

CONTRIBUȚII LA PROIECTAREA UNOR MATERIALE NOI, UTILIZATE PENTRU RECUPERAREA IONILOR DE INDIU ȘI GALIU

Teză de doctorat – Rezumat
pentru obținerea titlului științific de doctor
la Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

ing. Loredana MACOVEI (căs. CIOCĂRLIE)

conducător științific
Prof.univ.dr.ing. ADINA-GEORGETA NEGREA

Octombrie 2025

CUPRINS

NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME

LISTA DE TABELE

LISTA DE FIGURI

INTRODUCERE

PARTEA I. STUDIU DE LITERATURĂ

CAPITOLUL 1. Considerații generale

1.1. Indiul

1.1.1. Introducere

1.1.2. Aplicații ale indiului

1.2. Galiul

1.2.1. Introducere

1.2.2. Aplicații

CAPITOLUL 2. Metode de recuperare a ionilor de galiu și indiu

2.1. Metode de recuperare a In(III)

2.2. Metode de recuperare a Ga(III)

2.3. Adsorbția In(III) și a Ga(III)

CAPITOLUL 3. Metode de sinteză și caracterizare a materialelor cu proprietăți adsorbante

3.1. Metode de sinteză a materialelor cu proprietăți adsorbante

3.1.1. Materiale compozite

3.1.2. Materiale modificate chimic prin funcționalizare

3.2. Metode de caracterizare a materialelor cu proprietăți adsorbante

3.2.1. Metode fizico-chimice utile pentru caracterizare structurală

3.2.1.1. Spectroscopia Raman

3.2.1.2. Spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR

3.2.1.3. Spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier cu reflectanță totală atenuată, ATR-FTIR

3.2.1.4. Magnetism, VSM

3.2.1.5. Spectroscopia UV-VIS

3.2.2. Metode fizico-chimice utilizate pentru caracterizarea suprafeței

3.2.2.1. Spectroscopia XPS

3.2.2.2. Spectroscopia prin difuzarea ionilor cu energie scăzută LEIS

3.4.2.3. Spectrometrie de masă cu ioni secundari cu timp de zbor, ToF-SIMS

3.2.3. Metode fizico-chimice utilizate pentru analiza elementală

3.2.3.1. Spectrometria de masa

3.2.3.2. Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX

3.2.3.3. Spectroscopie de fluorescență cu raze X, XRF

3.2.4. Metode fizico-chimice utilizate pentru determinarea proprietăților cristaline

3.2.4.1. Difracția de raze X, DRX

3.2.4.2. Difuzia de raze X la unghiuri mici, SAXS

3.2.5. Metode fizico-chimice utilizate pentru analiza morfologică

3.2.5.1. Microscopie electronică de scanning, SEM

3.2.5.2. Microscopie electronică de transmisie, TEM

3.2.5.3. Microscopie de forță atomică, AFM

3.2.5.4. Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller)

3.2.5.5. Difuzia dinamică a luminii, DLS

PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 4. Spinelul $MgFe_2O_4$ utilizat pentru recuperarea ionilor de indiu și galiu în regim static

4.1. Sinteza și caracterizarea spinelului $MgFe_2O_4$

4.1.1. Sinteza spinelului $MgFe_2O_4$

4.1.2. Caracterizarea prin metode fizico-chimice a spinelului $MgFe_2O_4$

4.1.2.1. Analiza termică diferențială, DTG

4.1.2.2. Difracția de raze X, XRD

4.1.2.3. Analiza prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier

4.1.2.4. Analiza prin microscopie cu forță atomică (AFM)

4.1.2.5. Măsurători magnetice (VSM)

4.1.3.6. Determinarea punctului de sarcină zero (pHpzc)

4.1.3. Concluzii

4.2. Recuperarea ionilor de indiu și galiu prin adsorbție în regim static, utilizând spinelul $MgFe_2O_4$

4.2.1. Recuperarea prin adsorbție a ionilor de indiu din soluții apoase

4.2.1.1. Parametri specifici procesului de adsorbție în regim static

4.2.1.2. Mecanismul procesului de recuperare a $In(III)$ prin adsorbție pe spinelul $MgFe_2O_4$

4.2.1.3. Concluzii

4.2.2. Recuperarea prin adsorbție a ionilor de galiu din soluții apoase

4.2.2.1. Parametri specifici procesului de adsorbție în regim static

4.2.2.2. Mecanismul procesului de recuperare a $Ga(III)$ prin adsorbție pe spinelul $MgFe_2O_4$

4.2.2.3. Concluzii

4.3. Studii privind capacitatea de regenerare a spinelului $MgFe_2O_4$.

Stabilirea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție

CAPITOLUL 5. Materiale obținute prin funcționalizare prin impregnare cu aminoacidul L- valină a rășinilor de tip Amberlite XAD în vederea recuperării ionilor de indiu și galiu în regim static

5.1. Sinteza și caracterizarea materialelor obținute prin funcționalizare prin impregnare

- 5.1.1. Testarea materialelor obținute prin funcționalizare prin impregnare în vederea recuperării ionilor de indiu și galiu prin adsorbție din soluții apoase
- 5.1.2. Caracterizarea prin metode fizico-chimice a materialului XAD7-Val
 - 5.1.2.1. Microscopie electronică de scanning, SEM
 - 5.1.2.2. Spectroscopie de dispersie de energie cu raze X, EDX
 - 5.1.2.3. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, FT-IR
 - 5.1.2.4. Punctul zero de sarcină, (pH_{PZC})
- 5.1.3. Concluzii
- 5.2. Aplicații ale rășinii de tip Amberlite XAD 7 funcționalizată cu L-valină pentru recuperarea prin adsorbție a indiului și galiului din soluții apoase
 - 5.2.1. Recuperarea prin adsorbție a ionilor de indiu din soluții apoase
 - 5.2.1.1. Parametri specifici procesului de adsorbție în regim static
 - 5.2.1.2. Mecanismul procesului de recuperare a In(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-Val
 - 5.2.1.3. Concluzii
 - 5.2.2. Recuperarea prin adsorbție a ionilor de galiu din soluții apoase
 - 5.2.2.1. Parametri specifici procesului de adsorbție în regim static
 - 5.2.2.2. Mecanismul procesului de recuperare a Ga(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-Val
 - 5.2.2.3. Concluzii
- 5.3. Studii privind capacitatea de regenerare a materialului XAD7-Val.
Stabilirea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție

CAPITOLUL 6. Optimizarea procesului de adsorbție a indiului și galiului prin design factorial

- 6.1. Optimizarea proceselor de adsorbție
- 6.2. Optimizarea procesului de adsorbție a indiului pe materialul MgFe₂O₄ prin design factorial
- 6.3. Optimizarea procesului de adsorbție a galiului pe materialul MgFe₂O₄ prin design factorial
- 6.4. Concluzii

CAPITOLUL 7. Concluzii finale. Contribuții originale

BIBLIOGRAFIE

REZUMAT EXTINS AL TEZEI DE DOCTORAT

Cercetările în știința materialelor se concentrează pe dezvoltarea de noi procese de sinteză și de obținere a materialelor, punându-se accent deosebit pe metodele care limitează poluarea, sunt ușor de utilizat; și care în același timp oferă performanțe excelente la costuri de producție reduse.

Dezvoltarea continuă a aplicațiilor care implică tehnologii avansate în domenii precum comunicațiile, producția de energie regenerabilă, cât și în tehnologia ecranelor depinde în mare măsură de elemente critice din punct de vedere tehnologic, cum ar fi **indiul și galiul**.

Aceste elemente joacă roluri esențiale în funcționalitatea dispozitivelor precum display-urile cu cristale lichide (LCD-uri), diodele emițătoare de lumină (LED-uri), celulele fotovoltaice și fibrele optice. Indiul, de exemplu, este utilizat predominant în filmele subțiri de oxid de indiu-staniu (ITO) din display-urile cu ecran plat, care se găsesc în smartphone-uri, tablete și televizoare, reprezentând până la 80% din consumul global de indiu. Galiul, la rândul său, este vital pentru industria modernă a electronicelor, fiind utilizat în componente de arseniură de galiu (GaAs) și nitrură de galiu (GaN) pentru circuite integrate și LED-uri

Asigurarea unei aprovizionări sustenabile cu indiu și galiu reprezintă o preocupare stringentă, având în vedere valoarea lor economică ridicată, cât și riscurile de aprovizionare, în special în Uniunea Europeană, unde sunt clasificate ca materii prime critice.

În acest context, este necesară identificarea și utilizarea unor surse secundare de materii prime, ca de exemplu deșeurile rezultate din diferite industrii, ceea ce face ca dezvoltarea unui proces eficient de recuperare a acestor elemente să fie extrem de importantă. Metodele convenționale de recuperare ale indiului și galiului din resurse secundare (cum ar fi apele uzate industriale) includ precipitarea, extracția cu solvent, schimbul de ioni, membrane de nanofiltrare, reducere chimică și tehnici electrochimice. Toate acestea sunt metode de recuperare bine cunoscute, dar generează potențiale probleme de mediu: cauzate de utilizarea unor cantități mari de substanțe chimice și solvenți organici, selectivitate redusă sau costuri ridicate. Se așteaptă ca, adsorbția, să fie cea mai potrivită metodă pentru recuperarea indiului și galiului datorită conceptului său simplu, siguranței ridicate și procesului ecologic.

Tematica acestei teze de doctorat a fost **proiectarea și obținerea de materiale noi** cu proprietăți adsorbante selective, capabile să permită recuperarea **indiul (In)** și **galiul (Ga)** din soluții apoase.

Teza de doctorat este structurată în 2 părți și 7 capitole, include 50 de tabele și 91 de figuri, însoțite de 159 referințe bibliografice, care se întind de-a lungul a 160 pagini.

În prima parte a tezei de doctorat - STUDIU DE LITERATURĂ este prezentat stadiul actual al cunoașterii în domeniul materialelor utilizate pentru recuperarea ionilor de indiu și galiu.

Recuperarea ionilor de indiu și galiu din soluții apoase, prin procese de adsorbție, reprezintă un domeniu de cercetare crucial. Aceste metale sunt esențiale pentru tehnologii moderne precum LED-urile și ecranele LCD, dar sunt considerate critice și dispersate, adică sunt greu de obținut din surse primare. Prin urmare, dezvoltarea de noi materiale adsorbante eficiente, selective și sustenabile este vitală pentru a valorifica sursele secundare, precum deșeurile electronice, și pentru a promova o economie circulară.

Adsorbția este una din cele mai potrivite metode pentru recuperarea indiului și galilului din soluții apoase, datorită conceptului său simplu, eficienței ridicate și datorită faptului că este un proces ecologic. Materialul adsorbant prezintă o mare importanță deoarece atât eficacitatea cât și costurile totale depind de natura și caracteristicile acestuia.

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

Obiectivul general al tezei de doctorat a fost obținerea unor materiale prin sinteza chimică a spinelului de forma $MgFe_2O_4$ prin metoda co-precipitării și a unor materiale obținute prin funcționalizare prin impregnare a rășinilor de forma Amberlite XAD cu grupări active pornind de la aminoacizi, prietenoși cu mediul, în vederea recuperării prin adsorbție a ionilor de indiu și galiu.

Obiectivele specifice ale tezei au fost:

- (i) sinteza spinelului de forma $MgFe_2O_4$ prin metoda co-precipitării și a materialelor obținute prin funcționalizarea prin impregnare a rășinilor de forma Amberlite XAD cu grupări active;
- (ii) caracterizarea prin metode de investigație fizico-chimică și testarea materialelor obținute, în vederea recuperării prin adsorbție a ionilor de indiu și galiu;
- (iii) stabilirea parametrilor specifici de adsorbție în regim static;
- (iv) stabilirea mecanismelor proceselor de recuperare prin adsorbție a ionilor de indiu și galiu;
- (v) studii de adsorbție – desorbție, stabilindu-se numărul de cicluri de adsorbție-desorbție;
- (vi) optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție în regim static a ionilor de indiu și galiu prin design factorial.

Activitățile efectuate pentru atingerea obiectivelor tezei de doctorat au fost:

- ✚ stabilirea metodei optime de sinteză a materialelor;
- ✚ sinteza spinelului de forma $MgFe_2O_4$ prin metoda co-precipitării;
- ✚ sinteza materialelor funcționalizate prin impregnare cu grupări active pornind de la aminoacizi;
- ✚ caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute pentru evidențierea proprietăților lor de adsorbție, utilizând diverse metode de investigație, precum: analiza termică diferențială, DTG, difracția de raze X, XRD, spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR, microscopia atomică de forță, AFM, microscopia electronică de scanning, SEM și spectroscopia cu dispersie energie cu raze, EDX, determinându-se totodată și potențialul de sarcină nulă, pH_{pZc} ;
- ✚ selectarea materialelor funcționalizate prin impregnare cu grupări active care se evidențiază prin proprietăți adsorbante bune pentru recuperarea ionilor de indiu și galiu;
- ✚ stabilirea parametrilor specifici procesului de adsorbție în vederea recuperării prin adsorbție, în regim static, a ionilor de indiu și galiu și anume: raportul S:L, pH, timp de contact, temperatură, concentrația inițială a ionilor metalici;
- ✚ stabilirea mecanismelor proceselor de recuperare prin adsorbție a ionilor de de indiu și galiu prin studii cinetice, termodinamice și de echilibru, în cazul adsorbției în regim static;
- ✚ stabilirea eficienței materialelor prin studii de adsorbție-desorbție, stabilindu-se și numărul de cicluri;
- ✚ optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție în regim static a ionilor de indiu și galiu, prin experimente de design factorial în vederea selectării unor soluții fiabile și eficiente.

Un prim obiectiv acestui studiu a fost de a sintetiza și caracteriza ferita de magneziu cu structură spinel, aparținând clasei de materiale magnetice oxidice în vederea recuperării indiumului și galiului prin adsorbție din medii apoase (**Capitolul 4**).

Spinelul $MgFe_2O_4$ a fost sintetizat prin metoda co-precipitării, utilizând carbonat de magneziu ca sursă de magneziu. Metoda co-precipitării este o abordare chimică umedă, populară, pentru sinteza particulelor de ferită de magneziu, datorită simplității și costurilor sale relativ scăzute.

Pe măsură ce pH-ul crește, ionii metalici formează hidroxizi insolubili, care precipită din soluție sub formă de particule coloidale. Suspensia obținută este lăsată să "îmbătrânească", permițând particulelor să crească și să se stabilizeze, reducând agregarea și îmbunătățind cristalinitatea. Precipitatul spălat, uscat este tratat termic pentru eliminarea componentelor organice și cristalizarea hidroxizilor în faza dorită de spinel de ferită de magneziu ($MgFe_2O_4$). Structura, morfologia, compoziția și proprietățile adsorbante sunt puse în evidență prin metode fizico-chimice. Astfel:

- Din punct de vedere termic, prin analiză termogravimetrică, s-a stabilit faptul că până la 260°C se formează spinelul.
- Prin difracție de raze X, DRX, s-au identificat fazele prezente și s-au determinat parametri rețelei cristaline, calculându-se mărimea medie a cristalitelor, utilizând formula Scherrer.
- Prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR, s-a confirmat formarea legăturilor metal-oxigen caracteristice feritelor spinel.
- Prin microscopie de forță atomică, AFM, s-a putut vizualiza și caracteriza suprafața materialului, la dimensiuni nanometrice sau chiar atomice. Rezultatele obținute arată prezența rugozității, ca urmare a modificării morfologiei.
- Totodată s-a determinat magnificația materialul preparat, prezentând un comportament superparamagnetic.
- S-a obținut un pH_{pzc} (punct de sarcină nulă) de 9,2 pentru spinelul de ferită de magneziu ($MgFe_2O_4$), fiind o informație cheie în înțelegerea comportamentului său la suprafață, în special în soluții apoase.

Tot în Capitolul 4 este prezentată recuperarea ionilor de indiu și galiu prin adsorbție în regim static, utilizând spinelul $MgFe_2O_4$. Recuperarea indiului (In) și a galiului (Ga) prin adsorbție este un proces eficient și ecologic, esențial pentru valorificarea acestor metale rare, folosite în industria high-tech. Recuperarea prin adsorbție prezintă avantaje majore comparativ cu metodele tradiționale, cum ar fi: cost redus, eficiență ridicată, recuperare selective și sustenabilitate.

Parametri specifici procesului de adsorbție în regim static sunt esențiali. Aceștia sunt: raportul S:L, pH-ul soluției cu ionii de indiu, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială de ioni de indiu.

În cazul recuperării In(III) prin adsorbție pe spinelul $MgFe_2O_4$, parametri specifici sunt:

- raportul S:L optim este 0,1 g : 25 mL;
- pH-ul optim intervalul este $pH > 2$;
- timpul de contact este de 90 minute și temperatura 298 K;
- concentrația maximă este de 200 mg In(III)/L, când se obține o capacitate de adsorbție 46,4 mg/g.

Pentru a studia mecanismul procesului de adsorbție s-au efectuat studii cinetice, de echilibru și termodinamice. Astfel:

- Datele experimentale obținute au fost modelate utilizând trei modele cinetice diferite: Lagergren, Ho și McKay și Weber-Morris. Modelul cinetic de pseudo-ordin-doi, este cel care modelează datele experimentale cel mai bine, deoarece, coeficientul de regresie este mai apropiat de 1, $R^2 \sim 1$. Mai mult, valoarea lui $q_{e,calc}$ calculată pe baza modelului pseudo-ordin-doi este apropiată de cea experimentală ($q_{e,exp}$).
- Determinantă de viteză este etapa 1, conform modelului Weber și Morris.

- Valoarea energiei de activare ($E_a=7,46$ kJ/mol), ceea ce ne arată că procesul de adsorbție studiat este unul fizic.
- Capacitate maximă de adsorbție obținută experimental, $q_{e,exp} \sim 46,4$ mg In (III)/g. Modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție este modelul Sips, deoarece coeficientul de regresie, R^2 , este cel mai apropiat de 1 ($R^2 = 0,9877$), iar capacitatea de adsorbție calculată este $\sim 47,5$ mg In(III)/g, fiind apropiată de cea experimentală.
- Din studiile termodinamice s-a constatat faptul că ΔH^0 are o valoare pozitivă, ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție a In(III) este endoterm. De asemenea, s-a constatat faptul că ΔG^0 are valori negative, crescând în valoare absolută odată cu creșterea temperaturii, indicând faptul că procesul de adsorbție este spontan și influențat de temperatură. Valoarea lui ΔS^0 este pozitivă, ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție decurge la interfața materialului $MgFe_2O_4$ /soluție cu In(III).

Spinelul $MgFe_2O_4$, utilizat ca material cu proprietăți adsorbante, poate fi utilizat cu rezultate bune pentru recuperarea ionilor de indiu din soluții apoase, prin adsorbție.

În cazul recuperării Ga(III) prin adsorbție pe spinelul $MgFe_2O_4$, parametri specifici sunt:

- raportul optim S:L = 0,1 g:25 mL;
- timpul optim de contact este de 90 min;
- temperatura 298 K;
- concentrația inițială este de 120 mg Ga(III)/L.

Prin efectuarea experimentelor în aceste condiții, s-a obținut o capacitate maximă de adsorbție de $\sim 24,7$ mg Ga(III)/g.

Studiile privind mecanismul procesului de adsorbție au arătat faptul că:

- Modelul cinetic de pseudo-ordin-doi, este cel care modelează datele experimentale cel mai bine, deoarece, coeficientul de regresie are o valoare mai apropiată de 1, $R^2 \sim 1$. Mai mult, valoarea lui $q_{e,calc}$ calculată pe baza modelului pseudo-ordin-doi este apropiată de cea experimentală ($q_{e,exp}$).
- Determinantă de viteză este etapa 1, conform modelului Weber și Morris.
- Valoarea energiei de activare este $E_a=4,2$ kJ/mol, conform căreia procesul de adsorbție studiat este unul fizic.
- Capacitate maximă de adsorbție obținută experimental, $q_{e,exp} \sim 24,7$ mg Ga (III)/g. Modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție este modelul Sips, deoarece coeficientul de regresie, R^2 , este cel mai apropiat de 1 ($R^2 = 0,9877$), iar capacitatea de adsorbție calculată este $\sim 24,8$ mg Ga(III)/g, fiind apropiată de cea experimentală.
- Din studiile termodinamice s-a constatat faptul că entalpia liberă, ΔH^0 , are o valoare pozitivă, ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție a Ga(III) este endoterm. De asemenea, s-a constatat faptul că energia liberă, ΔG^0 , are valori negative, crescând în valoare absolută odată cu creșterea temperaturii, indicând faptul că procesul de adsorbție este spontan și influențat de temperatură. Valoarea lui ΔS^0 este pozitivă,

ceea ce indică faptul că procesul de adsorbție decurge la interfața materialului $MgFe_2O_4$ /soluție cu $Ga(III)$.

Studiile de adsorbție-desorbție sunt esențiale în caracterizarea completă a unui material adsorbant și a performanței sale în procesele de separare sau purificare. Ele oferă informații cruciale nu doar despre cât de bine poate reține un material un anumit compus (adsorbție), ci și despre cât de ușor și eficient poate fi compusul eliberat ulterior (desorbție). Această capacitate de eliberare (regenerare) este vitală pentru reutilizarea adsorbentului și pentru recuperarea adsorbatului.

S-a observat faptul că după adsorbția indului, materialul adsorbant de tip spinel a fost reutilizat de 11 ori, iar după adsorbția galiului, materialul a fost reutilizat de 7 ori.

Al doilea obiectiv a fost obținerea unui grup de materiale prin funcționalizare prin impregnare cu "grupări active" a unui material suport preexistent, poros (**Capitolul 5**). Metoda impregnării este preferată pentru că permite distribuția controlată a grupărilor active pe o suprafață mare, fără a modifica fundamental integritatea structurală a suportului. Suportul avut în vedere a fost rășină polimerică sintetică de forma Amberlite XAD, iar extractanții au fost din grupul aminoacizilor.

Metoda de funcționalizare utilizată este metoda de impregnare a rășini cu solvent (SIR-Solvent Impregnated Resin), fiind concepută pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbante ale suportului inert, adică rășina Amberlite XAD7 și Amberlite XAD4. Aminoacidul L-Valină, selectat ca extractant, se remarcă prin caracterul său prietenos cu mediul, rentabilitatea și prezența grupărilor funcționale active ($-NH_2$ și $-COOH$) în structura sa moleculară, ceea ce sporește capacitățile de adsorbție ale materialului.

Pentru a evidenția prezența aminoacidului L-valină pe suprafața rășinii Amberlite XAD7, materialul sintetizat a fost caracterizat prin microscopie electronică cu scanning (SEM) și prin analiză elementală prin spectroscopie de dispersie de energie cu raze X (EDX). De asemenea, grupările funcționale specifice suportului, dar în special extractantului/aminoacidului, au fost evidențiate prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier. Punctul de sarcină zero, pH_{pZc} -ul, a fost determinat, utilizând metoda de aducere a sistemului studiat la echilibru. Astfel:

- Din micrografiile SEM s-a observat prezența unor puncte pe suprafața sferelor, indicând prezența aminoacidului L-valină;
- Din spectrele EDX s-a observat prezența unui vârf specific azotului, confirmând funcționalizarea cu succes a suprafeței suportului XAD7, coroborată de absența acestui vârf în spectrul EDX al rășinii XAD7 nemodificate;
- Specific suportului polimeric de tip Amberlite XAD7, spectrul FT-IR relevă legături vibraționale distincte specifice rășinii polimerice și aminoacidului L-Valină.
- Punctul de sarcină zero (pH_{pZc}) pentru materialul studiat este de aproximativ 6,4, indicând pH-ul la care sarcina electrică de pe suprafața materialului este neutră.

Un posibil mecanism de obținere a materialului XAD7-Val are la bază următoarele teorii:

- (i) Materialul adsorbant XAD7-Val s-a obținut prin funcționalizarea prin impregnare a unui suport polimeric de tip Amberlite XAD7, care este o rășină macroporoasă acrilică alifatică, non-ionică, cu o suprafață specifică mare (în jur de 450-750 m²/g) și o porozitate ridicată. Datorită naturii sale alifatice, poate adsorbi compuși nepolari din soluții apoase, dar și compuși polari din solvenți nepolari;
- (ii) Extractantul a fost aminoacidul L-valină a cărei grupări funcționale specifice sunt: grupări amino (-NH₂), care sunt grupări bazice care pot fi protonate în soluții acide. Ele pot participa la interacțiuni electrostatice (atracție ionică) și la formarea de legături de hidrogen. Grupările carboxilice (-COOH) sunt grupări acide care se pot deprotona în soluții bazice, formând -COO⁻. Ele pot de asemenea participa la interacțiuni electrostatice și legături de hidrogen.

Metoda de impregnare cu L-valină (Solvent-Impregnated Resin - SIR) asigură prezența acestor grupări active pe suprafața și în porii rășinii.

Tot în **Capitolul 5** s-a urmărit eficiența cu care poate fi recuperat In(III) și Ga(III) din soluții apoase, prin adsorbție pe materialul obținut prin modificarea prin impregnare a rășinii de tip Amberlite XAD7 cu aminoacidul L-valină.

În cazul recuperării In(III) prin adsorbție s-au constatat următoarele:

- Cel mai important parametru, a cărei influență a fost stabilită în primul rând, a fost pH-ul. Astfel s-a constatat că studiile de adsorbție pot fi efectuate la pH>3.
- Întrucât raportul S:L este un alt parametru important în procesele de adsorbție, din datele obținute s-a stabilit că odată cu creșterea cantității de material solid crește capacitatea de adsorbție a materialului, dar nu semnificativ. Astfel că, studiile s-au efectuat la raportul S:L=0,1g XAD7-Val:25 mL soluție In(III).
- S-a constatat faptul că odată cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție a materialului, stabilindu-se că după 90 minute, se atinge echilibrul. Totodată s-a observat că simultan cu creșterea temperaturii, în intervalul 298-328 K, crește capacitatea de adsorbție, dar nesemnificativ.
- Concentrația maximă de 140 mg In(III)/L duce la obținerea unei capacități maxime de adsorbție și anume 25,14 mg/g.

Studiile cinetice, termodinamice și de echilibru au fost efectuate pentru a stabili mecanismul de adsorbție a In(III) pe materialul XAD7-Val. Astfel:

- S-a constatat faptul că procesele de adsorbție respectă cu acuratețe modelul cinetic de pseudo-ordin doi, ca urmare a valorii apropiate de 1, a coeficientului de regresie, R².
- Pe baza energiei de activare obținute, se poate afirma că procesele de adsorbție sunt procese fizice.
- Pe baza studierii celor trei izoterme de adsorbție, Langmuir, Freundlich și Sips, s-a constatat că majoritatea materialelor studiate respectă cu acuratețe modelul izotermei

Sips, confirmarea fiind coeficientul de regresie, $R^2 \sim 1$, cât și valoarea capacității maxime de adsorbție stabilită prin calcul (q_e calc), care este apropiată ca valoarea stabilită experimental (q_e exp).

În cazul recuperării Ga(III) prin adsorbție, s-au determinat parametri specifici procesului stabilindu-se următoarele:

- raportul S:L optim este 0,1 g : 25 mL;
- pH-ul optim este la valori $pH > 2$;
- timpul de contact este de 90 minute și temperatura 298 K;
- concentrație maximă de 100 mg Ga(III)/L permite să se obțină capacitatea maximă de adsorbție a materialului XAD7-Val, $q_{max} = 19,6$ mg/g.

În aceste condiții mecanismul procesul de adsorbție a ionilor de Ga(III) pe materialul XAD7-Val s-a dovedit a fi spontan și endoterm, procesul fiind de natură fizică.

Studiile de adsorbție-desorbție sunt importante în caracterizarea completă a unui material adsorbant și a performanței sale în procesele de separare sau purificare. Ele oferă informații despre cât de bine poate reține un material un anumit compus (adsorbție) și despre cât de ușor și eficient poate fi compusul eliberat ulterior (desorbție).

S-a observat în cadrul studiilor experimentale faptul că după adsorbția indiului, materialul adsorbant XAD7-Val a fost reutilizat de 6 ori, iar după adsorbția galiului, materialul a fost reutilizat de 5 ori.

În **Capitolul 6**, pornind de la datele experimentale și cu scopul de a facilita scalarea procesului la nivel industrial, în teza de doctorat, se propune optimizarea procesului de adsorbție prin *designul factorial*, care este o metodă statistică extrem de eficientă pentru a realiza acest lucru, permițând investigarea simultană a influenței mai multor variabile (factori) și a interacțiunilor dintre ele, cu un număr minim de experimente.

Designul factorial se aplică, urmând o serie de pași precum:

- identificarea factorilor și a nivelurilor* (raport S:L; pH-ul soluției; concentrația inițială a ionului metalic; timpul de contact și temperatura);
- alegerea tipului de design factorial* (Design Factorial Complet (Full Factorial Design); Design Factorial Fraționat (Fractional Factorial Design) sau Design cu Răspuns de Suprafață (Response Surface Methodology - RSM);
- realizarea experimentelor* (s-au executat experimente conform matricei generate de designul ales, fiecare experiment fiind o combinație specifică de niveluri pentru toți factorii);
- analiza datelor* (datele au fost analizate statistic, de obicei utilizând software specializat (ex: Minitab, Design-Expert, R, Python cu biblioteci precum statsmodels sau scipy)
- interpretarea rezultatelor și optimizarea* (pe baza analizei se va: identifica factorii cei mai influenți; înțelege interacțiunile dintre factori (ex: pH-ul optim depinde de raportul S:L); determina condițiile optime pentru recuperarea maximă a ionului metalic și predicția performanței procesului în condiții variate).

Datele experimentale și cele optimizate sunt în concordanță, ceea ce sugerează că optimizarea procesului de recuperare a indiumului(III) prin adsorbție pe spinelul $MgFe_2O_4$ este o strategie viabilă și credibilă.

Analiza datelor experimentale, folosind Metodologia Suprafeței de Răspuns (RSM) și Designul Suprafeței de Răspuns (RSD), a demonstrat că procesul de adsorbție a In(III) depinde în mare măsură de timpul de contact și concentrația inițială. În contrast, temperatura și pH-ul au avut o influență mult mai redusă asupra acestui proces.

Prin optimizarea răspunsului procesului de adsorbție se observă faptul că la valori ale timpului de contact de ~106 min și la o concentrație inițială a In(III) de ~264 mg/L, capacitatea de adsorbție este de ~ 48 mg/g cu o probabilitate de 80%.

În cazul procesului de recuperare prin adsorbție al Ga(III), prin optimizarea răspunsului procesului de adsorbție se observă faptul că la valori ale timpului de contact de ~106 min și la o concentrație inițială a Ga(III) de ~124 mg/L, capacitatea de adsorbție este de ~ 25,8 mg/g cu o probabilitate de 58%.

Aceste contribuții la proiectarea de noi materiale sunt cruciale pentru optimizarea proceselor de recuperare și implementare a unor protocoale eficiente de reciclare, contribuind astfel la o economie circulară și la utilizarea durabilă a resurselor pentru indium și galium.

-//-

Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin:

- publicarea a **3 lucrări științifice în reviste indexate în Web of Science, Clarivate**, 2 dintre lucrări încadrate Q2 și 1 lucrare încadrată Q1. Astfel:

1. Cosmin Vancea, **Loredana Ciocarlie**, Adina Negrea, Giannin Mosoarca, Mihaela Ciopec, Narcis Duteanu, Petru Negrea, Bogdan Pascu, Nicoleta Nemes, Evaluation of Functionalized Amberlite Type XAD7 Polymeric Resin with L-Valine Amino Acid Performance for Gallium Recovery, **Polymers**, 2024, 16, 837. <https://doi.org/10.3390/polym16060837> (Q1); FI=4,9

2. **Loredana Ciocărlie**, Adina Negrea, Mihaela Ciopec, Narcis Duțeanu, Petru Negrea, Paula Svera, Cătălin Ianăși, Adsorption performances and mechanisms of $MgFe_2O_4$ spinel toward gallium(III) from aqueous solution, 2024, **Materials**, 2024, 17, 5740. <https://doi.org/10.3390/ma17235740> (Q2); FI=3,2

3. **Loredana Ciocărlie**, Adina Negrea, Mihaela Ciopec, Narcis Duteanu, Petru Negrea, Paula Ianasi, Catalin Ianasi, Nicoleta Sorina Nemes, Indium Recovery by Adsorption on $MgFe_2O_4$ Adsorbents, **Materials**, 15, 7054, 2022, <https://doi.org/10.3390/ma15207054> (Q2); FI=3,2

- **4 lucrări comunicate** la manifestări științifice naționale;
- **4 lucrări de disertație**;
- **H-index = 3**;
- **Factorul cumulat, FIC=11,3**.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. U. Schwarz-Schampera, Indium, In: Critical Metals Handbook, Gus Gunn (Editor), 2014, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK.
2. O. Mejías, A. Parbhakar-Fox, L. Jackson, R. Valenta, B. Townley, Indium in ore deposits and mine waste environments: Geochemistry, mineralogy, and opportunities for recovery, *Journal of Geochemical Exploration*, 2023, 255, 107312.
3. A.A. Vučinić, S. Šimunić, L. Radetić, I. Presečki, Indium Recycling from Waste Liquid Crystal Displays: Is It Possible?, *Processes*, 2023, 11, 1662.
4. K. Zheng, M.F. Benedetti, E.D. van Hullebusch, Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life products (electronic waste) – A review, *Journal of Environmental Management* 2023, 347, 119043
5. R.P. de Oliveira, J. Benvenuti, D.C.R. Espinosa, A review of the current progress in recycling technologies for gallium and rare earth elements from light-emitting diodes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 145, 111090.
6. F.J. Alguacil, Recent Advances in Indium Recovery, *Metals*, 2024, 14, 1282, 1-11.
7. Lingyu Qu, Laishi Li, Yusheng Wu, Feng Liu, Yuzheng Wang, A Review of the Current State of Research on Gallium Recovery from Bayer Liquor, *JOM*, 2024, 76, 6084–6098.
8. Y. Wang, L. Zhu, Y. Song, Z. Lou, W. Shan, Y. Xiong, Novel chitosan-based ions imprinted bio-adsorbent for enhanced adsorption of gallium(III) in acidic solution, *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 320(A), 114413.
9. P. Raj, M. Patel, A.K. Karamalidis, Functionalization of cellulose adsorbents with catechol derivatives for the effective separation and recovery of gallium from acidic solutions, *Separation and Purification Technology*, 2023, 323, 124396.
10. P.R. Yaashikaa, P.S. Kumar, S. Karishma, Review on biopolymers and composites- Evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants, *Environmental Research*, 2022, 212, 113114.
11. M. Bukva, L.C. Soares, L.C. Maia, C.S. Dias Costa, L.V.A. Gurgel, A review on the design and application of bi-functionalized adsorbents to remove different pollutants from water, *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53, 103636.
12. C.R. Girish, Various Impregnation Methods Used for the Surface Modification of the Adsorbent: A Review, *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, 7 330-334.
13. K. Wieszczycka, K. Staszak, M.J. Wozniak-Budych, J. Litowczenko, B.M. Maciejewska, S. Jurga, Surface functionalization – The way for advanced applications of smart materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 436, 213846.
14. S.M. Abegunde, K.S. Idowu, O.M. Adejuwon, T. Adeyemi-Adejolu, A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents, *Resources, Environment and Sustainability*, 2020, 1, 100001.

15. A.M. Tamang, N. Singh, S.K. Chandraker, M.K. Ghosh, Solvent impregnated resin a potential alternative material for separation dyes, metal and phenolic compounds: A review, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2022, 5, 100232.
- 16. L. Ciocarlie, A. Negrea, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, P. Ianasi, C. Ianasi, N.S. Nemes, Indium Recovery by Adsorption on MgFe_2O_4 Adsorbents, *Materials*, 2022, 15, 7054.**
17. S.K. Lee, U.H. Lee, Adsorption and desorption property of iminodiacetate resin (Lewatit®TP207) for indium recovery, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 40, 23–25.
18. T.A. Saleh, *Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents*, Chapter 7 - Characterization and description of adsorbents and nanomaterials, *Interface Science and Technology*, 2022, 34, 199-232.
19. M. Li, C. Feng, M. Li, Q. Zeng, Q. Gan, Synthesis and application of a surface-grafted In (III) ion-imprinted polymer for selective separation and pre-concentration of indium (III) ion from aqueous solution, *Hydrometallurgy*, 2015, 154, 63–71.
20. F. Naaz, H.K. Dubey, C. Kumari, P. Lahiri, Structural and magnetic properties of MgFe_2O_4 nanopowder synthesized via co-precipitation route, *SN Applied Sciences*, 2020, 2, 808.
21. A. Bloesser, H. Kurz, J. Timm, F. Wittkamp, C. Simon, S. Hayama, B. Weber, U.-P. Apfel, R. Marschall, Tailoring the Size, Inversion Parameter, and Absorption of Phase-Pure Magnetic MgFe_2O_4 Nanoparticles for Photocatalytic Degradations, *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3, 11587–11599.
22. Z. Hammache, A. Soukeur, S. Omeiri, B. Bellal, M. Trari, Physical and photo-electrochemical properties of MgFe_2O_4 prepared by sol gel route: Application to the photodegradation of methylene blue, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30, 5375–5382.
- 23. L. Ciocărlie, A. Negrea, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, P. Svera, C. Ianăsi, Adsorption Performances and Mechanisms of MgFe_2O_4 Spinel Toward Gallium (III) from Aqueous Solution, *Materials*, 2024, 17, 5740.**
24. R. Nicola, O. Costisor, M. Ciopec, A. Negrea, R. Lazau, C. Ianasi, E.M. Piciorus, A. Len, L. Almásy, E.I. Szerb, et al., Silica-Coated Magnetic Nanocomposites for Pb^{2+} Removal from Aqueous Solution, *Applied Sciences*, 2020, 10, 2726.
- 25. C. Vancea, L. Ciocarlie, A. Negrea, G. Mosoarca, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, B. Pascu, N.S. Nemes, Evaluation of Functionalized Amberlite Type XAD7 Polymeric Resin with L-Valine Amino Acid Performance for Gallium Recovery, *Polymers*, 2024, 16, 837.**