpului de contact asupra eficienței de adsorbție Cu, Mn and Zn (a–c) și capacității de adsorbție a MNP@PAAA-DA (d–f)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

3.2.1.3. Nanostructurile Magnetice **MNP@PAAA-FA**

Rezultatele următoare privind experimentele de adsorbție pe aceste noi nanostructuri magnetice au fost raportate anterior în literatură (Ganea et al., 2021). Capacitatea de adsorbție/eficacitatea de îndepărtare a **MNP@PAAA-FA** a fost analizată în funcție de concentrația inițială de violet de gențiană (**Figura 26**). Concentrațiile inițiale ale colorantului, cuprinse între 0,45–500 mg L⁻¹, au condus la eficiențe de îndepărtare extrem de ridicate (82,29%–92,44%). Totuși, aceste eficiențe au înregistrat un declin liniar până la 38,91% la 200 mg L⁻¹ și au ajuns aproape de limita de saturație la 500 mg L⁻¹ (12,11%).

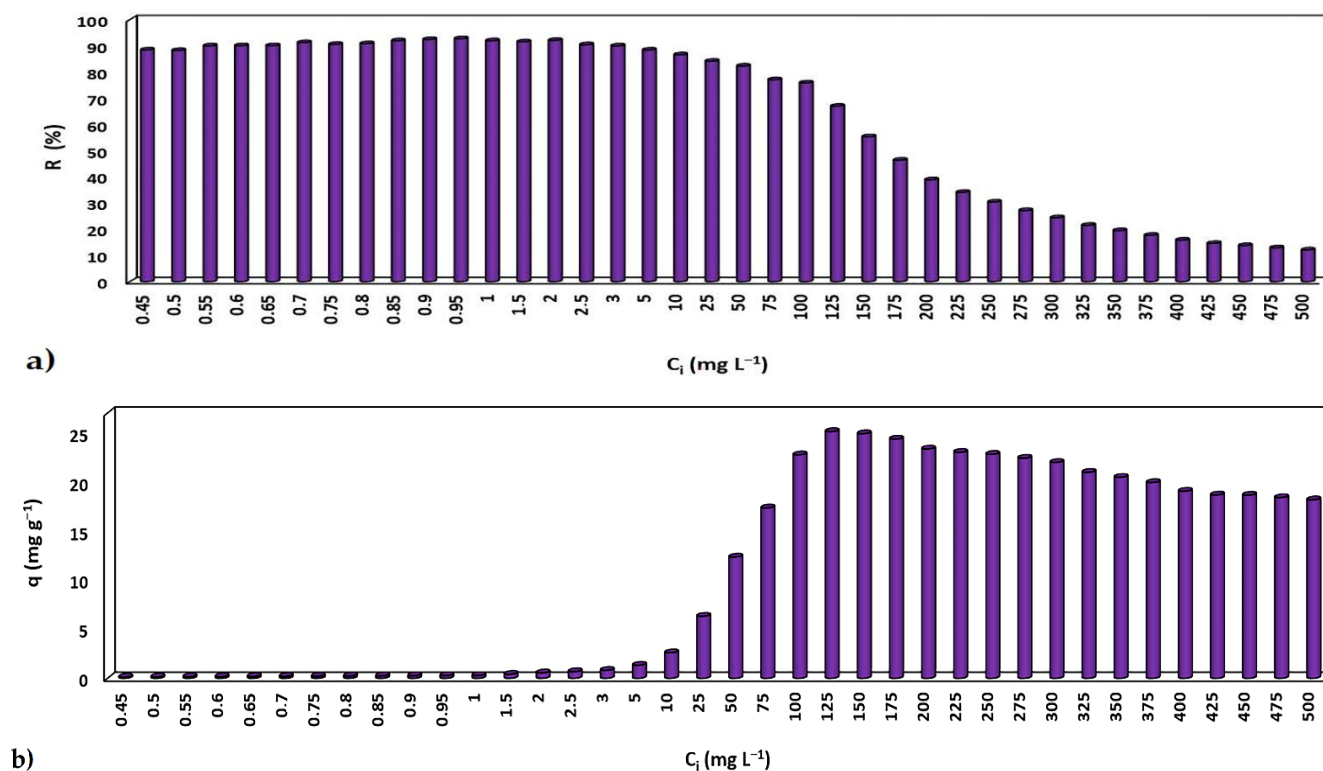


Figura 26. Efectul concentrației (0.45–500 mg L⁻¹) inițiale de crystal violet asupra eficienței de (a) și capacității de adsorbție (b) a **MNP@PAAA-FA** determinat cu ajutorul spectroscopiei UV-VIS la o rezoluție spectrală de 1 nm și lungimea de undă de 591 nm (Ganea et al., 2021).

Posibilitatea de reutilizare a materialului **MNP@PAAA-FA** a fost de asemenea investigată. **Figura 27** ilustrează eficiența excepțională de adsorbție a violetului de gențiană de către **MNP@PAAA-FA** după finalizarea a 10 cicluri de adsorbție–desorbție. Eficiența de îndepărtare a înregistrat un declin treptat de la 100% la 97,63% în timpul primelor cinci cicluri, stabilizându-se în final la un minim de 88,74% după a zecea etapă de regenerare.

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

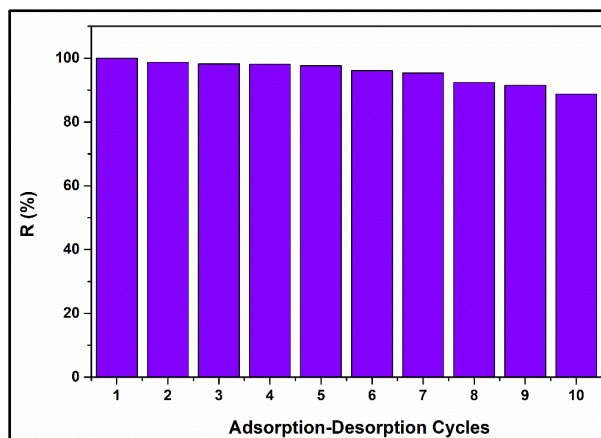
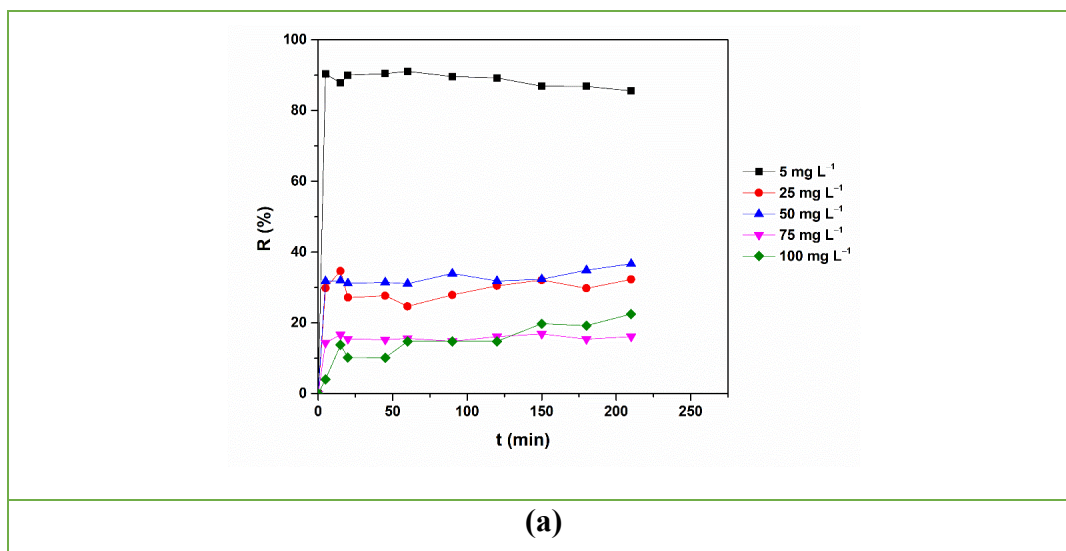


Figura 27. Reciclabilitatea **MNP@PAAA-FA** după parcurgerea a 10 cicluri de adsorbție-desorbție (Ganea et al., 2021).

3.2.1.4. Nanostructurile Polimerice **ZD** și **ZT**

Studii preliminare privind adsorbția metalelor au fost efectuate și asupra nanostructurilor **ZD**, **ZT** și **zeinei**. Alte investigații sunt în curs pentru a caracteriza complet comportamentul de adsorbție al acestor nanostructuri polimerice față de metalele grele. După cum se poate observa în **Figura 28**, **zeina** a înregistrat cele mai ridicate eficiențe de adsorbție (90% și 35%, respectiv) la concentrații de 5 și 25 mg L⁻¹ Fe, în timp ce la 50 mg L⁻¹ Fe, **ZT** și **zeina** au avut cele mai bune performanțe, atingând o eficiență de 50%. **ZT** a înregistrat eficiențe de reținere a Fe de peste 60% la concentrații de 75 și 100 mg L⁻¹ Fe, în timp ce **ZD** a avut o eficiență de 40%.



3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

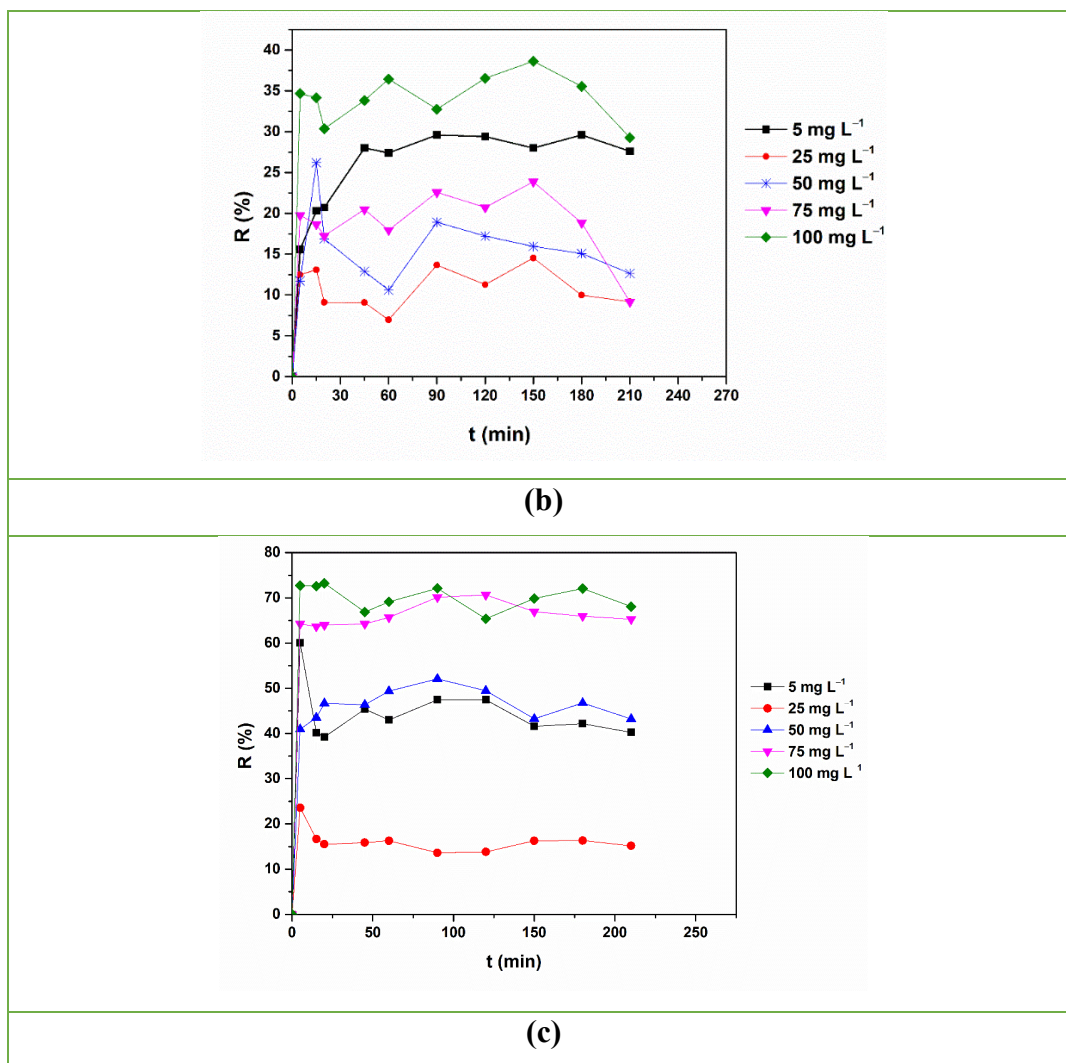


Figura 28. Efectul timpului de contact asupra eficienței de reținere a Fe cu ajutorul zeinei (a) și nanostructurilor ZD (b) și ZT (c)

3.2.1.5. Chitosan Modificat (CHIT-PAAA)

Următoarele rezultate ale experimentelor de adsorbție efectuate cu **CHIT-PAAA** au fost raportate anterior în literatura științifică (Ganea et al., 2022c). Faza inițială a experimentelor pe soluții standard a implicat examinarea influenței timpului de contact și a concentrațiilor inițiale de Pb și Cd asupra eficienței adsorbției/capacității de sorbție a **CHIT-PAAA**. Pb a demonstrat o eficiență foarte ridicată de îndepărtare (90,63–96,07%) pentru un interval de concentrații între 10 și 60 mg L⁻¹, așa cum se arată în **Figura 29a**. Totuși, o tendință descrescătoare (76,71–84,60%) este observată la valori mari (80–100 mg L⁻¹). Cd a înregistrat eficiențe superioare de adsorbție (62,20%–68,60%) la concentrații mai mici comparativ cu cele realizate la valori mai mari. Așa

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

cum era de așteptat, capacitatea de sorbție a crescut proporțional cu concentrația metalului, înregistrând valori maxime de $153,42 \text{ mg g}^{-1}$ pentru Pb și $102,26 \text{ mg g}^{-1}$ pentru Cd la 100 mg L^{-1} , respectiv (Figura 29b).

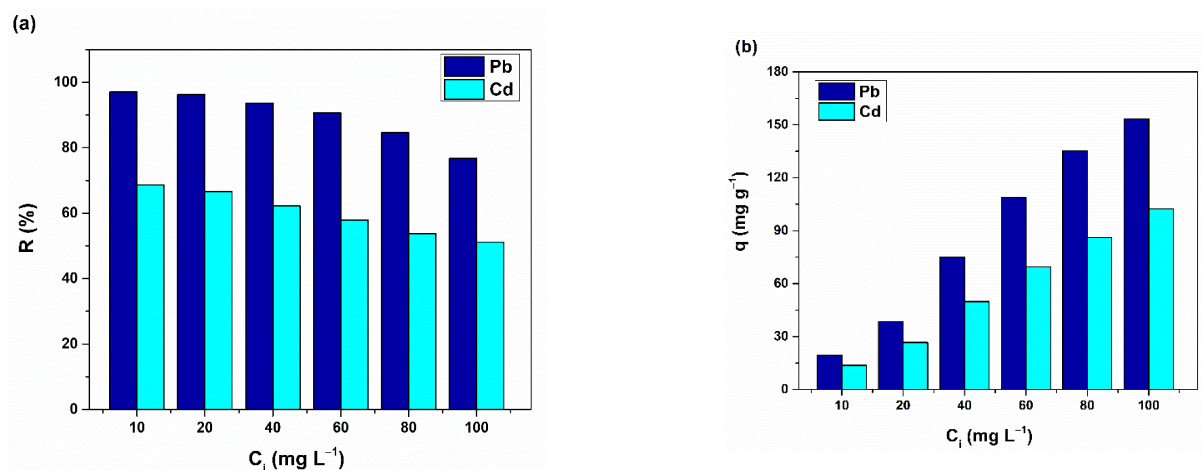
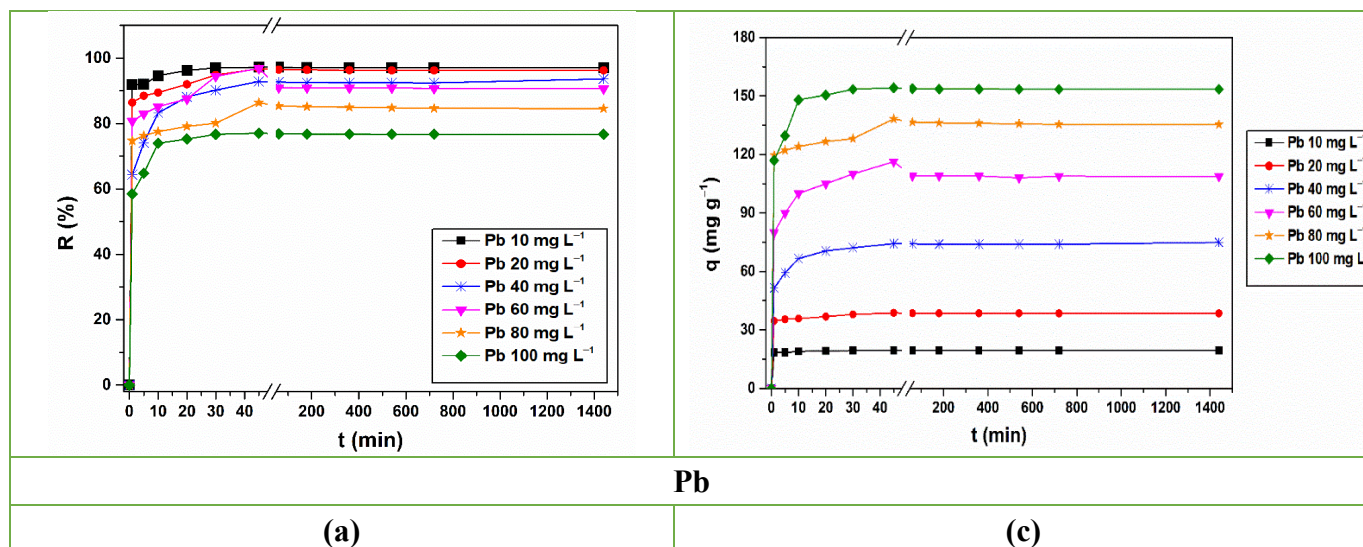


Figura 29. Eficiența (a) și capacitatea (b) de adsorbție a Pb și Cd din soluții stock cu ajutorul **CHIT-PAAA** (Ganea et al., 2022c)

Impactul timpului de contact asupra adsorbției Pb și Cd pe **CHIT-PAAA** este prezentat în **Figura 30**. S-a observat o adsorbție rapidă în prima oră de interacțiune cu noul material pentru ambele metale examinate. După 45 de minute de contact pentru Pb și 60 de minute pentru Cd, s-a înregistrat eficiența maximă a adsorbției, iar apoi s-a atins echilibrul.



3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

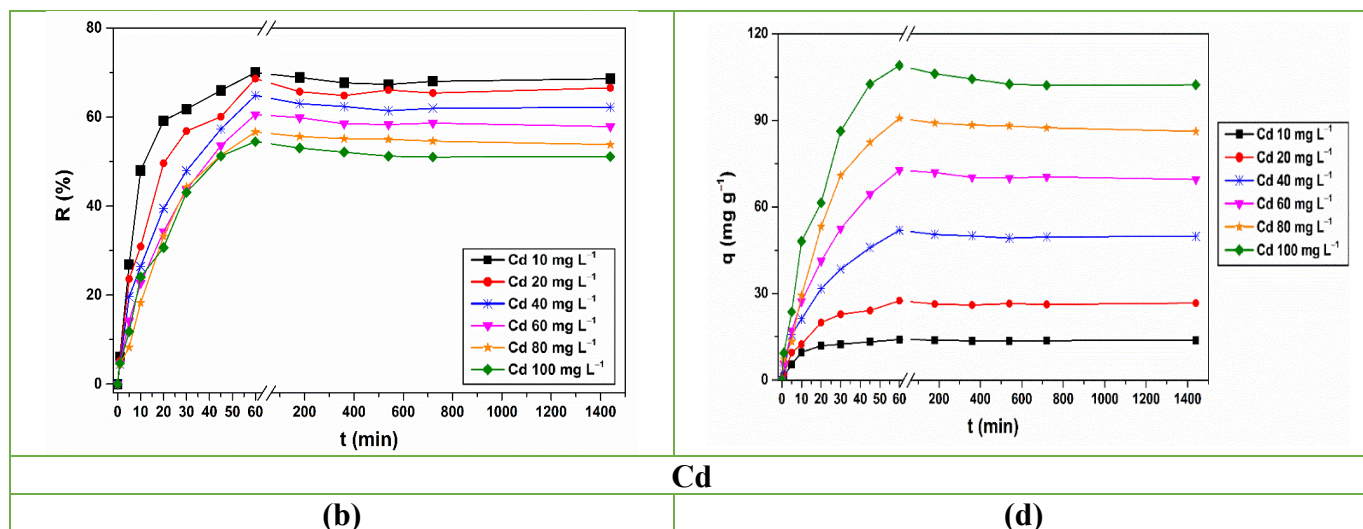


Figura 30. Efectul timpului de contact asupra eficienței (a,b) și capacității de adsorbție (c,d) a Pb și Cd cu ajutorul CHIT-PAAA (Ganea et al., 2022c).

Figura 31 prezintă arhitecturile rețelelor neuronale artificiale (ANN) create pentru modelarea adsorbției Pb și Cd pe CHIT-PAAA. Algoritmul Levenberg–Marquardt a fost identificat ca fiind cel mai potrivit pentru modelarea proceselor de adsorbție pentru ambele metale. Alegerea algoritmului s-a bazat pe valorile cele mai mari ale coeficientului R^2 și cele mai mici ale erorii (MSE) ($R^2 = 0,999$ și $\text{MSE} = 8,88 \times 10^{-2}$ pentru Pb, respectiv $R^2 = 0,999$ și $\text{MSE} = 7,89 \times 10^{-2}$ pentru Cd). S-a stabilit că numărul optim de neuroni ascunși a fost 5 pentru adsorbția Pb și 6 pentru adsorbția Cd. Rezultatele anticipate ale ANN s-au potrivit foarte bine cu datele experimentale, indicând o ajustare puternică și o eroare scăzută.

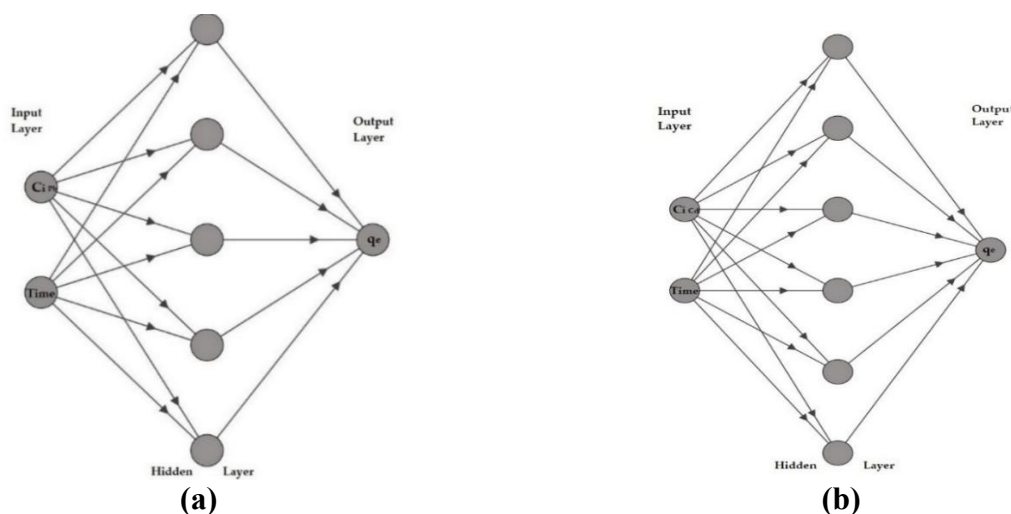


Figura 31. Arhitecturile ANN pentru modelarea adsorbției Pb (a) și Cd (b) cu ajutorul CHIT-PAAA (Ganea et al., 2022c)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

3.2.1.6. Poli(benzofuran-co-acid arilacetic) Reticulat (PAAA-CL-XLD)

De asemenea, au fost efectuate studii preliminare de sorbție a tartrazinei din soluții standard utilizând **PAAA-CL-XLD**. Totuși, sunt în curs experimente suplimentare pentru a stabili mecanismul complet de adsorbție al acestui nou material, în special prin includerea datelor pentru **PAAA-CL-XLD_1**. Analiza datelor prezentate în **Figurile 32 și 33** indică faptul că eficiența și capacitatea de adsorbție sunt mai mari pentru **PAAA-CL-XLD_2** comparativ cu **PAAA-CL-XLD_3**. Această diferență se datorează, cel mai probabil, relației invers proporționale dintre dimensiunea particulelor materialului și suprafața specifică disponibilă pentru reținerea contaminanților. În general, eficiența adsorbției începe să scadă semnificativ la concentrații de tartrazină peste 300 mg L⁻¹. De asemenea, nu se observă o influență semnificativă a timpului de contact asupra adsorbției colorantului în intervalul de concentrații 0,5–10 mg L⁻¹. Totuși, pentru ambele materiale, se evidențiază o creștere treptată a eficienței și capacității de adsorbție a tartrazinei odată cu creșterea timpului de contact la concentrații peste 100 mg L⁻¹.

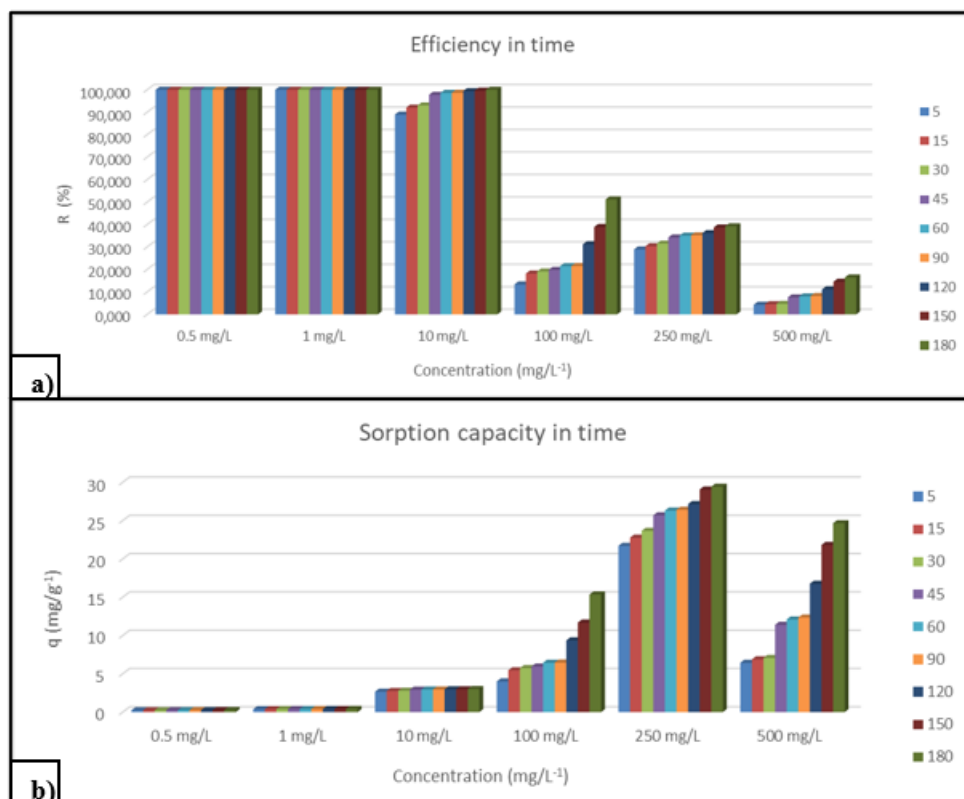


Figura 32. Efectul timpului de contact asupra eficienței (a) și capacității (b) de adsorbție a tartrazinei cu ajutorul **PAAA-CL-XLD_2**

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

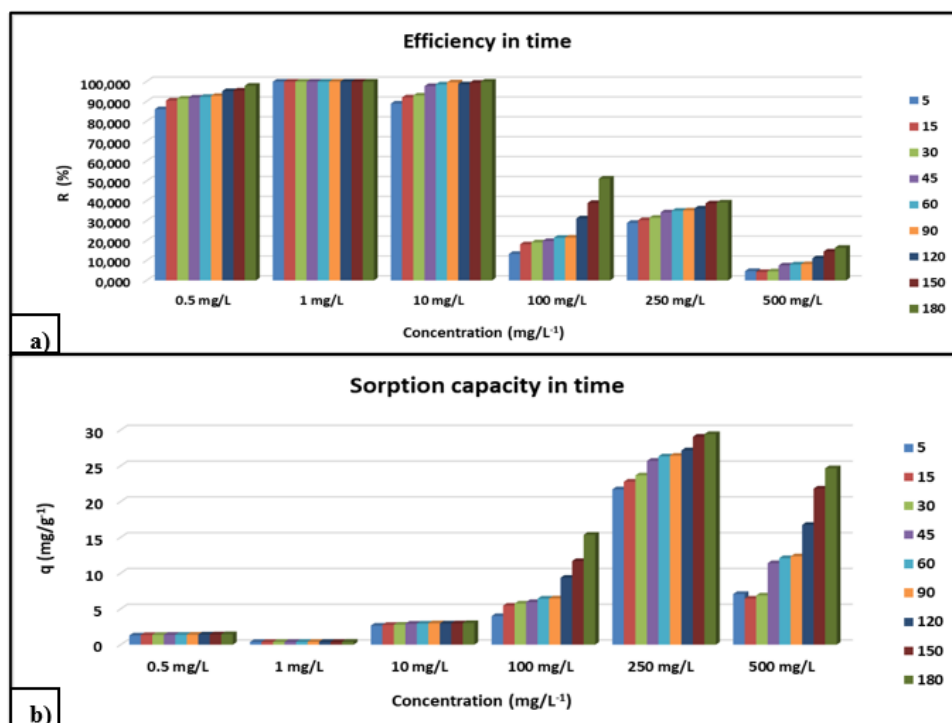


Figura 33. Efectul timpului de contact asupra eficienței (a) și capacității (b) de adsorbție a tartrazinei cu ajutorul **PAAA-CL-XLD_3**

3.2.1.7. Montmorilonit Modificat (**MMT-PBAAA-DA**)

Următoarele rezultate privind experimentele de adsorbție realizate pe **MMT-PBAAA-DA** au fost publicate anterior în (Ganea et al., 2023a). **Figura 34** arată că **MMT-PBAAA-DA** a avut o eficiență remarcabilă în eliminarea metalelor grele din soluții apoase. Noul material a prezentat eficiențe mari de adsorbție pentru Cu, Pb, Cr și Cd (90–100%) și eficiență medie pentru Mn, Ni, Zn și Fe (69–87%). Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru Pb (99,36% la 40 mg L⁻¹ și 98,63% la 100 mg L⁻¹), în timp ce cele mai mici procente de eliminare au fost înregistrate pentru Fe (69,94% la 40 mg L⁻¹ și 64,83% la 100 mg L⁻¹). Acest fapt este evidențiat și de valorile obținute pentru capacitățile de sorbție. Prin urmare, afinitatea **MMT-PBAAA-DA** pentru metalele grele poate fi clasificată astfel: Pb > Cr > Cd > Cu > Zn > Ni > Mn > Fe.

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

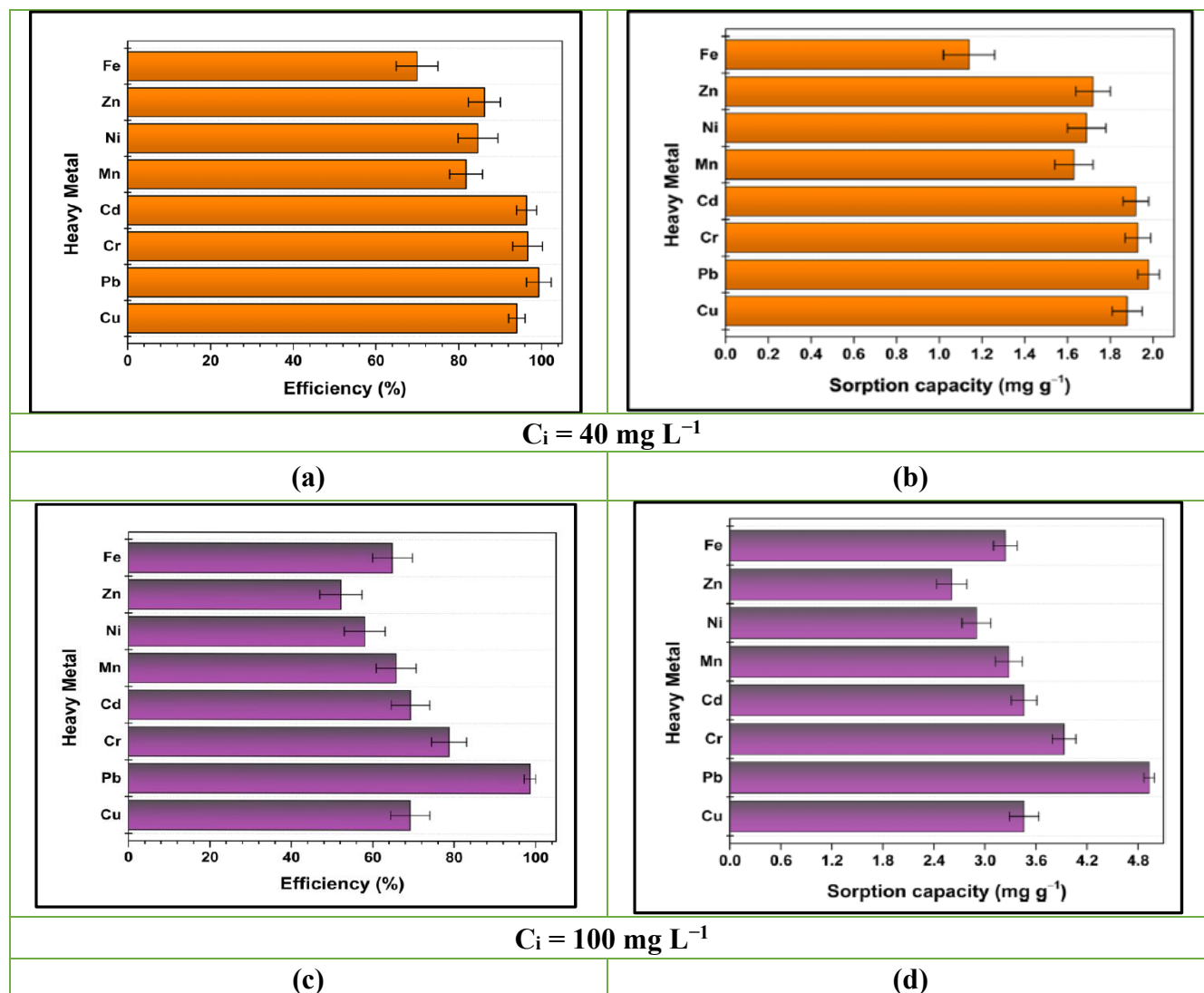


Figura 34. Eficiența (a,c) și capacitate (b,d) de adsorbție a MMT-PBAAA-DA la concentrația de 40 mg L^{-1} and 100 mg L^{-1} metal (Ganea et al., 2023a)

Pb a fost selectat pentru experimentele ulterioare privind echilibrul și cinetica datorită eficienței sale superioare de adsorbție în soluțiile standard. Mecanismul de adsorbție al Pb pe MMT-PBAAA-DA s-a fitat bine atât cu modelele Langmuir, cât și Freundlich. Coeficientul de corelare (Adj. R^2) și diferența dintre cantitățile estimate (q_e) și cele experimentale (q_{e1} , q_{e2}) de Pb adsorbit indică faptul că modelul cinetic pseudo-primului ordin nu reprezintă procesul de adsorbție. În schimb, pseudo-cinetica de ordin doi se aliniază mai precis cu datele experimentale privind sorbția Pb, evidențiind o legătură directă între rata de ocupare a siturilor și pătratul numărului de situri libere.

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

3.2.1.8. Compozit pe Bază de Coji de Banane și Praf de Piatră (BPSD)

Au fost efectuate experimente preliminare de adsorbție a tartrazinei și cu ajutorul compozitului **BPSD**. Totuși, teste suplimentare sunt în curs pentru a caracteriza complet comportamentul de sorbție al acestui nou material. Pe baza testelor preliminare de adsorbție realizate până în prezent, se observă că eficiența adsorbției și capacitatea de sorbție cresc odată cu creșterea concentrației inițiale de tartrazină pentru ambele materiale investigate (praf de piatră simplu **SD** și noul compozit **BPSD**) (**Figurile 35 și 36**). Cu toate acestea, materialul compozit organic din deșeuri alimentare **BPSD** a înregistrat o eficiență de îndepărtare mai bună decât praful de piatră, reușind să adsorbă până la de trei ori cantitatea de tartrazină comparativ cu constituentul său principal **SD**.

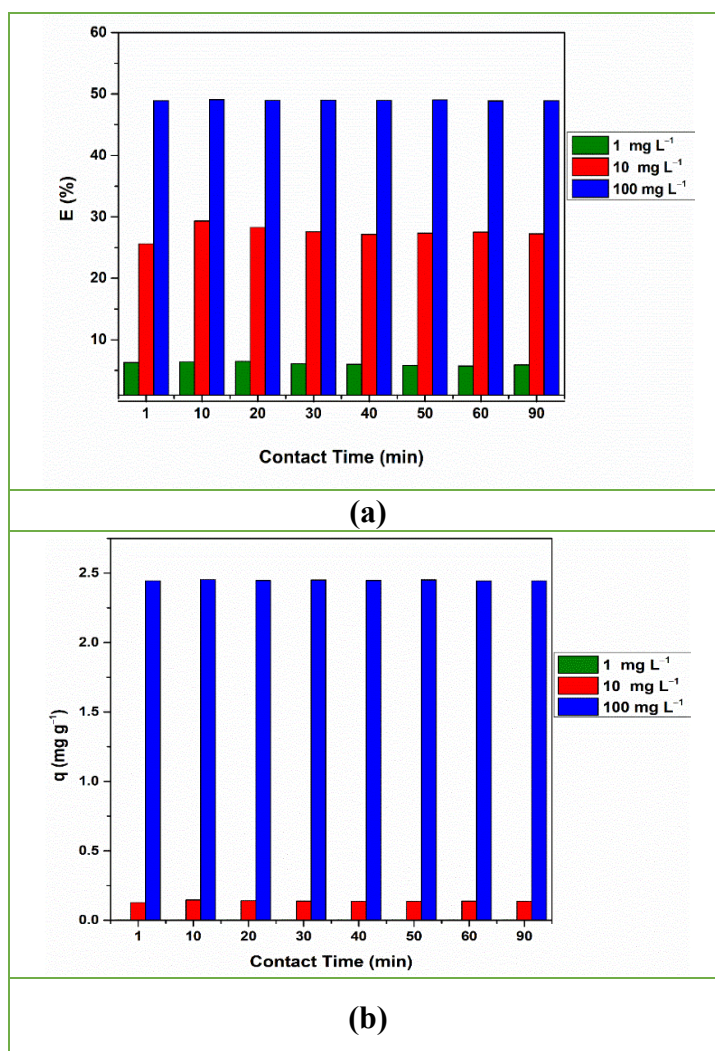


Figura 35. Efectul timpului de contact asupra eficienței (a) și capacității de adsorbție a tartrazinei (b) cu ajutorul prafului de piatră

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

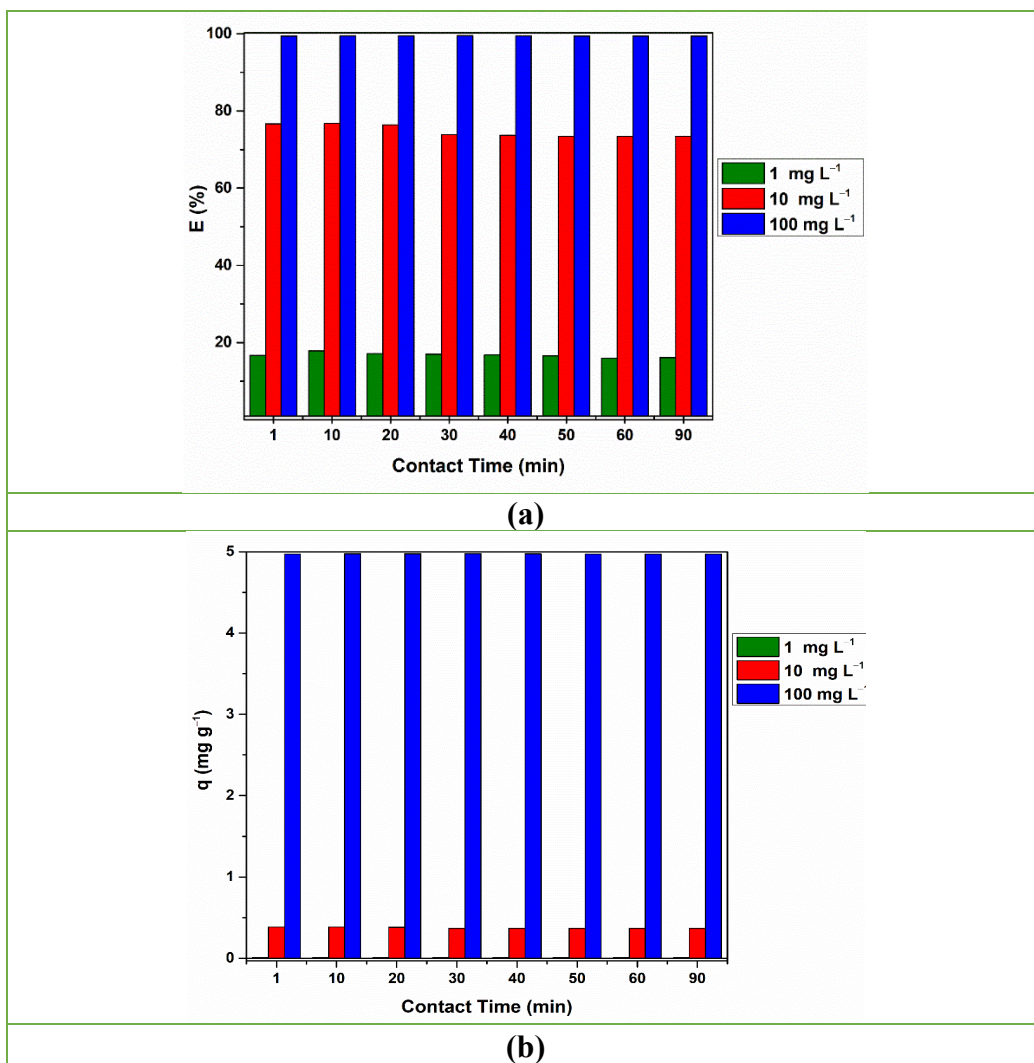


Figura 36. Efectul timpului de contact asupra eficienței (a) și capacității de adsorbție a tartrazinei (b) cu ajutorul noului compozit **BPSD**

Cele mai scăzute eficiențe de adsorbție au fost observate la concentrația de 1 mg L⁻¹ de tartrazină (16–18% pentru compozitul pe bază de coajă de banană și 5,7–6,5% pentru praful de piatră). La concentrația inițială de 10 mg L⁻¹ tartrazină, compozitul **BPSD** a prezentat o eficiență de adsorbție de trei ori mai mare decât **SD** (73,4–76,7% pentru materialul din deșeuri alimentare comparativ cu 25,6–29,3% pentru praf). În schimb, la 100 mg L⁻¹ tartrazină, diferența este aproape dublă, compozitul înregistrând o eficiență de adsorbție de 99,53%, comparativ cu praful de piatră, care a reținut doar 49,06% din colorantul prezent în soluție. Influența timpului de contact asupra eficienței de adsorbție și capacității de sorbție a tartrazinei pentru **BPSD** și **SD** nu a relevat variații

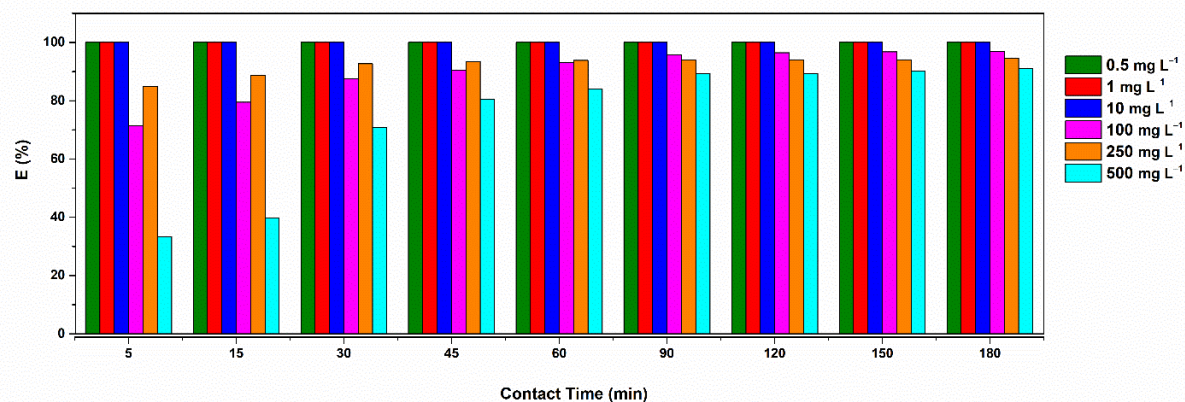
3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

semnificative, eficiența maximă fiind atinsă după numai 10–20 minute, indicând o rată foarte rapidă de reținere a colorantului examinat.

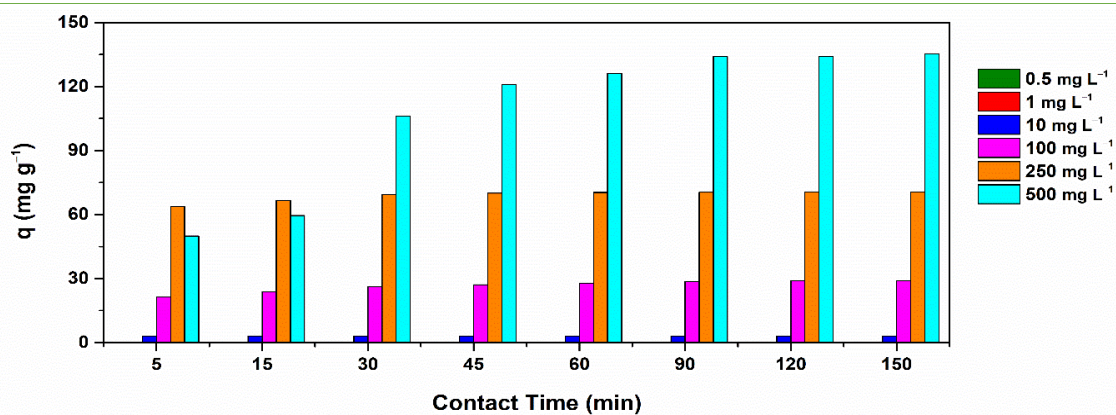
3.2.1.9. *Compozitul pe Bază de Coji de Pepene Verde și Zaț de Cafea (WRCG) și Compozitul pe Bază de Coji de Pepene Verde și Praf de Piatră (WRSD)*

Compozitele pe bază de pepene verde, **WRCG** și **WRSD**, au fost ultimele sintetizate, prin urmare până în prezent au fost efectuate doar teste preliminare de adsorbție. Experimentele de laborator aflate în derulare vor oferi în curând o imagine mai completă asupra mecanismului de sorbție al cristal violetului pentru aceste compozite obținute din deșeuri. Din testele preliminare efectuate, s-a observat că eficiența și capacitatea de sorbție cresc odată cu creșterea concentrației inițiale de cristal violet pentru ambele materiale compozite investigate (**Figurile 37 și 38**). În general, materialul compozit bazat pe reziduuri organice alimentare **WRCG** are eficiențe de adsorbție mai mari decât cel pe bază de praf de piatră inorganică **WRSD**. Ambele compozite au înregistrat eficiențe maxime de sorbție (100%) la concentrații mici de cristal violet de 0,5 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹ și 10 mg L⁻¹. Cele mai mici valori ale eficienței de eliminare au fost observate la concentrația de 500 mg L⁻¹ de cristal violet (**WRCG** având între 33,3–91,04% eficiență, iar **WRSD** între 8,8–33%). Capacitatea de adsorbție a materialelor compozite a variat între 0,150–135,6 mg g⁻¹ în cazul **WRCG** și între 0,150–50,2 mg g⁻¹ pentru **WRSD**. Este demn de menționat faptul că, după 90 de minute de contact, nu se observă schimbări semnificative în eficiența de adsorbție a **WRCG**. În schimb, în cazul **WRSD** se observă o tendință ascendentă chiar și după 180 de minute de contact. Astfel, se poate afirma că ambele materiale compozite pot fi aplicate cu succes în decontaminarea cu cristal violet la concentrații scăzute (< 10 mg L⁻¹), înregistrând eficiențe maxime de adsorbție foarte rapid, după numai 5 minute de contact.

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

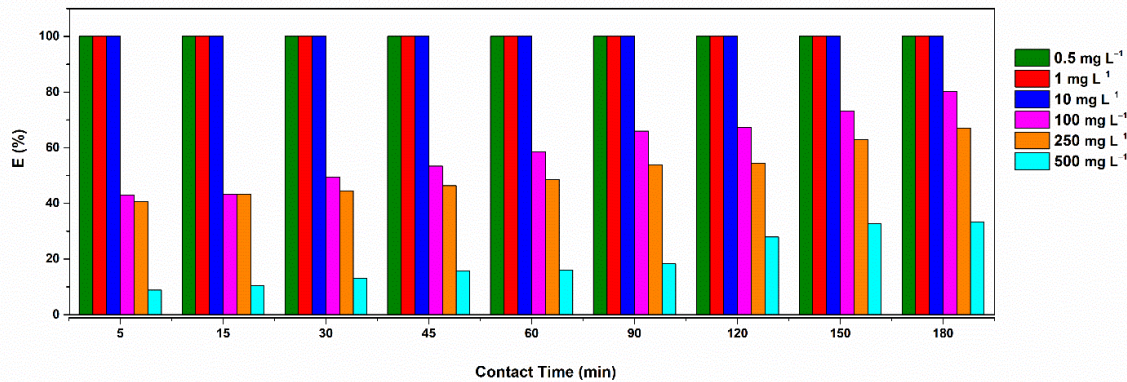


(a)



(b)

Figura 37. Efectul timpului de contact asupra eficienței (a) și capacității de adsorbție (b) a violetului de gențiană cu ajutorul compozitului WRCG



(a)

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

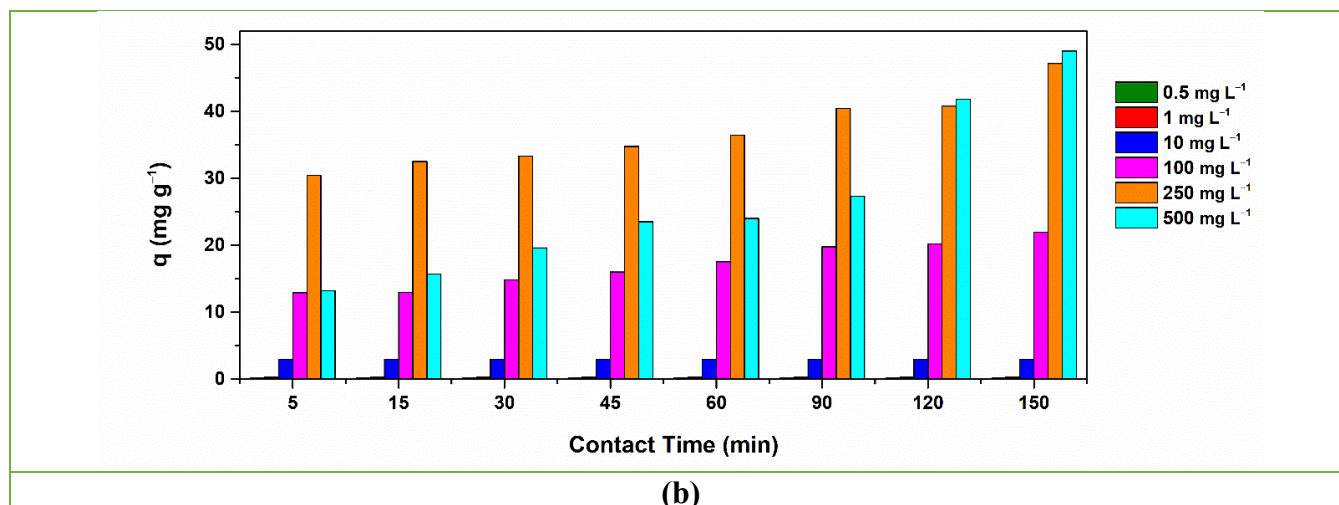


Figura 38. Efectul timpului de contact asupra eficienței (a) și capacității de adsorbție (b) a violetului de gențiană cu ajutorul compozitului WRSD

3.2.2. Experimente pe Probele de Apă Contaminată Prelevate

3.2.2.1. Nanostructurile Magnetice *MNP@PAAA-NTA*

Figura 39 prezintă rezultatele eficienței materialului sintetizat **MNP@PAAA-NTA** în eliminarea diferiților metali grei din probele de apă P1 și P2 colectate din zona Roșia Montană. Se observă că pentru proba de apă P1 (pH – 2,80), **MNP@PAAA-NTA** a avut o bună selectivitate pentru Pb (60,99%), Cd (66,87%), Ni (29,29%), Fe (27,43%) și Cu (20,73%). Pe de altă parte, toate eficiențele de eliminare au fost mai mari în cazul probei de apă P2 (pH – 2,52). Aici, **MNP@PAAA-NTA** a înregistrat eficiențe ridicate spre foarte ridicate pentru Cr (100%), Cd (100%), Cu (98,36%), Fe (89,69%) și Sr (86,71%), dar și pentru Mn (72,72%), Co (60,58%), Zn (51,84%), Al (31,35%) și Ni (26,68%). Acest fapt demonstrează o adsorbție mai bună dacă concentrațiile ionilor metalici care interferează în probă sunt mai scăzute (Ganea et al., 2020).

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

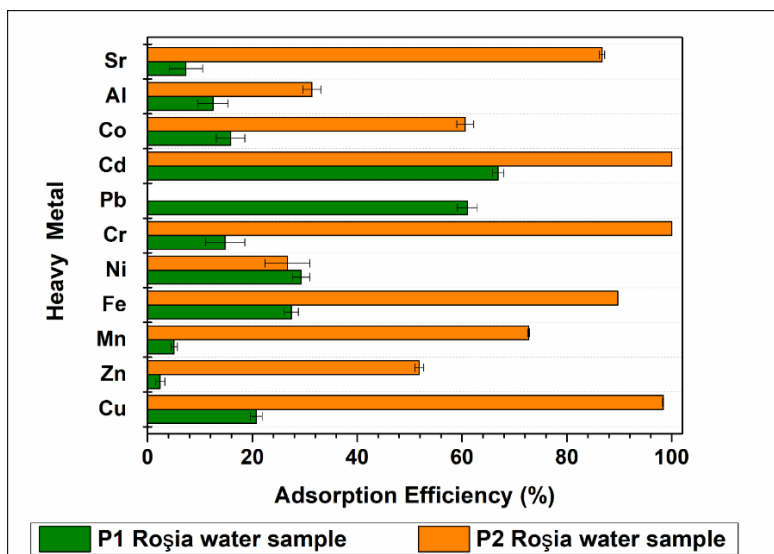


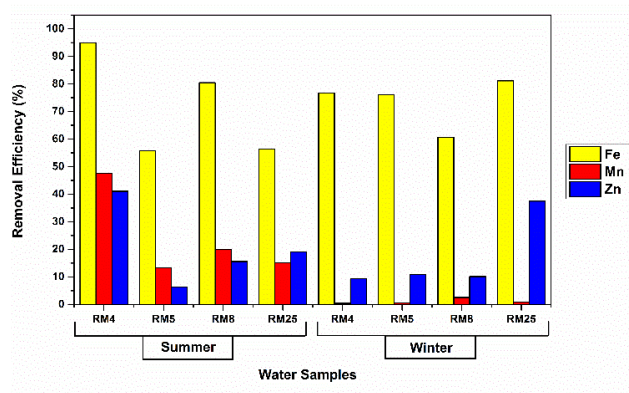
Figura 39. Eficiența de adsorbție a **MNP@PAAA-NTA** după experimentele de adsorbție a metalelor din probele de apă prelevate din Arealul Minier Roșia (Ganea et al., 2020).

Comparând conținutul de metale grele cu limitele maxime admise (LMA) pentru clasa a V-a de calitate a apelor de suprafață (Ordinul Ministerial Român 161/2006) – LMA-AS, se poate afirma că ambele probe de apă depășesc valorile permise în cazul Zn ($8,300 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P1 și $2,431 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P2, comparativ cu LMA-AS de 1 mg L^{-1}), Cu ($0,375 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P1 și $0,238 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P2, comparativ cu LMA-AS), Mn ($57,28 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P1 și $32,28 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P2, comparativ cu LMA-AS de 1 mg L^{-1}), Fe ($109,26 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P1 și $49,38 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P2, comparativ cu LMA-AS de 2 mg L^{-1}) și Ni ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P1 și $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ pentru P2, comparativ cu LMA-AS de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$). În plus, depășiri ale LMA sunt notate și pentru Cd și Co ($0,03 \text{ mg L}^{-1}$ și $0,17 \text{ mg L}^{-1}$, comparativ cu LMA-AS de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ și $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, respectiv) în cazul probei de apă P1. După efectuarea experimentelor de adsorbție, conținuturile de metale au fost din nou comparate cu LMA. Deși concentrațiile au scăzut pentru toți ionii metalici investigați, valorile au depășit încă nivelurile reglementate pentru apele de suprafață în cazul Cu, Co, Zn, Mn, Fe, Ni și Cd (măsurați în proba de apă P1) și Zn, Mn și Fe (măsurați în proba de apă P2). Pe de altă parte, concentrațiile care respectă nivelurile reglementate pentru metale în apele de suprafață au fost obținute pentru Cu după aplicarea **MNP@PAAA-NTA** pe proba de apă P2, reflectând decontaminarea reușită a apei cu noul material. Totuși, este important de menționat că s-au înregistrat schimbări semnificative în cazul probei de apă P2 pentru Mn (scăzând de la $32,28 \text{ mg L}^{-1}$ la $8,806 \text{ mg L}^{-1}$) și Fe (scăzând de la $49,38 \text{ mg L}^{-1}$ la $5,087 \text{ mg L}^{-1}$) după aplicarea noilor nanomateriale magnetice (Ganea et al., 2020).

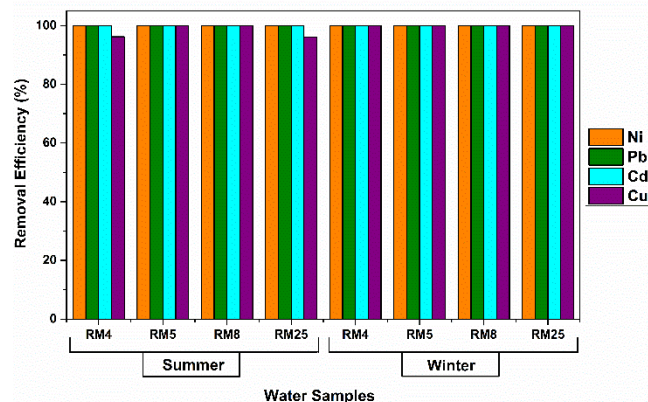
3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

3.2.2.2. Chitosan Modificat **CHIT-PAAA**

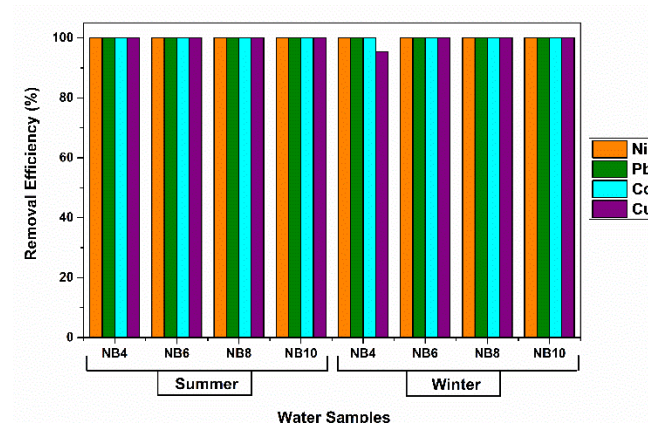
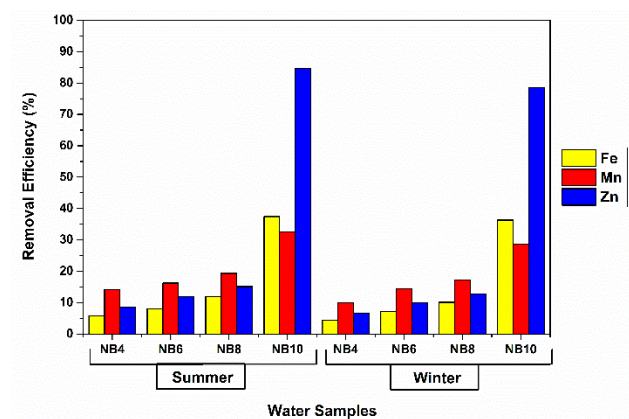
Au fost efectuate teste de adsorbție pe probele de apă contaminată colectate, după stabilirea compoziției inițiale a metalelor. Probele de apă din Roșia Montană au înregistrat cantități semnificative de Fe ($11,48\text{--}460,81\text{ mg L}^{-1}$), Mn ($26,34\text{--}185,22\text{ mg L}^{-1}$), Cu ($0,06\text{--}1,55\text{ mg L}^{-1}$) și Ni ($0,24\text{--}0,89\text{ mg L}^{-1}$), în timp ce probele din Novăț-Borșa au fost bogate în Fe ($35,21\text{--}70,2\text{ mg L}^{-1}$), Zn ($1,77\text{--}50\text{ mg L}^{-1}$), Cu ($0,11\text{--}0,94\text{ mg L}^{-1}$) și Pb ($0,01\text{--}0,40\text{ mg L}^{-1}$). Fiecare zonă minieră a avut un profil specific de compoziție metalică, ca urmare a geologiei și geochemiei locale; totuși, probele de apă din Roșia Montană au înregistrat concentrații mai mari de metale în comparație cu cele din Novăț-Borșa (Ganea et al., 2022c). Pe de altă parte, eficiențe excelente de îndepărtare (100%) au fost obținute pentru Ni, Pb, Cd și Cu în probele de apă colectate din ambele locații (**Figura 40**). Acest fapt indică o performanță mai bună a adsorbției cu **CHIT-PAAA** la concentrații scăzute de metale. Cu toate acestea, au fost determinate eficiențe foarte bune de adsorbție și pentru Fe (până la 95%) în probele de apă din Roșia Montană și Zn (până la 85%) în probele din Novăț-Borșa (Ganea et al., 2022c).



(a)



(b)



3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

(c)

(d)

Figura 40. Eficiența de adsorbție a **CHIT-PAAA** pentru metalele din probele de apă prelevate din Arealul Minier Roșia Montană **(a,b)** și Novăț-Borșa **(c,d)** (Ganea et al., 2022c).

3.2.2.3. Montmorilonit Modificat **MMT-PBAAA-DA**

Figura 41 prezintă concentrațiile metalelor grele determinate în probele de apă contaminate cu metale și rezultatele privind eficiența de îndepărtare a materialului sintetizat asupra acestor probe. După compararea concentrațiilor metalelor grele măsurate în cele două probe cu nivelurile de expunere reglementate (Cu 0,1 mg L⁻¹, Zn 1 mg L⁻¹, Mn 1 mg L⁻¹, Fe 2 mg L⁻¹, Ni 0,1 mg L⁻¹, Pb 0,25 mg L⁻¹, Cr 0,05 mg L⁻¹ și Cd 0,005 mg L⁻¹) pentru clasa a V-a de calitate a apelor de suprafață (Ordinul Ministerial Român 161/2006), s-a observat depășirea limitelor în cazul Cu (0,586 mg L⁻¹ pentru AMD1 și 0,15 mg L⁻¹ pentru AMD2), Zn (4,133 mg L⁻¹ pentru AMD1 și 0,262 mg L⁻¹ pentru AMD2), Mn (51,9 mg L⁻¹ pentru AMD1 și 5,301 mg L⁻¹ pentru AMD2), Fe (48,61 mg L⁻¹ pentru AMD1 și 4,119 mg L⁻¹ pentru AMD2) și Cd (0,062 mg L⁻¹ pentru AMD1 și 0,035 mg L⁻¹ pentru AMD2). Mai mult, Ni determinat în proba AMD1 (0,535 mg L⁻¹) a depășit de asemenea limitele admise (Ganea et al., 2023a).

3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

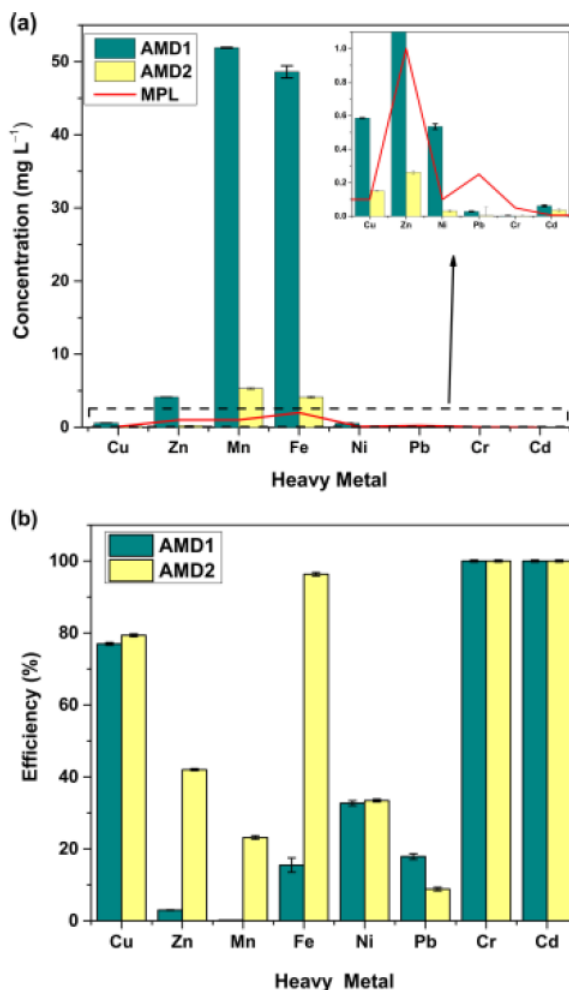


Figura 41. (a) Concentrațiile de metale grele din probele de apă prelevate din Arealul Minier Roșia Montană și **(b)** Eficiența de adsorbție a **MMT-PBAAA-DA** în urma experimentelor pe probele de apă contaminate prelevate. (Ganea et al., 2023a)

MMT-PBAAA-DA a prezentat o adsorbție ridicată pentru Cr (100%), Cd (100%), Cu (77–79%) și Fe (96%) (**Figura 41b**). Performanțele materialului au fost, în general, mai bune pentru proba AMD2 decât pentru AMD1, cel mai probabil din cauza concentrațiilor mai scăzute de metale înregistrate. După realizarea experimentelor de adsorbție, concentrațiile de Cd din AMD1 și cele de Cu, Zn și Cd din AMD2 au scăzut sub limitele maxime admise, evidențiind impactul pozitiv pe care acest material îl poate avea asupra calității apei (Ganea et al., 2023a).

4. CONCLUZII

4. CONCLUZII

Prezenta teză s-a concentrat pe dezvoltarea, sinteza și evaluarea performanțelor unor materiale noi, concepute pentru adsorbția contaminanților, în special a metalelor grele și a coloranților organici, din soluții apoase. Obiectivul principal al acestei lucrări a fost explorarea a patru categorii distincte de materiale, fiecare sintetizată prin metode de „*chimie verde*”, pentru a investiga proprietățile lor chimice, structurale și morfologice și pentru a evalua eficiența acestora în îndepărtarea poluanților din soluții apoase contaminate, cu scopul de a oferi alternative durabile la metodele tradiționale de tratare a apei. Materialele incluse în această cercetare sunt nanostructuri eco-inovatoare (nanostructuri magnetice **MNP@PAAA-NTA**, **MNP@PAAA-DA**, **MNP@PAAA-FA** și nanostructuri polimerice **ZD** și **ZT**), biopolimeri sustenabili (chitosan modificat **CHIT-PAAA** și poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) reticulat **PAAA-CL-XLD**), compozite minerale prietenoase cu mediul (montmorilonit modificat **MMT-PBAAA-DA**) și compozite din deșeuri reciclate (pe bază de coajă de banană și praf de piatră – **BPSD**, coajă de pepene verde și zaț de cafea – **WRCG**, respectiv coajă de pepene verde și praf de piatră – **WRSD**). Materialele hibride sintetizate au fost caracterizate prin diverse tehnici, inclusiv TEM-SEM-EDX, TGA, DLS, VSM, XRPD, XPS, ss-NMR, BET, DLS și analiza potențialului Zeta, care au confirmat proprietățile lor chimice, structurale și morfologice, oferind informații esențiale privind eficiența lor potențială ca adsorbanți. Diversitatea grupărilor funcționale și separarea simplă prin filtrare, centrifugare sau câmpuri magnetice externe recomandă aceste materiale noi, rentabile și sustenabile, pentru aplicații în decontaminarea apelor uzate. Grupările funcționale diverse (hidroxil, carboxil, amine, lactone, fenoli etc.) identificate prin metodele de caracterizare aplicate oferă multiple oportunități de legare sau imobilizare a contaminanților.

Aceste materiale hibride au fost evaluate din punct de vedere al potențialului de adsorbție a metalelor grele și a coloranților organici sintetici din soluții apoase. Efectul diferiților parametri, cum ar fi concentrația inițială a contaminantului, pH-ul și timpul de contact asupra eficienței de adsorbție a materialelor, a fost analizat pentru a caracteriza comportamentul de sorbție. Rezultatele experimentale de adsorbție au fost analizate folosind diferite modele de izoterme (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Khan, Redlich-Peterson, Sips, Khan, Toth și Koble-Corrigan) atât în regresie liniară, cât și neliniară, și patru modele cinetice (Pseudo-ordinul întâi, Pseudo-ordinul doi, Difuzia intraparticulată Weber-Morris și Elovich). În plus, au fost generate

4. CONCLUZII

modele tridimensionale ale ratei de adsorbție și rețele neuronale artificiale (ANN) pentru a caracteriza procesul de adsorbție. În final, mai multe materiale au fost testate și pentru adsorbția metalelor grele din ape de suprafață contaminate, colectate din două foste zone miniere din România.

Experimentele de adsorbție în regim discontinuu efectuate asupra nanostructurilor magnetice **MNP@PAAA-NTA** au demonstrat o eficiență bună în îndepărtarea Cr (100%), Cd (100%), Cu (98,36%), Fe (89,7%), Sr (86,71%), Mn (72,72%), Co (60,58%) și Zn (51,84%) din probe reale de apă contaminată, evidențiind astfel performanțe bune în decontaminarea apelor de ioni metalici, ceea ce face ca acest material să fie potrivit pentru aplicații în tratarea apelor și apelor reziduale. De asemenea, s-a demonstrat că eficiența de îndepărtare a metalelor grele și capacitatea de adsorbție scad la concentrații mai mari de metale (Ganea et al., 2020). **MNP@PAAA-DA** a prezentat un comportament diferit în funcție de metalul adsorbit și de concentrația inițială a poluantului: Cu (14,75–62,26%), Mn (1,74–28,09%) și Zn (1,77–20,89%). S-a observat că adsorbția are loc în primele 30 de minute, după care nu mai intervin modificări importante. Experimentele de pH au indicat o tendință de creștere a capacității de adsorbție în medii alcaline, ca rezultat al încărcării negative a suprafeței datorată deprotonării grupărilor hidroxil de pe magnetită.

În cazul materialului **MNP@PAAA-FA**, eficiența maximă de îndepărtare a cristal violetului (92,75%) a fost obținută după doar 30 de minute, ceea ce indică faptul că adsorbția are loc foarte rapid pe acest material, echilibrul fiind atins după 180 de minute de contact. Capacitatea de adsorbție este proporțională liniar cu concentrația inițială de cristal violet, atingând un maxim de 25,12 mg g⁻¹ la o concentrație de 125 mg L⁻¹. Prin urmare, se poate concluziona că structura complexă a acestor nanostructuri magnetice poate interacționa și reține moleculele de colorant prin mai multe tipuri de interacțiuni, precum cele electrostatice, interacțiuni π – π , etc., jucând un rol esențial în mecanismul de adsorbție. Reutilizarea **MNP@PAAA-FA** a fost, de asemenea, investigată, eficiența excepțională de îndepărtare a colorantului (88,74%) fiind menținută chiar și după 10 cicluri de adsorbție–desorbție (Ganea et al., 2021).

Studiile preliminare de adsorbție a metalelor pe nanostructurile pe bază de zeină **ZD** și **ZT** au demonstrat că nu au existat diferențe semnificative în eficiență între 5 minute și 4 ore de timp de contact. Testele de adsorbție pentru Fe sugerează că aceste nanostructuri polimerice prezintă eficiențe de îndepărtare inferioare la concentrații mici comparativ cu componenta lor principală,

4. CONCLUZII

zeina. **ZT** a înregistrat eficiențe de reținere de peste 60% la concentrații de 75 și 100 mg L⁻¹ de Fe, în timp ce **ZD** a avut o eficiență de 40%.

Materialul compozit pe bază de chitosan (**CHIT-PAAA**) a demonstrat o performanță excelentă în îndepărtarea metalelor grele. Rezultate remarcabile au fost obținute pentru reținerea Pb (96,07%–100%), Cd (76,71%–100%), Fe (95%), Zn (85%), Ni (100%), Cu (100%) atât din soluții de laborator, cât și din probe reale de apă contaminată din zone miniere. Adsorbția maximă a fost atinsă rapid, după doar 45 de minute de contact pentru Pb și 60 de minute pentru Cd. Modelele 3D, de echilibru și cinetice sugerează că capacitatea de sorbție a **CHIT-PAAA** este direct dependentă de timpul de contact și concentrația inițială a metalelor, iar procesul limitativ este chimisorbtiv. Rezultate similare au fost obținute și prin intermediul arhitecturilor de rețele neuronale artificiale dezvoltate, evidențiind un nivel ridicat de încredere în modelele ANN pentru adsorbția Pb și Cd. Reciclabilitatea copolimerului pe parcursul a 7 cicluri adsorbție–desorbție a arătat că eficiența de îndepărtare a scăzut de la 97,18% la 89% pentru Pb și de la 70% la 58% pentru Cd (Ganea et al., 2022c).

Testele preliminare de adsorbție a tartrazinei pe polimerul reticulat **PAAA-CL-XLD** au indicat că eficiențele și capacitățile de adsorbție sunt mai mari pentru **PAAA-CL-XLD_2** decât pentru **PAAA-CL-XLD_3**, cel mai probabil datorită relației de proporționalitate inversă dintre dimensiunea particulei materialului și suprafața specifică disponibilă pentru reținerea contaminanților. Nu s-a observat o influență semnificativă a timpului de contact asupra eficienței de adsorbție și a capacității de sorbție a acestui material în intervalul 0,5–10 mg L⁻¹ concentrație inițială de tartrazină.

Montmorilonitul modificat **MMT-PBAAA-DA** a prezentat o eficiență remarcabilă în eliminarea metalelor grele din soluții apoase. Noul material a prezentat eficiențe ridicate de adsorbție pentru Cu, Pb, Cr și Cd (90–100%) și eficiențe medii pentru Mn, Ni, Zn și Fe (69–87%). Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru Pb (99,36% la 40 mg L⁻¹ și 98,63% la 100 mg L⁻¹), în timp ce cele mai scăzute procente de îndepărtare au fost observate pentru Fe (69,94% la 40 mg L⁻¹ și 64,83% la 100 mg L⁻¹). Acest material hibrid a demonstrat performanțe bune de îndepărtare și în cazul apelor de suprafață contaminate cu metale, colectate din zona Roșia Montană (până la 100%), cu o selectivitate ridicată mai ales pentru Cr, Cd, Cu, Zn și Fe. Modificările parametrilor fizico-chimici au fost de asemenea semnificative, evidențiind o creștere importantă a valorilor pH-

4. CONCLUZII

ului din probele investigate, încadrarea acestora între limitele maxime admise stabilite prin legislația românească pentru apele de suprafață.

Compozitul pe bază de coajă de banană și praf de piatră (**BPSD**) a înregistrat o eficiență de îndepărtare mai bună (99,53%) decât praful de piatră simplu (29,3%), reușind să rețină o cantitate de tartrazină de trei ori mai mare decât componenta sa primară SD. Influența timpului de contact asupra eficienței de adsorbție și a capacității de sorbție a tartrazinei de către **BPSD** și **SD** nu a prezentat variații semnificative, eficiența maximă fiind atinsă după doar 10–20 de minute, ceea ce indică o rată de reținere foarte rapidă a colorantului examinat. În general, compozitul pe bază de pepene verde și zaț de cafea (**WRCG**) a înregistrat eficiențe mai mari de adsorbție a cristal violetului decât deșeul anorganic de piatră **WRSD**. Totuși, la concentrații scăzute de colorant (0,5–10 mg L⁻¹), ambele compozite au atins eficiențe maxime de sorbție (100%) foarte rapid, după doar 5 minute de contact.

Rezultatele obținute în urma studiilor de echilibru arată că fiecare material prezintă un comportament diferit. Mecanismul de adsorbție al materialului **MNP@PAAA-DA** este descris de modelul Freundlich, în timp ce pentru **MNP@PAAA-FA**, izoterma Khan reprezintă cel mai precis procesul de adsorbție. În cazul **CHIT-PAAA**, cele mai bune fitări au fost obținute cu izotermele Sips și Koble-Corrigan, în timp ce pentru **MMT-PBAAA-DA**, datele experimentale au corespuns mai bine cu izoterma Langmuir (Ganea et al., 2023a). Investigațiile cinetice au arătat că, în general, modelul pseudo-ordonii a doua s-a dovedit a fi cel mai adecvat pentru caracterizarea proceselor de adsorbție a contaminanților pe toate materialele sintetizate, definind chimisorbția ca etapă limitativă de viteză și indicând o proporționalitate între rata de ocupare a situsurilor de adsorbție și pătratul numărului de situsuri disponibile.

Deși aceste rezultate sunt promițătoare, mai există numeroase aspecte care pot fi optimizate și dezvoltate în cercetările viitoare. Studiile ulterioare ar putea viza îmbunătățirea capacității de adsorbție și a selectivității acestor materiale prin modificarea chimiei suprafeței sau prin încorporarea unor grupări funcționale suplimentare care să vizeze anumiți contaminanți. În plus, ar trebui investigată scalabilitatea metodelor de sinteză pentru a asigura posibilitatea producerii acestor materiale la scară largă, în vederea aplicării industriale. De asemenea, explorarea posibilităților de reintegrare a adsorbanților utilizați în alte sectoare economice ar putea oferi o soluție de economie circulară, prin reutilizarea materialelor după ce au reținut contaminanți. O posibilă aplicație ar fi în domeniul construcțiilor, unde adsorbanții pot fi refolosiți ca materiale de

4. CONCLUZII

construcție în producerea pereților sau în amestecuri de bitum pentru construcția drumurilor. O altă direcție interesantă de cercetare este reprezentată de agricultură, unde adsorbanții care au acumulat metale esențiale (precum zinc, cupru sau mangan) în timpul procesului de adsorbție ar putea fi utilizați ca fertilizatori, fiind esențiali pentru creșterea plantelor. Aceste aplicații ar putea îmbunătăți considerabil sustenabilitatea ambientală și fezabilitatea economică a materialelor hibride, transformându-le nu doar în adsorbanți eficienți, ci și în resurse valoroase pentru alte industrii.

În ansamblu, prezenta teză aduce contribuții semnificative în domeniul remediării apei, în special prin dezvoltarea unor materiale hibride durabile, concepute pentru adsorbția contaminanților precum metalele grele și coloranții organici din soluții apoase. Această lucrare contribuie la dezvoltarea unor soluții sustenabile prin metode de chimie verde pentru protejarea resurselor de apă, susținând eforturile de atingere a obiectivelor globale de durabilitate și asigurând apă mai curată pentru generațiile viitoare.

BIBLIOGRAPHY

1. Ahuja, S., 2021, Handbook of Water Purity and Quality. In S. Ahuja (Ed.), Handbook of Water Purity and Quality (2nd Edition). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-01203-4>
2. Balaram, V., Copia, L., Kumar, U. S., Miller, J., & Chidambaram, S., 2023, Pollution of water resources and application of ICP-MS techniques for monitoring and management—A comprehensive review. *Geosystems and Geoenvironment*, 2(4), 100210. <https://doi.org/10.1016/J.GEOGEO.2023.100210>
3. Barnhart, J., 1997, Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26(1), S3–S7. <https://doi.org/10.1006/RTPH.1997.1132>
4. Bennett, B. G., 1982, Exposure of man to environmental nickel — An exposure commitment assessment. *Science of The Total Environment*, 22(3), 203–212. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(82\)90065-1](https://doi.org/10.1016/0048-9697(82)90065-1)
5. Bilal, M., Ihsanullah, I., Younas, M., & Ul Hassan Shah, M., 2021, Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 278, 119510. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.119510>
6. Booth, C. A., & Charlesworth, S. M., 2014, Water resources in the built environment: Management issues and solutions. In *Water Resources in the Built Environment: Management Issues and Solutions* (Vol. 9780470670910). Wiley Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9781118809167>
7. Carpenter, S. R., Caraco, N. F., Corell, D. L., Howarth, R. W., Sharpley, A. N., & Smith, V. H., 1998, Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications - Ecological Society of America*, 9(3), 559–568. <https://doi.org/10.1038/SCIENTIFICAMERICAN0894-62>
8. Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J. W., Hwang, I. C., & Kim, K. S., 2010, Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano*, 4(7), 3979–3986. https://doi.org/10.1021/NN1008897/SUPPL_FILE/NN1008897_SI_002.AVI
9. Crini, G., & Lichtfouse, E., 2018, Green Adsorbents for Pollutant Removal (G. Crini & E. Lichtfouse, Eds.; Vol. 19). Springer Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92162-4>
10. Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.05.001>
11. Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N., 2019, Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195–213. <https://doi.org/10.1007/S10311-018-0786-8/FIGURAS/5>
12. Ding, L., Zou, B., Gao, W., Liu, Q., Wang, Z., Guo, Y., Wang, X., & Liu, Y., 2014, Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon.

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 446, 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2014.01.030>
13. Dotto, G. L., Esquerdo, V. M., Vieira, M. L. G., & Pinto, L. A. A., 2012, Optimization and kinetic analysis of food dyes biosorption by *Spirulina platensis*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 91(1), 234–241. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2011.11.008>
 14. Du Plessis, A., 2023, *Water Resources from a Global Perspective*. 1–25. https://doi.org/10.1007/978-3-031-24019-5_1
 15. Dutta, S., Adhikary, S., Bhattacharya, S., Roy, D., Chatterjee, S., Chakraborty, A., Banerjee, D., Ganguly, A., Nanda, S., & Rajak, P., 2024, Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management*, 353, 120103. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2024.120103>
 16. El Mahdaoui, A., Radi, S., Elidrissi, A., Faustino, M. A. F., Neves, M. G. P. M. S., & Moura, N. M. M., 2024, Progress in the modification of cellulose-based adsorbents for the removal of toxic heavy metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(5), 113870. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2024.113870>
 17. Esrey, S. A., Potash, J. B., Roberts, L., & Shiff, C., 1991, Effects of improved water supply and sanitation on ascariasis, diarrhoea, dracunculiasis, hookworm infection, schistosomiasis, and trachoma. *Bulletin of the World Health Organization*, 69(5), 609–621.
 18. European Commission, 2000, *Water Framework Directive 2000/60/EC*. European Commission. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj/eng>
 19. Freundlich, H., 1907, Über die absorption in lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie- Stöchiometrie Und Verwandtschaftslehre*, 57, 385–470.
 20. Ganea, I. V., Nan, A., Roba, C., & Baci, C., 2023a, Characterization of a Neoteric Clay-Based Composite for the Removal of Heavy Metals from Mining Water. *Analytical Letters*, 56(2), 257–271. <https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2051713>
 21. Ganea, I. V., Nan, A., Roba, C., Neamțiu, I., Gurzău, E., Turcu, R., Filip, X., & Baci, C., 2022c, Development of a New Eco-Friendly Copolymer Based on Chitosan for Enhanced Removal of Pb and Cd from Water. *Polymers*, 14(18). <https://doi.org/10.3390/polym14183735>
 22. Ganea, I.-V., & Nan, A., 2023b, Composite material based on organic food waste and its preparation procedure for environmental protection applications. OSIM.
 23. Ganea, I.-V., & Nan, A., 2024, Sustainable composite based on recycled food waste and its preparation procedure. OSIM.
 24. Ganea, I.-V., 2018, Reducing exposure to heavy metals from contaminated water by applying new synthesized materials based on poli(benzofuran-co-acid arilacetic) [Master's Thesis]. Babes-Bolyai University.
 25. Ganea, I.-V., Nan, A., & Turcu, R., 2022a, Copolymer based on chitosan and synthesis procedure (Patent No. 133503/29.04.2022.). OSIM. https://ro.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?FT=D&date=20220429&DB=&lo cale=ro_RO&CC=RO&NR=133503B1&KC=B1&ND=4

26. Ganea, I.-V., Nan, A., & Turcu, R., 2022b, Magnetic nanostructures based on polymer functionalized with chelated agents (Patent No. 134031/30.09.2022). OSIM. https://ro.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?FT=D&date=20220930&DB=&locale=ro_RO&CC=RO&NR=134031B1&KC=B1&ND=5
27. Ganea, I.-V., Nan, A., & Turcu, R., 2023c, Montmorillonite modified with poly(benzofurane-co-arylacetic) acid functionalized with dopamine (Patent No. 133609/30.01.2023). OSIM. https://ro.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?FT=D&date=20230130&DB=&locale=ro_RO&CC=RO&NR=133609B1&KC=B1&ND=4
28. Ganea, I.-V., Nan, A., Baciuc, C., & Turcu, R., 2021, Effective removal of crystal violet dye using neoteric magnetic nanostructures based on functionalized poly(benzofuran-co-arylacetic acid): Investigation of the adsorption behaviour and reusability. *Nanomaterials*, 11(3), 1–15. <https://doi.org/10.3390/nano11030679>
29. Ganea, I.-V., Nan, A., Turcu, R., Roba, C., Neamtii, I. A., & Baciuc, C., 2020, Study of Metal Ion Removal from Aqueous Systems Using Magnetic Nanostructures Based on Functionalized Poly(Benzofuran-co-Arylacetic Acid). *Analytical Letters*, 54(1–2), 184–203. <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1737100>
30. Geerten, J. I. S., 1998, *Drinking Water Supply and Agricultural Pollution* (G. J. I. Schrama, Ed.; 1st Edition). Springer Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-5106-1>
31. Georgopoulos, P. G., Roy, A., Yonone-Lioy, M. J., Opiekun, R. E., & Lioy, P. J., 2001, ENVIRONMENTAL COPPER: ITS DYNAMICS AND HUMAN EXPOSURE ISSUES. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews*, 4(4), 341–394. <https://doi.org/10.1080/109374001753146207>
32. Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., & Groneberg, D. A., 2006, The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1(1), 1–6. <https://doi.org/10.1186/1745-6673-1-22/TABELS/1>
33. Government of Romania, 2023, Ordinance No. 7 from 18/01/2023 on the quality of water intended for human consumption. Government of Romania. <https://legislatie.just.ro/Public/DetaliuDocument/264337>
34. Guechi, E. K., & Hamdaoui, O., 2016, Evaluation of potato peel as a novel adsorbent for the removal of Cu (II) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(23), 10677–10688. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1038739>
35. Haddaway, N. R., Page, M. J., Pritchard, C. C., & McGuinness, L. A., 2022, PRISMA2020: An R package and Shiny app for producing PRISMA 2020-compliant flow diagrams, with interactivity for optimised digital transparency and Open Synthesis. *Campbell Systematic Reviews*, 18(2), e1230. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cl2.1230>
36. Hall, R. P., Van Koppen, B., & Van Houweling, E., 2014, The Human Right to Water: The Importance of Domestic and Productive Water Rights. *Science and Engineering Ethics*, 20(4), 849–868. <https://doi.org/10.1007/S11948-013-9499-3/TABELS/1>

37. Haque, E., Lo, V., Minett, A. I., Harris, A. T., & Church, T. L., 2013, Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal–organic framework, amino-MIL-101(Al). *Journal of Materials Chemistry A*, 2(1), 193–203. <https://doi.org/10.1039/C3TA13589F>
38. Ho, Y. S., & McKay, G., 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 735–742. [https://doi.org/http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/http://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8)
39. Hussain, M. K., Khatoon, S., Nizami, G., Fatma, U. K., Ali, M., Singh, B., Quraishi, A., Assiri, M. A., Ahamad, S., & Saquib, M., 2024, Unleashing the power of bio-adsorbents: Efficient heavy metal removal for sustainable water purification. *Journal of Water Process Engineering*, 64, 105705. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2024.105705>
40. Hussain, M., Riaz, A., Zeb, H., Ali, A., Mujahid, R., Ahmad, F., & Zafar, M. S., 2025, Paving the path to water security: The role of advanced adsorbents in wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 71, 107333. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2025.107333>
41. Hutzinger, O., Barcelo, D., & Kostianoy, A., 2009, *The Handbook of Environmental Chemistry Volume 5 - Water Pollution* (O. Hutzinger, D. Barcelo, & A. Kostianoy, Eds.; Vol. 5). Springer - Verlag
42. Jain, A. K., Gupta, V. K., Bhatnagar, A., & Suhas., 2003, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 101(1), 31–42. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00146-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00146-8)
43. Janaki, V., Oh, B. T., Shanthi, K., Lee, K. J., Ramasamy, A. K., & Kamala-Kannan, S., 2012, Polyaniline/chitosan composite: An eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution. *Synthetic Metals*, 162(11–12), 974–980. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2012.04.015>
44. Jiang, H., Wu, S., & Zhou, J., 2023, Preparation and modification of nanocellulose and its application to heavy metal adsorption: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 236, 123916. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2023.123916>
45. Johnson, L. B., 1968, Letter to the President of the Senate and to the Speaker of the House Transmitting an Assessment of the Nation's Water Resources. The American Presidency Project. <https://www.presidency.ucsb.edu/documents/letter-the-president-the-senate-and-the-speaker-the-house-transmitting-assessment-the>
46. Kacsó, T., Neaga, I. O., Erincz, A., Astete, C. E., Sabliov, C. M., Oprean, R., & Bodoki, E., 2018, Perspectives in the design of zein-based polymeric delivery systems with programmed wear down for sustainable agricultural applications. *Polymer Degradation and Stability*, 155, 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.014>
47. Kumar, A., Kumar, V., & Singh, J., 2019, Role of Fungi in the Removal of Heavy Metals and Dyes from Wastewater by Biosorption Processes. 397–418. https://doi.org/10.1007/978-3-030-25506-0_16
48. Lagergren, S., & Sven, K., 1898, Zur theorie der sogennanten adsorptiongeloster stoffe. *Kungliga Sevenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1–39.
49. Langmuir, I., 1918, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361–1403.

50. Lehr, J. H., Keeley, J. W., & Lehr, J., 2005, Water Encyclopedia: Domestic, municipal, and industrial water supply and waste disposal (J. H. Lehr, J. W. Keeley, & J. Lehr, Eds.). Wiley Interscience. <https://www.wiley.com/en-au/Water+Encyclopedia%2C+Volume+1%2C+Domestic%2C+Municipal%2C+and+Industrial+Water+Supply+and+Waste+Disposal-p-9780471736875>
51. Lerner, K. L., & Lerner Wilmoth, B., 2005a, U•X•L Encyclopedia of water science (K. Lee. Lerner & B. Wilmoth. Lerner, Eds.; Vol. 3). Thomson Gale.
52. Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., & Robert, D., 2012, Environmental chemistry for a sustainable world vol. 2: Remediation of Air and Water Pollution. In E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, & D. Robert (Eds.), Environmental Chemistry for a Sustainable World (Vol. 2). Springer Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-2439-6/COVER>
53. Liu, L., Gao, Z. Y., Su, X. P., Chen, X., Jiang, L., & Yao, J. M., 2015, Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 3(3), 432–442. https://doi.org/10.1021/SC500848M/SUPPL_FILE/SC500848M_SI_001.PDF
54. Liu, Y., Wu, S. H., Hua, C., & Han, X., 2014, Effect of synergistic sorption of Cr(VI) and Mn(II) in aqueous solution using magnetic nanoparticles. Desalination and Water Treatment, 52(22–24), 4183–4189. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.801794>
55. Malik, P. K., 2004, Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. Journal of Hazardous Materials, 113(1–3), 81–88. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2004.05.022>
56. Malmqvist, B., & Rundle, S., 2002, Threats to the running water ecosystems of the world. Environmental Conservation, 29(2), 134–153. <https://doi.org/10.1017/S0376892902000097>
57. Mekala, D., Davidson, B., Samad, M., & Boland, A.-M., 2008, Wastewater Reuse and Recycling Systems: A Perspective into India and Australia (128; IWMI Working Paper).
58. Molden, D., 2007, Water for food, Water for Life: A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture. https://archive.iwmi.org/assessment/files_new/synthesis/Summary_SynthesisBook.pdf
59. Musie, W., & Gonfa, G., 2023, Fresh water resource, scarcity, water salinity challenges and possible remedies: A review. In Heliyon (Vol. 9, Issue 8). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18685>
60. Nan, A., Bunge, A., Cîrcu, M., Petran, A., Hădade, N. D., & Filip, X., 2017, Poly(benzofuran-co-arylacetic acid)-a new type of highly functionalized polymers. Polymer Chemistry, 8(22), 3504–3514. <https://doi.org/10.1039/c7py00523g>
61. Nan, A., Filip, X., & Liebscher, J., 2024, Reaction of Lactone-Containing Poly(benzofuran-co-arylacetic acid) with Diamines to Cross-Linked Products of Improved Thermal Conductivity. Molecules, 29(24), 6020. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES29246020/S1>
62. Negulescu, M., Antoniu, R., Rusu, G., & Cuşa, E., 1982, Protecția Calității Apelor (M. Negulescu, R. Antoniu, G. Rusu, & E. Cuşa, Eds.). Tehnică, Ed.

63. Nejadshafiee, V., & Islami, M. R., 2019, Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. *Materials Science and Engineering: C*, 101, 42–52. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.03.081>
64. Norton, M., Lane, A., & Ryan, S., 2018, *Water Resources: A New Water Architecture*. Wiley-Blackwell.
65. Parliament of Romania, 1996, Waters Law No. 107 from 25/09/1996. Parliament of Romania. <https://legislatie.just.ro/Public/DetaliiDocument/8565>
66. Parliament of Romania, 2002, Law No. 458 from 08/07/2002 on drinking water. Parliament of Romania. <https://legislatie.just.ro/Public/DetaliiDocument/37723>
67. Parliament of Romania, 2004, Law No. 311 from 28/06/2004 amending and supplementing Law no. 458/2002 on drinking water quality. Parliament of Romania. <https://legislatie.just.ro/Public/DetaliiDocument/53106>
68. Pham, V. H. T., Kim, J., Chang, S., & Chung, W., 2022, Bacterial Biosorbents, an Efficient Heavy Metals Green Clean-Up Strategy: Prospects, Challenges, and Opportunities. *Microorganisms* 2022, Vol. 10, Page 610, 10(3), 610. <https://doi.org/10.3390/MICROORGANISMS10030610>
69. Rees, M., 2010, The Reith Lectures - Scientific Horizons. BBC Radio 4 - The Reith Lectures. <https://www.bbc.co.uk/programmes/b00sk5nc/episodes/player>
70. Rijsberman, F. R., 2006, Water scarcity: Fact or fiction? *Agricultural Water Management*, 80(1–3), 5–22. <https://doi.org/10.1016/J.AGWAT.2005.07.001>
71. Saleh, T. A., 2024, Materials, nanomaterials, nanocomposites, and methods used for the treatment and removal of hazardous pollutants from wastewater: Treatment technologies for water recycling and sustainability. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 39, 101231. <https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2024.101231>
72. Santos, S. C. R., & Boaventura, R. A. R., 2008, Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, 42(1–2), 137–145. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2008.01.002>
73. Temkin, M. J., & Pyzhev, V., 1940, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochim. URSS*, 12, 217–222.
74. The World Economic Forum, 2025, *The Global Risks Report 2025 20th Edition*. www.weforum.org
75. Török, B., & Dransfield, T., 2017, *Green Chemistry: An Inclusive Approach*. In B. Török & T. Dransfield (Eds.), *Green Chemistry* (1st Edition). Elsevier. <http://www.sciencedirect.com:5070/book/9780128092705/green-chemistry>
76. United Nations Environment Programme, 2019, *Global Environment Outlook 6*. <https://www.unep.org/resources/global-environment-outlook-6>
77. United Nations Water, 2021, *Summary Progress Update 2021: SDG 6 - Water and sanitation for all*. https://www.unwater.org/sites/default/files/app/uploads/2021/12/SDG-6-Summary-Progress-Update-2021_Version-July-2021a.pdf
78. United Nations, 2015, *Sustainable Development Goal (SDG) 6: Clean Water and Sanitation*. *Sustainable Development Goals*. <https://sdgs.un.org/goals/goal6>

79. United Nations' General Assembly, 2010, The human right to water and sanitation: resolution A/RES/64/292. UN,. <https://digitallibrary.un.org/record/687002>
80. United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1972, The Clean Water Act (CWA). In The Federal Water Pollution Control Act 33 U.S.C. §1251 (pp. 1–233). United State Environmental Protection Agency (US EPA). <https://www.govinfo.gov/content/pkg/USCODE-2018-title33/pdf/USCODE-2018-title33-chap26.pdf>
81. United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1974, Safe Drinking Water Act (SDWA). In Safe Drinking Water Act 42 U.S.C. § 300f. United States Environmental Protection Agency (US EPA). <https://www.epa.gov/sdwa>
82. Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S., & Kumar Mallick, T., 2021, A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. *The Chemical Record*, 21(7), 1570–1610. <https://doi.org/10.1002/TCR.202000153>
83. Vijayaraghavan, K., & Balasubramanian, R., 2015, Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, 160, 283–296. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2015.06.030>
84. WaterAid, & Tearfund., 2001, The Human Waste: A Call for Urgent Action to Combat the Millions of Deaths Caused by Poor Sanitation. <https://washmatters.wateraid.org/publications/the-human-waste-report-a-call-for-urgent-action-to-combat-the-millions-of-deaths>
85. World Health Organization (WHO), 2017, World health statistics 2017: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241565486>
86. Wrobel, L. C., & Brebbia, C. A., 1991, Water Pollution: Modelling, Measuring and Prediction (L. C. Wrobel & C. A. Brebbia, Eds.). Springer Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-3694-5>
87. Xu, X., Gao, B. Y., Yue, Q. Y., & Zhong, Q. Q., 2010, Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1–3), 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.03.071>
88. Yang, S. T., Chen, S., Chang, Y., Cao, A., Liu, Y., & Wang, H., 2011, Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1), 24–29. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2011.02.064>
89. Zhang, Z., Chen, Y., Wang, D., Yu, D., & Wu, C., 2023, Lignin-based adsorbents for heavy metals. *Industrial Crops and Products*, 193, 116119. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2022.116119>
90. Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C., & Wang, X., 2011, Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science and Technology*, 45(24), 10454–10462. https://doi.org/10.1021/ES203439V/SUPPL_FILE/ES203439V_SI_001.PDF