

CONTRIBUȚII LA PROIECTAREA UNOR MATERIALE ADSORBANTE UTILIZATE PENTRU ÎNDEPĂRTAREA ARSENULUI ȘI SELENIULUI DIN SOLUȚII APOASE

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

autor ing. Georgiana MLADIN

conducător științific conf.univ.dr.ing. Elvira-Mihaela CIOPEC

luna aprilie anul 2026

Teza de doctorat este structurată în două părți, 8 capitole, respectiv 182 pagini.

În **prima parte a tezei de doctorat, Capitolele 1-3**, este prezentat studiul de literatură care face referire la identificarea stadiului actual al cercetării în tematica propusă.

Pornind de la faptul că: apa este esențială pentru viață și pentru procesele naturale, existența noastră și activitățile noastre economice sunt în totalitate dependente de această prețioasă resursă. Mai mult decât atât, la nivel global, apa reprezintă o resursă limitată, în ciuda numeroaselor eforturi și resurselor financiare investite pentru găsirea soluțiilor, existând riscul ca milioane de oameni din lumea întreagă să consume zilnic apă poluată cu arsen sau seleniu.

În **partea a II-a tezei de doctorat** sunt prezentate contribuțiile originale.

Obiectivul general al tezei de doctorat a fost proiectarea, caracterizarea și evaluarea performanței unor noi materiale pe bază de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 sau ZrO_2 în vederea dezvoltării unei soluții eficiente și sustenabile pentru eliminarea prin adsorbție a ionilor de arsen și seleniu din soluții apoase.

Totodată, s-a urmărit elaborarea unui concept integrat pentru depoluarea apelor contaminate cu arsen și seleniu, utilizând adsorbția acestora pe un deșeu sub formă de nămol, provenit din procesul de tratare a apelor subterane, urmată de imobilizarea în matrici vitroase a deșeurilor rezultat.

Obiectivele specifice ale tezei de doctorat au fost:

(i) sinteza materialelor pe bază de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 sau ZrO_2 prin metoda coprecipitării;

(ii) caracterizarea prin metode fizico-chimice și testarea materialelor obținute, în vederea eliminării prin adsorbție a ionilor de arsen și seleniu;

(iii) stabilirea parametrilor specifici de adsorbție în regim static;

(iv) stabilirea mecanismelor proceselor de eliminare prin adsorbție a ionilor de arsen și seleniu;

(v) studii de adsorbție – desorbție, stabilindu-se numărul de cicluri de adsorbție-desorbție;

(vi) propunerea unui concept integrat privind depoluarea apelor având conținut de arsen și seleniu, prin adsorbție pe un deșeu, sub formă de nămol, rezultat în urma procesului de tratare

în scop potabil a apelor de adâncime, care are un conținut ridicat de fier, urmată de imobilizarea în matrici vitroase a deșeului.

Activitățile efectuate pentru atingerea obiectivelor tezei de doctorat au fost:

- stabilirea metodei optime de sinteză a materialelor;
- sinteza materialelor pe bază de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 sau ZrO_2 prin metoda sol-gel;
- caracterizarea fizico-chimică a materialelor sintetizate și a nămolului rezultat din tratarea apei de adâncime în scop potabil, pentru evidențierea proprietăților lor de adsorbție, utilizând diverse metode de investigație, precum: difracția de raze X, XRD, spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR, spectroscopia Raman, microscopia atomică de forță, AFM, microscopia electronică de scanning, SEM și spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, EDX, determinându-se totodată și punctul de sarcină nulă, pH_{pzc} și parametri structurali (suprafața specifică, distribuția dimensiunii porilor, volumul porilor) din izotermele de adsorbție – desorbție cu azot.
- stabilirea parametrilor specifici procesului de adsorbție în vederea eliminării prin adsorbție, în regim static, a ionilor de arsen și seleniu și anume: raportul solid:lichid (S:L), pH-ul, timpul de contact, temperatura, concentrația inițială a ionilor metalici;
- stabilirea mecanismelor proceselor de eliminare prin adsorbție a ionilor de arsen și seleniu prin studii cinetice, termodinamice și de echilibru;
- stabilirea eficienței materialelor prin studii de adsorbție-desorbție, stabilindu-se și numărul de cicluri;
- propunerea unui mecanism de adsorbție
- propunerea unui concept integrat privind depoluarea apelor cu conținut de arsen și seleniu, prin adsorbție pe un deșeu, sub formă de nămol, care are un conținut ridicat de fier, prin imobilizarea în matrici vitroase.

În **Capitolul 4**, referitor la **materialul $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$** utilizat pentru eliminarea ionilor de arsen și seleniu prin adsorbție în regim static se pot afirma următoarele:

- ✓ Sinteza materialului a fost realizată prin metoda sol-gel.
- ✓ Ulterior, materialul sintetizat a fost caracterizat fizico-chimic prin metode specifice (DRX, SEM, EDX, FT-IR, AFM, spectroscopie Raman, BET, pH_{pzc} , măsurători magnetice), pentru a investiga stabilitatea chimică și mecanică, structura, porozitatea, suprafeța specifică și performanțele de adsorbție.
- ✓ Analiza datelor obținute prin difracție de raze X DRX, demonstrează prezența preponderentă a fazei specifice- maghemit.
- ✓ Caracterizarea prin microscopie electronică de scanning (SEM) cuplată cu spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX) a fost realizată pentru a evidenția morfologia materialului și a demonstra formarea compusului. S-a putut observa faptul că materialul adsorbant obținut prezintă o structură relativ omogenă. Din spectrul EDX s-a observat prezența atomilor de Fe, O și Si, ceea ce confirmă formarea matricei $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.
- ✓ Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, FT-IR, a permis să se constate prezența vibrațiilor care pot fi atribuite legăturilor metal-oxigen, Si-O, dar și legăturilor O-H, C=C, C-C și O-H.
- ✓ Pe baza imaginilor obținute prin microscopie cu forță atomică (AFM), au fost calculate valorile pentru rugozitatea medie (S_a), rugozitatea medie a rădăcinii pătrate (S_q), înălțimea maximă a vârfurilor (S_p), adâncimea maximă a văii (S_v), înălțimea maximă de la vârf la vale (S_y) și înălțimea medie.

- ✓ Caracterizarea prin spectroscopie Raman s-a realizat pentru a oferi informații despre amprenta structurală prin care pot fi identificate moleculele materialului, confirmându-se în mare parte legăturile prezentate prin spectroscopia în infraroșu.
- ✓ S-au determinat parametri structurali și pH_{pzc} . Astfel că prin metoda BET s-a determinat suprafața specifică ca fiind $276 \text{ m}^2/\text{g}$, dimensiunea porilor prezintă o valoare medie de $5,564 \text{ nm}$ și volumul porilor fiind de $3,940 \times 10^{-1} \text{ cc/g}$ pentru pori mai mici decât $130,1 \text{ nm}$. pH_{pzc} -ul este 6,3.
- ✓ S-a determinat comportamentul magnetic al materialului $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, acesta prezentând un comportament superparamagnetic.
- ✓ În continuare, au fost realizate studii privind eliminarea arsenului și seleniului prin adsorbție în regim static. În acest sens s-au stabilit parametri specifici procesului de adsorbție în regim static și anume: raportul S:L, pH -ul, timpul de contact, temperatura, cât și concentrația inițială a ionilor de arsen, respectiv seleniu. Condițiile de adsorbție stabilite au fost:
 - raport solid:lichid: $0,1 \text{ g}:25 \text{ mL}$ pentru ambele cazuri;
 - pH : 6–8;
 - timp de contact: 60 de minute;
 - temperatura: 298 K ;
 - la concentrație de 3 mg As(V)/L , materialul $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ atinge capacitatea maximă de adsorbție, $q_{\max} \sim 0,575 \text{ mg/g}$, iar în cazul seleniului, pentru o concentrație de 30 mg Se(IV)/L , materialul $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ atinge capacitatea maximă de adsorbție, $q_{\max} \sim 6,180 \text{ mg/g}$;
- ✓ Mecanismul procesului de îndepărtare a ionilor de arsen și seleniu prin adsorbție în regim static a fost stabilit prin efectuarea de studii cinetice, termodinamice și de echilibru. Astfel:
 - datele experimentale sunt modelate foarte bine conform modelului cinetic pseudo-ordin-doi, atât pentru adsorbția As(V) , cât și pentru adsorbția Se(IV) .
 - din datele termodinamice obținute se observă faptul că în cazul ambelor procese de adsorbție, ΔH^0 are o valoare pozitivă, astfel că procesul de adsorbție este endoterm. ΔG^0 are valori negative pentru ambele procese de adsorbție și crește în valoare absolută odată cu creșterea temperaturii, ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție este spontan și influențat de temperatură. Valoare pozitivă a ΔS^0 indică favorabilitatea procesului de adsorbție, care operează la interfața materialului $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ /soluție cu As(V) , respectiv cu Se(IV) .
 - energia de activare pentru procesul de adsorbție a As(V) este $4,13 \text{ kJ/mol}$. În cazul procesului de adsorbție a Se(IV) , energia de activare este $8,3 \text{ kJ/mol}$. În ambele cazuri de adsorbție studiate, $E_a < 40 \text{ kJ/mol}$, ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție este de natură fizică.
 - din datele de echilibru obținute, se observă faptul că modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție, pentru ambele cazuri, este modelul Sips,
 - capacitatea maximă de adsorbție a As(V) pe materialului adsorbant a fost $q_{\text{exp}} = 574,9 \text{ }\mu\text{g/g}$, apropiată de valoarea obținută prin modelarea datelor cu modelul Sips, $q_{\text{calc}} = 591,9 \text{ }\mu\text{g/g}$. În cazul adsorbției Se(IV) $q_{\text{exp}} = 6180 \text{ }\mu\text{g/g}$, este și ea apropiată de valoarea obținută prin modelarea datelor cu modelul Sips, $q_{\text{calc}} = 6718 \text{ }\mu\text{g/g}$.
- ✓ Ulterior, au fost efectuate studii privind capacitatea de regenerare a materialului $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, stabilind numărul de cicluri de adsorbție-desorbție. Din datele obținute se observă faptul că, materialul adsorbant poate fi reutilizat cu o eficiență bună pentru 7 cicluri de adsorbție-desorbție pentru îndepărtarea As(V) și 8 cicluri de adsorbție-desorbție pentru

îndepărtarea Se(IV). Studiile de desorbție au arătat că 91% din As(III) adsorbit, respectiv 95% din Se(IV) adsorbit poate fi desorbit din material, folosind soluție HCl 5%.

În **Capitolul 5**, referitor la **materialul $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** utilizat pentru eliminarea ionilor de arsen și seleniu prin adsorbție, în regim static, se pot afirma următoarele:

- ✓ Sinteza materialului a fost realizată prin metoda sol-gel.
- ✓ Ulterior, materialul sintetizat a fost caracterizat fizico-chimic prin metode specifice (DRX, SEM, EDX, FT-IR, BET, pH_{pzc}), pentru a investiga stabilitatea chimică și mecanică, structura, porozitatea, suprafața specifică și performanțele de adsorbție.
- ✓ Analiza datelor obținute prin difracție de raze X, DRX, demonstrează prezența a două faze diferite: faza $\text{Al}(\text{OH})_3$, specifică sistemului cristalin monoclinic cu grupul spațial: P21/n și faza SiO_2 , indicând de asemenea, specifică sistemului cristalin monoclinic având grupul spațial C2.
- ✓ Caracterizarea prin microscopie electronică de scanning (SEM) cuplată cu spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX) a fost realizată pentru a evidenția morfologia materialului și a demonstra formarea compusului.
- ✓ Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), a prezentat vibrații care au fost atribuite legăturilor metal-oxigen.
- ✓ S-au determinat parametri structurali și pH_{pzc} ;
- ✓ s-au stabilit parametri specifici procesului de adsorbție în regim static și anume: raportul S:L, pH-ul, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a ionilor de arsen, respectiv seleniu;
- ✓ Analizând rezultatele s-au stabilit condițiile de adsorbție:
 - raport solid:lichid: 0,1 g:25 mL pentru ambele cazuri;
 - pH:6–10;
 - timp de contact: 90 de minute;
 - temperatura: 298 K;
 - la concentrație de 5 mg As(V)/L, materialul $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ atinge capacitatea maximă de adsorbție, $q_{\text{max}} \sim 0,575 \text{ mg/g}$, iar în cazul seleniului, pentru o concentrație de 7 mg Se(IV)/L, materialul $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ atinge capacitatea maximă de adsorbție, $q_{\text{max}} \sim 1,053 \text{ mg/g}$;
- ✓ Mecanismul procesului de îndepărtare a ionilor de arsen și seleniu prin adsorbție în regim static a fost stabilit prin efectuarea de studii cinetice, termodinamice și de echilibru. Astfel:
 - datele experimentale sunt modelate foarte bine conform modelului cinetic pseudo-ordin-doi, atât pentru adsorbția As(V), cât și pentru adsorbția Se(IV).
 - din datele termodinamice obținute se observă faptul că în cazul ambelor procese de adsorbție, ΔH^0 are o valoare pozitivă, astfel că procesul de adsorbție este endoterm. ΔG^0 are valori negative pentru ambele procese de adsorbție și crește în valoare absolută odată cu creșterea temperaturii, ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție este spontan și influențat de temperatură. Valoare pozitivă a ΔS^0 indică favorabilitatea procesului de adsorbție, care operează la interfața materialului $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /soluție cu As(V), respectiv cu Se(IV).
 - energia de activare pentru procesul de adsorbție a As(V) este 4,52 kJ/mol. În cazul procesului de adsorbție a Se(IV), energia de activare este 5,22 kJ/mol. În ambele cazuri de adsorbție $E_a < 40 \text{ kJ/mol}$, ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție este de natură fizică.

- din datele de echilibru obținute se observă faptul că modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție, pentru ambele cazuri, este modelul Sips,

- capacitatea maximă de adsorbție a As(V) pe materialului adsorbant a fost $q_{\text{exp}} = 576,5 \mu\text{g/g}$, apropiată de valoarea obținută prin modelarea datelor cu modelul Sips, $q_{\text{calc}} = 584,9 \mu\text{g/g}$. În cazul adsorbției Se(IV), $q_{\text{exp}} = 1053,4 \mu\text{g/g}$ este și ea apropiată de valoarea obținută prin modelarea datelor cu modelul Sips, $q_{\text{calc}} = 1046,8 \mu\text{g/g}$.

- ✓ Ulterior, au fost efectuate studii privind capacitatea de regenerare a materialului $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, stabilind numărul de cicluri de adsorbție-desorbție. Din datele obținute se observă faptul că, materialul adsorbant poate fi reutilizat cu o eficiență bună pentru 6 cicluri de adsorbție/desorbție pentru îndepărtarea As(V) și 6 cicluri de adsorbție/desorbție pentru îndepărtarea Se(IV).

În **Capitolul 6**, referitor la **materialul $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$** utilizat pentru eliminarea ionilor de arsen și seleniu prin adsorbție în regim static se pot afirma următoarele:

- ✓ Sinteza materialului a fost realizată prin metoda sol-gel.
- ✓ Ulterior, materialul sintetizat a fost caracterizat fizico-chimic prin metode specifice (DRX, SEM, EDX, FT-IR, BET, pH_{pzc}), pentru a investiga stabilitatea chimică și mecanică, structura porozității, aria suprafeței specifice și performanțele de adsorbție.
- ✓ Analiza datelor obținute prin difracție de raze X, DRX, conform fișei JCPDS, demonstrează prezența a două faze diferite: faza ZrO_2 , indică faptul că materialul prezintă un sistem cristalin monoclinic cu grupul spațial: P21/c și faza SiO_2 , iar materialul prezintă un sistem cristalin tetragonal grupul spațial P42/mnm. Dimensiunea cristalitelor a fost calculată cu ecuația Scherrer având o valoare de 19,5 nm.
- ✓ Caracterizarea prin microscopie electronică de scanning (SEM) cuplată cu spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX), a fost realizată pentru a evidenția morfologia materialului și a demonstra formarea compusului.
- ✓ Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, FT-IR, permite următoarele concluzii: (i) vibrații de deformare δ (Si-O-Si) la numărul de undă $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$; (ii) vibrații de întindere simetrică ν (Si-O-Si) la numărul de undă $\sim 791 \text{ cm}^{-1}$; (iii) vibrații de întindere ν (Si-OH) sau ν (Si-O-M) la numărul de undă 967 cm^{-1} ; (iv) vibrații de întindere asimetrică ν_{as} (Si-O-Si) la numărul de undă 1082 cm^{-1} .
- ✓ S-au determinat parametri structurali și pH_{pzc} , astfel că prin metoda BET s-a determinat suprafața specifică ca fiind $52,9 \text{ m}^2/\text{g}$, distribuția porilor determinată prin metoda BJH este 17,8 nm, iar volumul porilor fiind de $2,832 \times 10^{-1} \text{ cc/g}$ pentru pori mai mici decât 168,3 nm. pH_{pzc} -ul este 6,35.
- ✓ S-au stabilit parametri specifici procesului de adsorbție în regim static și anume: raportul S:L, pH-ul, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a ionilor de arsen, respectiv seleniu;
- ✓ Analizând rezultatele s-au stabilit următoarele condiții de adsorbție:
 - raport solid:lichid: 0,1 g:25 mL pentru ambele cazuri;
 - pH: 6–10;
 - timp de contact: 90 de minute;
 - temperatura: 298 K;
 - la concentrație de 6 mg As(V)/L, materialul $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ atinge capacitatea maximă de adsorbție, $q_{\text{max}} \sim 0,688 \text{ mg/g}$, iar în cazul seleniului, pentru o concentrație de 6

mg Se(IV)/L, materialul $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ atinge capacitatea maximă de adsorbție, $q_{\max} \sim 1,007 \text{ mg/g}$;

- ✓ Mecanismul procesului de îndepărtare a ionilor de arsen și seleniu prin adsorbție în regim static a fost stabilit prin efectuarea de studii cinetice, termodinamice și de echilibru. Astfel:
 - datele experimentale sunt modelate foarte bine conform modelului cinetic pseudo-ordin-doi, atât pentru adsorbția As(V), cât și pentru adsorbția Se(IV).
 - din datele termodinamice obținute se observă faptul că în cazul ambelor procese de adsorbție, ΔH^0 are o valoare pozitivă, procesul de adsorbție fiind endoterm. ΔG^0 are valori negative pentru ambele procese de adsorbție și crește în valoare absolută odată cu creșterea temperaturii, ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție este spontan și influențat de temperatură. Valoarea pozitivă a ΔS^0 indică favorabilitatea procesului de adsorbție, care operează la interfața materialului $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ /soluție cu As(V), respectiv cu Se(IV).
 - energia de activare pentru procesul de adsorbție a As(V) este $5,10 \text{ kJ/mol}$. În cazul procesului de adsorbție a Se(IV), energia de activare este $1,88 \text{ kJ/mol}$. În ambele cazuri de adsorbție $E_a < 40 \text{ kJ/mol}$, ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție este de natură fizică.
 - din datele de echilibru obținute se observă faptul că modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție, pentru ambele cazuri, este modelul Sips,
 - capacitatea maximă de adsorbție a As(V) pe materialului adsorbant a fost $q_{\text{exp}} = 688,7 \text{ } \mu\text{g/g}$, apropiată de valoarea obținută prin modelarea datelor cu modelul Sips, $q_{\text{calc}} = 689,9 \text{ } \mu\text{g/g}$. În cazul adsorbției Se(IV), $q_{\text{exp}} = 1.007,5 \text{ } \mu\text{g/g}$ apropiată de valoarea obținută prin modelarea datelor cu modelul Sips, $q_{\text{calc}} = 1.110,28 \text{ } \mu\text{g/g}$.
- ✓ Ulterior, au fost efectuate studii privind capacitatea de regenerare a materialului $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, stabilind numărul de cicluri de adsorbție-desorbție. Din datele obținute se observă faptul că, materialul adsorbant poate fi reutilizat cu o eficiență bună pentru 5 cicluri de adsorbție/desorbție pentru îndepărtarea As(V) și 6 cicluri de adsorbție/desorbție pentru îndepărtarea Se(IV).

În **Capitolul 7**, s-a investigat eliminarea arsenului și seleniului din apă utilizând tehnici de adsorbție în regim static utilizând ca **material adsorbant un deșeu, nămol rezultat din tratarea apei subterane în scop potabil, având o compoziție substanțială de fier**.

Se pot afirma următoarele:

- ✓ A fost stabilită compoziția nămolului, observându-se un conținut ridicat de fier (43,2%), astfel putând afirma că deșeul respectiv este un posibil material adsorbant pentru eliminarea arsenului și seleniului din soluții apoase.
- ✓ Materialul neconvențional a fost caracterizat fizico-chimic prin metode specifice (SEM, EDX, FT-IR, BET, pH_{pzc}), pentru a investiga stabilitatea chimică și mecanică, structura, porozitatea, suprafața specifică și performanțele de adsorbție.
- ✓ Caracterizarea prin microscopie electronică de scanning (SEM) cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX), prezintă vârfuri care corespund elementelor chimice care alcătuiesc compoziția materialului, și anume fier (Fe), mangan (Mn) și calciu (Ca), în proporții semnificative.
- ✓ Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), a prezentat următoarele: s-au observat două vibrații asociate cu gruparea $-\text{OH}$ la numerele de undă 3.387 cm^{-1} și 1.634 cm^{-1} . În plus, apariția unui pic specific la numărul de undă 478 cm^{-1} a fost corelat cu vibrațiile de întindere corespunzătoare legăturii Fe-O, indicând prezența oxizilor și hidroxizilor de fier.

- ✓ S-au determinat parametri structurali și pH_{pzc} , astfel că prin metoda BET s-a determinat suprafața specifică ca fiind $117 \text{ m}^2/\text{g}$, distribuția porilor determinată prin metoda BJH este $3,974 \text{ nm}$ și volumul porilor fiind de $1,99 \times 10^{-1} \text{ cc/g}$ pentru pori mai mici decât $145,9 \text{ nm}$. pH_{pzc} -ul este 7,65.
- ✓ S-au stabilit parametri specifici procesului de adsorbție în regim static și anume: raportul S:L, pH-ul, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a ionilor de arsen, respectiv seleniu;
- ✓ Analizând rezultatele, condițiile de adsorbție sunt:
 - raport solid:lichid: 0,1 g:25 mL pentru ambele cazuri;
 - pH: 6–10;
 - timp de contact: 90 de minute;
 - temperatura: 298 K;
 - la concentrație de 350 mg As(V)/L, materialul atinge capacitatea maximă de adsorbție, $q_{\max} \sim 70 \text{ mg/g}$, iar în cazul seleniului, pentru o concentrație de 600 mg Se(IV)/L, materialul atinge capacitatea maximă de adsorbție, $q_{\max} \sim 100 \text{ mg/g}$;
- ✓ Mecanismul procesului de îndepărtare a ionilor de arsen și seleniu prin adsorbție în regim static a fost stabilit prin efectuarea de studii cinetice, termodinamice și de echilibru. Astfel:
 - datele experimentale sunt modelate foarte bine conform modelului cinetic pseudo-ordin-doi, atât pentru adsorbția As(V), cât și pentru adsorbția Se(IV).
 - din datele termodinamice obținute se observă faptul că în cazul ambelor procese de adsorbție, ΔH^0 are o valoare pozitivă, astfel că procesul de adsorbție este endoterm. ΔG^0 are valori negative pentru ambele procese de adsorbție și crește în valoare absolută odată cu creșterea temperaturii, ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție este spontan și influențat de temperatură. Valoare pozitivă a ΔS^0 indică favorabilitatea procesului de adsorbție, care operează la interfața materialului - soluție cu As(V), respectiv cu Se(IV).
 - energia de activare pentru procesul de adsorbție a As(V) este $8,15 \text{ kJ/mol}$. În cazul procesului de adsorbție a Se(IV), energia de activare este $6,48 \text{ kJ/mol}$. În ambele cazuri de adsorbție, $E_a < 40 \text{ kJ/mol}$, ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție este de natură fizică.
 - din datele de echilibru obținute se observă faptul că modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție, pentru ambele cazuri, este modelul Sips,
 - capacitatea maximă de adsorbție a As(V) pe materialului adsorbant a fost $q_{\exp} = 70,2 \text{ mg/g}$ apropiată de valoarea obținută prin modelarea datelor cu modelul Sips, $q_{\text{calc}} = 69,8 \text{ mg/g}$. În cazul adsorbției Se(IV), $q_{\exp} = 100,2 \text{ mg/g}$ apropiată de valoarea obținută prin modelarea datelor cu modelul Sips, $q_{\text{calc}} = 99,82 \text{ mg/g}$.
- ✓ Ulterior, au fost efectuate studii privind capacitatea de regenerare a materialului, stabilind numărul de cicluri de adsorbție-desorbție. Din datele obținute se observă faptul că, materialul adsorbant poate fi reutilizat cu o eficiență bună pentru 5 cicluri de adsorbție/desorbție pentru îndepărtarea As(V) și 5 cicluri de adsorbție/desorbție pentru îndepărtarea Se(IV).

Deșeurile rezultate în urma eliminării arsenului sau seleniului din ape a fost valorificate prin imobilizare în matrice vitroase în vederea obținerii de glazuri cristalizate decorative. Materialul neconvențional utilizat a fost un nămol/deșeu cu un conținut mare de fier, provenit de la tratarea în scop potabil a apelor subterane.
- ✓ Ulterior, s-a constatat că nămolul epuizat, rezultat în urma procesului de adsorbție, conține o cantitate de $\sim 350 \text{ mg/L}$ As(V), respectiv 600 mg/L Se(IV). Acesta a fost valorificat prin imobilizare în materiale vitroase în vederea obținerii de glazuri decorative. Pentru a obține masa vitroasă s-au realizat 5 amestecuri nămol epuizat: sticlă.

- ✓ Pentru a studia stabilitatea As(V), respectiv Se(IV) în masa vitroasă obținută s-au efectuat teste de levigare la pH-uri diferite (5,5; 7 și 8,5), pH-ul fiind reglat cu acid acetic sau cu soluție amoniacală. În soluțiile rezultate în urma levigărilor nu s-a observat nicio specie periculoasă, deci se poate concluziona faptul că adsorbantul epuizat cu conținut de arsen și seleniu a fost imobilizat cu succes în matricea vitroasă. Frita obținută a fost procesată mai departe în scopul obținerii glazurilor decorative.

Procesul de inertizare a deșeurilor periculoase prin vitrificare (încapsularea în matrici vitroase) este recunoscut ca fiind una dintre cele mai sigure și eficiente metode de gestionare finală a reziduurilor industriale.

Vitrificarea asigură imobilizarea chimică a contaminanților toxici (precum metale grele sau metaloizi precum arsenul sau seleniul) prin integrarea lor în rețeaua amorfă a sticlei. Matricea vitroasă oferă o stabilitate chimică superioară oricărui alt material solidificat, minimizând rata de eliberare a poluanților în mediu pe termen lung. Produsul final sticlos este dens, non-poros și rezistent mecanic, fiind optim pentru depozitarea finală.

Deși scopul principal este inertizarea, masa vitroasă obținută poate fi, în anumite cazuri, valorificată ca materie primă secundară în industria materialelor de construcții sau ca agregate, susținând astfel obiectivele economiei circulare.

În concluzie, inertizarea în matrici vitroase reprezintă soluția tehnică de vârf pentru transformarea deșeurilor periculoase într-un material stabil, contribuind direct la protecția mediului și a sănătății umane.

Datele experimentale obținute pentru eliminarea arsenului și seleniului prin adsorbție pe diverse forme de materiale cu proprietăți adsorbante sunt prezentate în **Tabelul ..**

Tabelul 1. Datele experimentale obținute pentru eliminarea arsenului și seleniului prin adsorbție pe diverse forme de materiale cu proprietăți adsorbante

Material adsorbant	Concentratia inițială, mg/L		Capacitatea de adsorbție, mg/g	
	As(V)	Se(IV)	As(V)	Se(IV)
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	3	30	0,575	6,18
SiO ₂ /α-Al ₂ O ₃	5	7	0,574	1,053
SiO ₂ /ZrO ₂	6	8	0,688	1,007
Material neconvențional/ Nămol	350	600	70	100

Se poate afirma, pe baza datelor rezultate, faptul că materialul neconvențional prezintă cea mai bună capacitate de adsorbție pentru eliminarea arsenului și seleniului prin adsorbție din medii apoase. Totodată, soluția găsită pentru imobilizarea nămolului epuizat în matrici vitroase reprezintă o soluție viabilă ce se încadrează în direcția tehnologiilor cu ciclu închis.

-//-

Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea a 3 lucrări în reviste indexate în Web of Science (Materials (Q2)-Factor de impact 3,2; Gels(Q1)- Factor de impact 5,3 și Toxics(Q1)-Factor de impact 4,1). H-index este 3 și factorul cumulat (FIC) este 12,6.

Bibliografie selectivă

- [1] Senthil Rathi B., Senthil Kumar P. (2021) A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system. *Journal of Hazardous Materials* 418 (2021) 126299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126299>
- [2] Joaquim Rovira, Neus González, Martí Nadal, José L. Domingo, Marta Schuhmacher. (2024) Air concentrations of trace elements in a municipality under the influence of Tarragona petrochemical complex: Human health risks. *Environmental Research* Volume 243, 2024, 117859. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117859>
- [3] Yiwen Xiao, Qiong Ouyang, Xiaocui Wen, Hui Tong. (2025) Coupling mechanisms between microbial arsenic metabolism and carbon cycling in arsenic-contaminated groundwater. *Journal of Environmental Sciences*, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2025.10.032>
- [4] Shivam Kumar, Arun Kumar, Megha Sharma, Kanhaiya Kumar, Manishankar Kumar, Dhruv Kumar, Akhouri Bishwapriya, Maiko Sakamoto, Ashok Kumar Ghosh. (2026) Assessment of arsenic exposure through dietary sources and drinking water in Gallbladder cancer patients of Bihar. *Journal of Hazardous Materials Advances* Volume 21, 2026, 100947. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100947>
- [5] Thenuwara Arachchige Omila Kasun Meetiyagoda, Takeshi Fujino, Aaron Suh Tening, Lawrence Monah Ndam, Zhang Yi, Yosuke Sawada, Kenji Kamura. (2026) Enhanced arsenic removal from drinking water by electrocoagulation: Influence of anode material and ultrafine bubbles. *Desalination and Water Treatment* Volume 325, January 2026, 101602. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101602>
- [6] Raouf A, Njeudjang K, Youmbi JGT, Lu X, Yue J, Okoro EC, et al. Factors influencing groundwater development and mitigation strategies in Adamawa region, Cameroon: a critical review. *Sustain Water Resour Manag* 2025;11:5. <https://doi.org/10.1007/s40899-024-01187-z>
- [7] Pezeshki H, Hashemi M, Rajabi S. Removal of arsenic as a potentially toxic element from drinking water by filtration: a mini review of nanofiltration and reverse osmosis techniques. *Heliyon* 2023; 9:e14246. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14246>
- [8] Molly Chen, Daniel S. Grégoire, Pascale St-Germain, Carolina Berdugo-Clavijo, Laura A. Hug. (2025) Microbial diversity and capacity for arsenic biogeochemical cycling in aquifers associated with thermal mobilization. *Science of The Total Environment* Volume 977, 15 May 2025, 179357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179357>
- [9] Saleh, H.N., Panahande, M., Yousefi, M., Asghari, F.B., Oliveri Conti, G., Talaei, E., Mohammadi, A.A. (2019) Carcinogenic and non-carcinogenic risk assessment of heavy metals in groundwater wells in Neyshabur Plain, Iran. *Biol. Trace Elem. Res.* 190, 251–261.
- [9] Fabrizio DiCaprio, Pietro Altimari, Maria Luisa Astolfi, Francesca Pagnanelli. (2024) Optimization of two-phase synthesis of Fe-hydrochar for arsenic removal from drinking water: Effect of temperature and Fe concentration. *Journal of Environmental*

- Management Volume 351, 2024, 119834.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119834>
- [10] Ordonanța nr. 7/2023 privind calitatea apei destinate consumului uman
- [11] Hoda Pezeshki, Majid Hashemi, Saeed Rajabi, 2023. Removal of arsenic as a potentially toxic element from drinking water by filtration: A mini review of nanofiltration and reverse osmosis techniques. *Heliyon* 9 (2023) e14246.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14246>
- [12] Zamora-Ledezma, C., et al., Heavy metal water pollution: a fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods, *Environ. Technol. Innovat.* 22 (2021), 101504
- [13] Kardan Yamchi, H., Ehrampoush, M.H., Ebrahimi, A.A. Investigating the relationship between heavy metals in drinking water and cancer: a systematic review, *Iran. J. Canc. Care* 2 (3) (2022) 22–36
- [14] Ahmed, S.F., et al., Heavy metal toxicity, sources, and remediation techniques for contaminated water and soil, *Environ. Technol. Innovat.* 25 (2022), 102114
- [15] Behbudi, G., Shayesteh, K., Methods for removing heavy metals from water and wastewater: a review study, *J. Res. Environ. Heal.* 6 (2) (2020) 145–160
- [16] Izba Ali, Vaibhav Shrivastava. (2021) Recent advances in technologies for removal and recovery of selenium from (waste)water: A systematic review. *Journal of Environmental Management* 294 (2021) 112926. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112926>
- [17] Khaled Zoroufchi Benis, Kerry N. McPhedran, Jafar Soltan. (2021) Selenium removal from water using adsorbents: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 424 (2022) 127603. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127603>
- [18] Cappelletti, M., Funari, V., Gasparotto, G., Dinelli, E. Selenium in the environment, In book: *Environmental Technologies to Treat Selenium Pollution* (pp. 1-60), 2021. https://doi.org/10.2166/9781789061055_0003
- [19] Carlito Baltazar Tabelin, Toshifumi Igarashi, Mylah Villacorte-Tabelin, Ilhwan Park, Einstine M. Opiso, Mayumi Ito, Naoki Hiroyoshi. (2018) Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Science of The Total Environment* Volume 645, 2018, Pages 1522-1553.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.103>
- [20] Yuto Yoshida a,b , Hirofumi Sakanakura b , Masahiko Katoh. (2025) Release of potentially harmful elements from excavated rocks with surface alteration under dry–wet cycles. *Science of The Total Environment* Volume 997, 1 2025, 180153.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.180153>
- [21] Gang Chen, Feiyin Ge, Yao Wang, Pei Liu, Shuai He, Hao Shi, Zhongbiao Tan. (2023) Dissolved-selenium removal using magnetic nanoparticles: A state-of-the-art review. *Journal of Water Process Engineering* 53 (2023) 103831.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103831>

- [22] Hui Yang, Xuefeng Yang, Zengping Ning, Sae Yun Kwon, Mi-Ling Li, Filip M.G. Tack, Eilhann E. Kwon, Jörg Rinklebe, Runsheng Yin. The beneficial and hazardous effects of selenium on the health of the soil-plant-human system: An overview, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 422, 2022, 126876. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126876>
- [23] Wei, J., Shen, B., Ye, G., Wen, X., Song, Y., Wang, J., Meng, X. (2020) Selenium and arsenic removal from water using amine sorbent, competitive adsorption and regeneration. *Environ. Pollut.* 274, 115866. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115866>
- [24] Abukhadra, M.R., AlHammadi, A., El-Sherbeeney, A.M., Salam, M.A., El-Meligy, M.A., Awwad, E.M., Luqman, M. (2021) Enhancing the removal of organic and inorganic selenium ions using an exfoliated kaolinite/cellulose fibres nanocomposite. *Carbohydr. Polym.* 252, 117163. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117163>
- [25] **Mladin, G.**, Ciopec, M., Negrea, A., Duțeanu, N., Negrea, P., Ianăși, P., Ianăși, C. (2022) Silica- Iron Oxide Nanocomposite Enhanced with Porogen Agent Used for Arsenic Removal, *Materials*, 2022, 15, 5366, pp. 1-23. <https://doi.org/10.3390/ma15155366>
- [26] **Mladin, G.**, Ciopec, M., Negrea, A., Duțeanu, N., Negrea, P., Svera (m. Ianăși), P., Ianăși, C. (2023) Selenite Removal from Aqueous Solution Using Silica–Iron Oxide Nanocomposite Adsorbents, *Gels*, 2023, 9, 497. <https://doi.org/10.3390/gels9060497>
- [27] Loridant, S. Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts. *Catal. Today* 2021, 373, 98–111
- [28] Ercuta, A. Sensitive AC Hysteresigraph of Extended Driving Field Capability. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 2020, 69, 1643–1651
- [29] Zhang, S., Ning, S., Liu, H., Zhou, J., Wang, S., Zhang, W., Wang, X., Wei, Y. Highly-efficient separation and recovery of ruthenium from electroplating wastewater by a mesoporous silica-polymer based adsorbent. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020, 303, 110293
- [30] Vancea, C., **Mladin, G.**, Ciopec, M., Negrea, A., Duțeanu, N., Negrea, P., Moșoarca, G., Ianăși, C. Arsenic Removal Using Unconventional Material with Iron Content: Batch Adsorption and Column Study, *Toxics* 2023, 11, 849. <https://doi.org/10.3390/toxics11100849>