



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul de Chimie Analitică și Ingineria Mediului

Nr. Decizie Senat 364/28.03.2019

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

APLICAȚII ALE UNOR NANOSTRUCTURI DE CARBON CA SORBENȚI
PENTRU UNII CONTAMINANȚI ANORGANICI

APPLICATIONS OF SOME CARBON NANOSTRUCTURES AS SORBENTS
FOR INORGANIC CONTAMINANTS

Autor: chim. **Luiza Ciupercă (Capră)**

Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. **Alina Catrinel Ion**

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. dr. ing. Vasile Lavric	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Conducător de doctorat	Prof. dr. ing. Alina-Catrinel Ion	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Referent	Academician Maria Zaharescu	de la	Academia Română
Referent	Prof. dr. chim. Aurelia Meghea	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Referent	Prof. dr. chim. Victor David	de la	Universitatea București

București
-2019-

CUPRINS

Abrevieri.....	7
Lista figurilor.....	10
Lista tabelelor.....	12
INTRODUCERE.....	14
PARTEA TEORETICĂ.....	16

CAPITOLUL 1

NANOMATERIALE PE BAZA DE CARBON.....	16
1.1. Introducere.....	16
1.2. Clasificarea nanomaterialelor pe bază de carbon.....	18
1.2.1. Fulerena.....	19
1.2.2. Nanotuburi de carbon.....	20
1.2.3. Grafena.....	20
1.3. Metode de obținere a grafenei.....	22
1.4. Metode de obținere a grafenei oxidate.....	22
1.4.1. Proprietățile grafenei oxidate.....	24
1.5. Metode de obținere a grafenei oxidate redusă.....	24
1.6. Metode de obținere a a nanoplatelelelor exfoliate de grafit.....	24
1.7. Tehnici de caracterizare a nanomaterialelor de carbon.....	27
1.7.1. Microscopia optică.....	27
1.7.2. Microscopia de baleire a probelor.....	27
1.7.3. Microscopia de forță atomică.....	27
1.7.4. Microscopia de forță atomică conductivă.....	28
1.7.5. Microscopia de forță electrostatică și microscopia de forță cu sonda Kelvin.....	28
1.7.6. Microscopia de scanarea cu efect tunel și spectrometria de scanare cu efect de tunel.....	28
1.7.7. Microscopia electronică de baleaj.....	29
1.7.8. Microscopia electronică de transmisie.....	30
1.7.9. Microscopia electronică de transmisie de înaltă rezonanță și difracția de electroni pe arii selectate.....	31
1.7.10. Spectrometrie cu structură fină de absorbție a razelor X.....	31
1.7.11. Spectrometrie de fotoelectroni cu raze X.....	31
1.7.12. Spectrometrie Raman.....	32
1.7.13. Spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier.....	33
1.7.14. Alte metode de caracterizare și analiză.....	33
1.8. Aplicații ale nanomaterialelor pe bază de carbon.....	34
1.8.1. Utilizarea nanomaterialelor pe bază de carbon ca sorbenți pentru ionii metalici.....	35
1.8.2. Adsorbția Sb (III) din apă.....	37

CAPITOLUL 2

ADSORBȚIA PE NANOMATERIALE PE BAZA DE CARBON.....	38
2.1. Introducere.....	38
2.2. Adsorbția solid-lichid.....	38
2.2.1. Tipuri de adsorbție.....	38
2.2.2. Izoterme de adsorbție.....	39

CAPITOLUL 3

APE NATURALE.....	46
3.1. Introducere.....	46
3.2. Clasificarea apelor naturale.....	46

3.2.1. Ape de suprafață	46
3.2.2. Ape subterane.....	46
3.3. Compoziția chimică.....	47
3.3.1. Ape de suprafață	47
3.3.2. Ape subterane	47
3.3.3. Ape minerale.....	48
3.4. Parametrii de calitate ai apei potabile.....	49
3.5. Tipuri de contaminanți ai apei potabile.....	50
3.5.1. Contaminanți de natură biologică	50
3.5.2. Contaminanți de natură organică	50
3.5.3. Contaminanți de natură minerală	51
3.5.3.1 Contaminanți care nu afectează sănătatea.....	51
3.5.3.2 Contaminanți care afectează sănătatea.....	51
3.6. Radioactivitatea și efectele ei asupra sănătății.....	52
3.7. Stibiul - contaminant chimic.....	53
3.8. Prevederi legislative referitoare la concentrația stibiului în apă.....	55
Concluzii.....	56

PARTEA EXPERIMENTALĂ

CAPITOLUL 4

METODE DE DETERMINARE A STIBIULUI DIN APE POTABILE ȘI APE MINERALE PRIN SPECTROMETRIE DE EMISIE OPTICĂ CU PLASMA CUPLATĂ INDUCTIV.....

4.1. METODA DE DETERMINARE A STIBIULUI DIN APA POTABILĂ.....	58
4.1.1. Partea experimentală.....	58
4.1.2. Metoda de analiză.....	58
4.1.3. Studiul parametrilor de performanță ai metodei.....	59
4.2. METODA DE DETERMINARE A STIBIULUI DIN APA MINERALĂ NATURALĂ.....	66
4.2.1. Partea experimentală.....	66
4.2.2. Mod de lucru.....	68
4.2.3. Validarea metodei de determinare a Sb din apa minerală naturală prin metoda curbei de calibrare.....	69
4.2.4. Analiza probelor de apă minerală utilizând metoda adaosurilor standard.....	75
4.3. METODA DE DETERMINARE A STIBIULUI DIN PET PRIN ICP-OES.....	76
4.3.1. Partea experimentală.....	76
4.3.2. Optimizarea metodei de digestie a PET	78
4.3.3. Validarea metodei de determinare a Sb din PET.....	79
4.3.4. Analiza probelor de PET.....	85
Concluzii.....	86

CAPITOLUL 5

SORBȚIA UNOR COMPUȘI ANORGANICI CU EFECTE NOCIVE ASUPRA ORGANISMULUI UMAN.....

5.1. Adsorbția Sb (III) pe nanoplatelete exfoliate de grafit oxidat (ox-xGnP).....	88
5.2. Materiale și metode	89
5.2.1. Materiale.....	89
5.2.2. Sinteza ox-xGnP și metode de caracterizare.....	90
5.2.3. Descrierea experimentelor de adsorbție.....	91
5.3. Caracterizarea ox-xGnP	92
5.4. Studiul de adsorbție. Efectele parametrilor de adsorbție	96
5.4.1. Efectul pH-ului asupra capacității de adsorbție a Sb (III) din soluțiile apoase studiate pe domeniul pH de 4,0-11,0.....	96

5.4.2. Efectul cantității de ox-xGnP asupra procesului de adsorbție.....	97
5.4.3. Efectul concentrației inițiale de Sb (III) asupra procesului de adsorbție.....	98
5.4.4. Efectul timpului de contact și al temperaturii asupra procesului de adsorbție.....	99
5.5. Studiul cineticii adsorbției.....	101
5.6. Studiul izotermelor de adsorbție.....	102
5.7. Studiul termodinamic.....	104
5.8. Mecanismul propus pentru adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP.....	106
5.9. Compararea capacităților de adsorbție a ox-xGnP.....	107
5.10. Aplicații de mediu.....	108
Concluzii.....	112
CAPITOLUL 6	
6.1. Concluzii generale.....	113
6.2. Originalitatea lucrării.....	116
6.3. Direcții viitoare de cercetare.....	116
CAPITOLUL 7	
DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII.....	117
7.1. Activitatea științifică din perioada studiilor doctorale.....	117
7.2. Curriculum vitae.....	118
BIBLIOGRAFIE.....	122

* Cuprinsul respectă paginația din teza de doctorat. De asemenea, partea experimentală selectată păstrează ordinea din teză; numerele figurilor, tabelor, ecuațiilor și surselor bibliografice din prezentul rezumat corespund numerotării celor din teza de doctorat.

INTRODUCERE

În acord cu preocupările actuale ale comunității științifice de a găsi soluții în a elimina contaminanții anorganici din apele naturale cu ajutorul nanotehnologiei, prezenta teză și-a propus studiul adsorbției Sb (III) pe nanoplateletele exfoliate de grafit oxidat (ox-xGnP).

Apa naturală este un element vital pentru viața și sănătatea umană. De aceea este foarte important ca aceasta să fie lipsită de metale grele, care pot cauza diferite boli la nivelul organismului uman [3]. Toxicitatea stibiului și a compușilor săi a fost și este un motiv de îngrijorare la nivel mondial. Sb este un element toxic chiar și la concentrații foarte scăzute. În general, stibiul anorganic este mai toxic decât stibiul organic. Compușii de Sb (III) sunt de 10 ori mai toxici decât cei ai Sb (V) [4]. Expunerea la 9 mg de stibiu pe metru cub de aer pentru o perioadă lungă de timp provoacă iritația ochilor, a pielii și a plămânilor. Inhalarea a 2 mg de stibiu pe metru cub de aer la om, poate cauza probleme cu plămânii (pneumoconioza) și inimă (electrocardiograma modificată), dureri de stomac, diaree, vărsături și ulcer gastric. Stibiul, de asemenea, poate induce și următoarele afecțiuni: dermatită, keratită, conjunctivită, și supurația septului nazal.

Cuvinte cheie: nanoplatelete exfoliate de grafit oxidat, adsorbție, sorbție, Sb, contaminanți anorganici, ape naturale.

Cercetările din prezenta teză de doctorat au avut drept **scop** studiul adsorbției Sb (III) pe nanoplateletele exfoliate de grafit oxidat (ox-xGnP) în vederea evaluării potențialului ox-xGnP ca adsorbant pentru Sb (III).

Studiul de documentare referitor la stadiul cercetărilor legate de tipul contaminanților anorganici prezenți în apele naturale, de tipul nanomaterialelor pe bază de carbon utilizate în prezent ca sorbenți, precum și de metodele de analiză existente pentru determinarea Sb a condus la stabilirea următoarelor obiective, pentru îndeplinirea scopului propus al tezei:

- dezvoltarea, optimizarea și validarea unor metode de determinare a Sb din apa potabilă, apa minerală naturală și din PET;
- caracterizarea ox-xGnP înainte și după adsorbția de Sb (III);
- studiul influenței parametrilor de adsorbție: pH-ul soluțiilor, cantitatea de ox-xGnP, timpul de contact, concentrația inițială de Sb (III) și temperatura;
- studiul de cinetică a procesului de adsorbție;
- studiul izotermelor de adsorbție ale procesului;
- studiul parametrilor termodinamici;
- propunerea unui mecanism de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP;
- aplicații ale adsorbției Sb (III) pe ox-xGnP din diferite tipuri de apă.

Teza este structurată din două părți principale, o parte teoretică care cuprinde trei capitole și o parte experimentală structurată în două capitole. Partea teoretică este sistematizată în trei capitole după cum urmează:

Capitolul 1 al tezei prezintă stadiul actual al domeniului reprezentat de nanomaterialele pe bază de carbon, clasificarea acestora în funcție de structură precum și în funcție de diferitele morfologii pe care le prezintă. Sunt prezentate mai detaliat structura, proprietățile, metodele de obținere și aplicațiile în diferite domenii, a fullerenei, nanotuburilor de carbon și grafenei. De asemenea sunt prezentate metodele de obținere a nanoplateletelor exfoliate de grafit. Acest capitol mai prezintă tehnicile de caracterizare a nanomaterialelor de carbon cu progresele și limitările fiecăreia. Capitolul se încheie cu exemplificarea diverselor posibilități ale aplicațiilor nanomaterialelor pe bază de carbon, detaliind utilizarea acestora ca sorbenți pentru ioni metalici. În acest sens sunt prezentate date de literatură comparative privind adsorbția mai multor contaminanți ai metalelor grele pe diferite tipuri de adsorbanti. Ultimul subcapitol evidențiază faptul că sunt puține cercetări privind adsorbția Sb pe nanomaterialele de carbon.

Capitolul 2, prezintă aspectele teoretice ale fenomenelor de adsorbție, tipurile de adsorbție și izotermele de adsorbție care stau la baza mecanismelor care modelează procesul de adsorbție. Sunt descrise ecuațiile celor mai frecvente izoterme aplicate precum Langmuir și Freundlich și alte tipuri de izoterme utilizate mai rar în modelarea datelor experimentale.

În **capitolul 3** se prezintă o clasificare a apelor naturale în funcție de origine și compoziție chimică. Sunt prezentați parametrii de calitate ai apelor potabile și tipurile de contaminanți cu detalierea surselor potențiale de contaminare cu Stibiu.

O direcție de cercetare prezentată în cele trei subcapitole ale **capitolul 4** al părții experimentale a constat în dezvoltarea de metode de determinare a Sb prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES) din ape potabile și ape minerale precum și dezvoltarea și optimizarea unei metode de determinare a Sb din polietilentereftalat, pe baza unei metode originale de digestie. În cadrul capitolului sunt prezentate detaliat, descrierea echipamentelor utilizate, modul de lucru, parametrii de performanță studiați precum și rezultatele obținute. Cele trei metode dezvoltate, prezintă performanțe satisfăcătoare, comparabile cu alte tehnici prezentate în literatura de specialitate.

Capitolul 5 prezintă rezultatele experimentale al studiului de adsorbție al Sb(III) pe nanoplateletele de grafit oxidate (ox-xGnP). ox-xGnP a fost caracterizat înainte cât și după adsorbție prin tehnici ca: TGA, FT-IR, BET, SEM și TEM STEM/EDX. Studiul influenței parametrilor de adsorbție pentru optimizarea procesului de sorbție a cuprins: influența pH-ului, a concentrației de ox-xGnP, a timpului de contact, a concentrației inițiale de Sb (III) și a temperaturii. De asemenea se prezintă studiului cineticii, a izotermelor de adsorbție și a

parametrilor termodinamici ai procesului de adsorbție. Capitolul se încheie cu propunerea unui mecanism de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP și cu o serie de aplicații din diferite tipuri de ape naturale.

Teza cuprinde și un capitol de **concluzii generale** în care sunt sistematizate principalele concluzii rezultate în urma cercetărilor efectuate și o secțiune cu contribuțiile originale și direcțiile viitoare de cercetare precum și lista lucrărilor și comunicărilor științifice din perioada studiilor doctorale. Bibliografia (lista lucrărilor consultate și publicate) încheie această teză.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

CAPITOLUL 4

4.1. METODA DE DETERMINARE A STIBIULUI DIN APA POTABILĂ

S-a dezvoltat o metodă de determinare a Sb din apa potabilă prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES) folosind instrumentul Optima 2100 DV ICP-OES System Perkin Elmer (Waltham, MA, USA) cu sistem optic dual view care combină vizualizarea radială și axială a plasmei într-o singură secvență de lucru, care funcționează cu un generator de radiofrecvență, tranzistorizat independent cu o frecvență de 40 MHz.

4.1.2. Metoda de analiză

Modul de vizualizare al plasmei este axial și lungimea spectrală selectată a fost: $\lambda = 206,836$ nm. Pentru determinarea Sb în apa de băut, curba de calibrare a fost obținută prin diluarea soluției stoc de 100 mg L^{-1} , „Quality Control Standard 21” în vederea preparării soluțiilor etalon de calibrare de: 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Soluțiile etalon au fost analizate automat și s-a obținut curba de calibrare. Probele de apă potabilă au fost injectate și analizate în același mod ca și soluțiile etalon, după care au fost prelucrate rezultatele. Condițiile de funcționare ale echipamentului sunt prezentate în Tabelul 9.

Tabel 9. Condiții de funcționare pentru ICP-OES Optima 2100 DV.

Nr.	Parametru	Unitate de măsură	Valoare
1.	Puterea generatorului de radiofrecvență	kW	1,25
2.	Nebulizatorul de argon	mL min^{-1}	0,75
3.	Rata fluxului de argon în plasmă	mL min^{-1}	15
4.	Debit de argon auxiliar	mL min^{-1}	1,5

5.	Debitul pompei peristaltice	mL min ⁻¹	1,5
6.	Timp total pentru analiză	sec.	cca. 110

Parametrii de performanță relevanți, care au fost studiați pentru această metodă, publicată [209], sunt prezentați în Tabelul nr. 10, împreună cu criteriile de acceptare și concentrația maximă admisă (CMA) a stibiului în conformitate cu legislația în vigoare.

Tabel 10. Parametrii de performanță și criteriile de acceptare

Nr. crt.	Parametrii de performanță	Unitate de măsură	Concentrația maximă admisă (CMA)	Criteriul de acceptare	Referința
1.	Liniaritatea	-	-	$r \geq 0,997$	[210]
2.	Limita de detecție, LoD	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	1,25	[175]
3.	Limita de cuantificare, LoQ	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	3,75	
4.	Precizia	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	1,25	
5.	Acuratețea	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	1,25	
6.	Recuperarea	%	-	92% ÷ 104%.	[211]

Pentru o concentrație medie de $11,1 \mu\text{g L}^{-1}$, incertitudinea extinsă a metodei, U este $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$, pentru un factor de acoperire ($k=2$), care corespunde unui nivel de încredere de 95 % [213]. Pe baza rezultatelor obținute prin validarea metodei ICP-OES „în house” (Tabelul 14), se observă că toate criteriile de acceptare din Tabelul 10 sunt îndeplinite.

Tabel 14. Rezultatele validării metodei ICP-OES pentru determinarea Sb în apa potabilă

Parametru	Unitate de măsură	Valoare
Liniaritate, r	-	0,9992
Limita de detecție, LoD	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,14
Limita de cuantificare, LoQ	$\mu\text{g L}^{-1}$	3,42
Repetabilitate, s_r	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,55
Abaterea relativă standard, RSD	%	4,98
Acuratețea, ca deplasare, δ	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,31
Acuratețea, ca grad de recuperare, R	%	103
Incertitudine extinsă, U ($k=2$, $P=95\%$)	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,7

Concluzii

Metoda dezvoltată și validată de determinarea a Sb din ape potabile (apă de robinet) a furnizat următorii parametri de performanță: pentru liniaritate, valoarea coeficientului de corelație $r \geq 0,9992$, limita de detecție $1,14 \mu\text{g L}^{-1}$ și limita de cuantificare $3,42 \mu\text{g L}^{-1}$. Valoarea repetabilității obținută a fost de $0,55 \mu\text{g L}^{-1}$, valoarea acurateței fiind, de asemenea, de $+ 0,31 \mu\text{g L}^{-1}$, iar recuperarea a fost de 103%. Valoarea incertitudinii extinse a fost de $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ cu un nivel de încredere de 95% ($k=2$), pentru o concentrație medie de $11,1 \mu\text{g L}^{-1}$. În absența rezultatelor colaborative interlaboratoare pentru determinarea performanței metodei, incertitudinea compusă oferă o estimare rezonabilă a reproductibilității.

4. 2. METODA DE DETERMINARE A STIBIULUI DIN APA MINERALĂ NATURALĂ

4.2.3 Validarea metodei de determinare a Sb din apa minerală naturală prin metoda curbei de calibrare

Parametrii de performanță relevanți ai metodei dezvoltate sunt: liniaritatea, precizia, acuratețea, incertitudinea de măsurare, limitele de detecție (LoD) și cuantificare (LoQ).

Liniaritatea

Liniaritatea a fost demonstrată pe baza funcției de regresie a calibrării prin utilizarea a cinci soluții etalon preparate în domeniul de concentrații $2-20 \mu\text{g L}^{-1}$. Ecuația curbei de calibrare este prezentată în Figura 14. Linearitatea îndeplinește criteriul de acceptare (Tabelul 20), evaluat pe baza coeficientului de corelație, $r = 0,9992$.

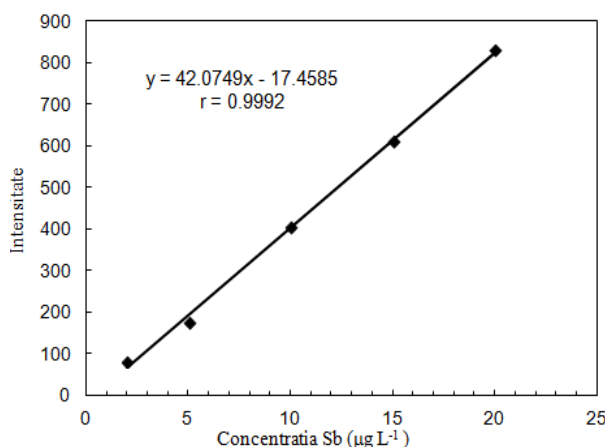


Figura 14. Curba de calibrare pentru intervalul de concentrație $2 \mu\text{g L}^{-1}$ până la $20 \mu\text{g L}^{-1}$ Sb

Limitele de detecție (LoD) și de cuantificare (LoQ)

Pentru determinarea limitei de detecție (LoD) și a limitei de cuantificare (LoQ) s-au măsurat zece soluții etalon cu cea mai mică concentrație pe curba de calibrare, $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Abaterea standard a setului de determinări, cu o valoare medie de $2,04 \mu\text{g L}^{-1}$ a fost de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$. Limitele de detecție (LoD) și cuantificare (LoQ) au fost calculate folosind formulele (Ec.13-14) obținându-se următoarele rezultate: $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$ și respectiv $2,01 \mu\text{g L}^{-1}$. Rezultatele pentru LoD și LoQ îndeplinesc criteriile de acceptare prezentate în Tabelul 19.

Precizia

Precizia metodei a fost determinată prin măsurarea a zece probe de aceeași concentrație, cu valoare apropiată de CMA, în condiții de repetabilitate. Valoarea abaterii standard (s_r) obținută pentru o concentrație medie de $4,10 \mu\text{g L}^{-1}$ este $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$, astfel fiind îndeplinit criteriul de acceptare. RSD-ul obținut a fost 6,21%.

Acuratețea

Acuratețea metodei a fost determinată în două moduri diferite prezentate mai jos:

- ca diferență (δ), dintre concentrația medie a zece măsurători ale soluțiilor etalon de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ și valoarea teoretică a concentrației de sibiuri a etalonului ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ Sb); rezultatul obținut, $\delta = 0,16 \mu\text{g L}^{-1}$, îndeplinește criteriul de acceptare prezentat în Tabelul 19.
- ca grad de recuperare, pe baza metodei adaosurilor standard, aplicată la trei tipuri de apă minerală și care a constat în adăugarea de volume diferite de soluție etalon, Quality Control Standard 21, 100 mg L^{-1} (Perkin Elmer, SUA), în probele analizate; astfel probele de apă minerală au fost fortificate cu o soluție standard la trei nivele de concentrație (Tabelul 17) și analizate în triplicat.

Acuratețea (% grad de recuperare) a fost evaluată ca raportul dintre valoarea obținută pe baza diferenței dintre concentrația probei fortificate și a probei nefortificate, față de concentrația analitului adăugat în proba nefortificată. Valorile acceptate pentru gradul de recuperare în funcție de concentrația analitului trebuie să se încadreze în domeniul $40\% \leq R\% \leq 120\%$ [210]. Rezultatele studiului sunt prezentate în Tabelul 19. Valorile gradului de recuperare obținute se situează în intervalul 95 %-109 % și îndeplinesc criteriile de acceptare pentru toate nivelurile concentrațiilor testate.

Tabel 17. Rezultatele obtinute ale gradului de recuperare

Proba	Sb			R (%)
	C _{măsurat} (μg L ⁻¹)	C _{calculat} (μg L ⁻¹)	R (%)	Grad mediu de recuperare pe probă
Proba 1	0,344	-	-	-
Proba 1 + 2 μg L ⁻¹	2,39	2,05	102	106
Proba 1+ 5 μg L ⁻¹	5,67	5,33	107	
Proba 1+ 10 μg L ⁻¹	11,2	10,9	109	
Proba 2	0,475	-	-	-
Proba 2 + 2 μg L ⁻¹	2,35	1,95	97,5	97,1
Proba 2+ 5 μg L ⁻¹	5,24	4,77	95,4	
Proba 2 + 10 μg L ⁻¹	10,3	9,83	98,3	
Proba 3	0,613	-	-	-
Proba 3 + 2 μg L ⁻¹	2,73	2,12	106	101
Proba 3+ 4 μg L ⁻¹	4,48	3,87	96,8	
Proba 3+ 6 μg L ⁻¹	6,66	6,05	101	

Gradul mediu de recuperare al metodei a fost R = 102%.

Testul statistic:

$$t = (100 - \bar{R}) / s_{\bar{R}} \leq t_c \quad (19)$$

unde: \bar{R} - recuperarea medie, % ;

$s_{\bar{R}}$ - abaterea standard a recuperării;

t_c - valoarea critică t;

Valoarea calculată t, aplicată la gradele de recuperare nu evidențiază existența unor erori sistematice datorate matricei sau metodei.

Valorile obținute prin utilizarea testului t (Ec. 19) sunt situate între 0,275 și 3,500 și nu depășesc valoarea critică, $t_c = 4,303$ pentru, $n = 2$ și un nivel de încredere de 95% [213].

Cuantificarea incertitudinii

Sursele de incertitudini care afectează semnificativ concentrația sunt prezentate în Tabelul 18.

Tabel 18. Bugetul de incertitudini al metodei de determinare a Sb în apa minerală

Component u(x)	Sursă	Valoare	Unitate de măsură	Incetitudinea standard	Abatere standard relativă, RSD %
$u(\delta)$	Acuratețe	10,16	%	0,16	1,09
$u(\text{Rep})$	Repetabilitate	4,10	μg L ⁻¹	0,25	6,09
$u(c)$	Fitare curbă de calibrare	4,10	μg L ⁻¹	0,43	10,5
$u(P)$	Puritatea etalon	1	-	0,0029	0,29

Incertitudinea de determinare a concentrației pe baza curbei de calibrare, $u(c)$ se determină folosind ecuațiile 15-17 [213].

Incertitudinea compusă u_c , calculată pe baza incertitudinilor asociate fiecărei componente, conform regulii de propagare a incertitudinilor [213], este:

$$u_c = c \times \sqrt{\left(\frac{u(\delta)}{\delta}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{Re } p)}{\text{Re } p}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2} \quad (20)$$

Pe baza ecuației (Ec. 20) incertitudinea compusă (u_c) pentru metoda de determinare a Sb cu un conținut de $4,10 \mu\text{g L}^{-1}$, exprimată ca abatere standard, este $u_c = 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. În absența unui studiu interlaboratoare pentru determinarea performanței metodei, incertitudinea compusă oferă o estimare rezonabilă a reproductibilității.

Pentru o concentrație medie de $4,10 \mu\text{g L}^{-1}$ și un factor de acoperire $k = 2$, care corespunde unui nivel de încredere de 95%, incertitudinea extinsă este $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabel 19. Parametrii de performanță ai metodei pentru determinarea Sb din apa minerală naturală prin metoda curbei de calibrare (CCM) și criteriile de acceptare

Parametru	Valoare	Unitate de măsură	Criterii de acceptare
Linearitate, r	0,9992	-	$\geq 0,997$
Limita de detecție, LoD	0,67	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,25
Limita de cuantificare, LoQ	2,01	$\mu\text{g L}^{-1}$	3,75
Repetabilitate, s_r	0,25	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,25
Acuratețea, ca deplasare, δ	0,16	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,25
Acuratețea, ca grad de recuperare, R	102	%	40% ÷ 120%
Incertitudine extinsă, U ($k = 2$, $P = 95\%$)	1,0	$\mu\text{g L}^{-1}$	2,0

Rezultatele studiului de validare "in house" (Tabelul 19) arată că toate criteriile de performanță sunt îndeplinite.

4.2.4. Analiza probelor de apă minerală utilizând metoda adaosurilor standard

Pentru a elimina interferențele datorate matricei, probele au fost analizate prin metoda adaosurilor standard (SAM). Datele comparative sunt prezentate în Tabelul 21.

Tabel 21. Rezultatele comparative ale determinării Sb prin metodele CCM și SAM în apele minerale din România

Probe de apă minerală	Sb ($\mu\text{g L}^{-1}$)		u_c ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Linearitate, r		LoD, ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LoQ, ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	CCM	SAM	SAM	CCM	SAM	CCM	SAM	CCM	SAM
Proba 1	0,344*	0,254	0,053	0,9992	0,9999	0,67	0,157	2,01	0,473
Proba 2	0,475*	0,422	0,065	0,9992	0,9999	0,67	0,195	2,01	0,587
Proba 3	0,613*	0,641	0,125	0,9992	0,9990	0,67	0,375	2,01	1,13

* valorile marcate se situează sub limita de detecție (LoD) a metodei curbei de calibrare (CCM)

Se constată că toate apele analizate respectă cerințele Directivei UE 2009/54/CE, prezentând valori ale concentrației sub limita de detecție a metodei. Apele minerale testate îndeplinesc condițiile de acceptabilitate pentru concentrația maximă admisă de stibiu de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, impusă de Directiva UE 2009/54 /CE și Hotărârea de Guvern nr. 1020/2005.

Metoda adaosurilor standard (SAM) oferă câteva avantaje majore: elimină interferențele matricei [224] și scade limita de detecție de la $0,67$ la $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$. Această scădere se datorează faptului că adaosurile standard sunt corelate cu concentrațiile de Sb măsurate în probele studiate, scăzând componenta de covarianță a incertitudinii.

Concluzii

De asemenea s-a dezvoltat și validat o metodă analitică precisă pentru determinarea Sb în apa minerală naturală cu analiza directă a probelor de apă minerală. Este o măsurătoare simplă, ieftină și rapidă, caracterizată printr-o recuperare ridicată la o concentrație scăzută de Sb, determinată din apa minerală carbogazoasă, prin tehnica ICP-OES. În intervalul de concentrație studiat, panta curbei de calibrare, exprimată prin coeficientul de corelație $r=0,9992$, limitele de detecție $LoD=0,67 \mu\text{g L}^{-1}$ și cuantificarea $LoQ=2,01 \mu\text{g L}^{-1}$, o valoare de $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ pentru abaterea standard de repetabilitate, acuratețea de $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$ și recuperarea de 102 % satisfac criteriile de acceptare. Valoarea incertitudinii extinse cu un nivel de încredere de 95% ($k = 2$) este de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ obținută pentru concentrația de $Sb=4,10 \mu\text{g L}^{-1}$. Metoda curbei de calibrare a fost aplicată pentru determinarea Sb din trei ape minerale carbogazoase, îmbuteliate în recipiente de PET, comercializate în supermarketurile din România. Concentrația de Sb în apele minerale analizate s-a situat sub limita de detecție (LoD) a metodei dezvoltate pe baza metodei curbei de calibrare (CCM). Astfel, Sb din aceleași ape minerale a fost analizat prin metoda adaosurilor standard (SAM). Coeficienții de corelație ai curbelor de calibrare obținute prin metoda

adaosurilor standard au variat între $r = 0,9990 \div 0,9999$, SAM oferind câteva avantaje mari în ceea ce privește eliminarea interferențelor datorate matricei și scăderea limitei de detecție de la 0,67 la 0,16 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.3. METODA DE DETERMINARE A STIBIULUI DIN PET PRIN ICP-OES

Scopul acestui studiu a fost de a dezvolta o metodă simplă, ieftină și rapidă de determinare a Sb din polietilentereftalat (PET) în domeniul de până la 500 mg Kg^{-1} , folosind o metodă originală de digestie care prezintă performanțe superioare față de metodele specificate în literatură, cuplată cu tehnica ICP-OES. Prezentul studiu face obiectul unui articol publicat [226].

Probele de PET

S-au achiziționat de la supermarket, cinci recipiente confecționate din PET provenite de la băuturi și branduri diferite, cum ar fi apă necarbogazificată, apă carbogazificată, băuturi carbogazoase și bere. Tabelul 22 descrie probele de PET.

Tabelul 22. Prezentarea probelor de PET

Eșantion de PET	Tip de băutură	Culoarea eșantionului de PET
1	Apă carbogazificată	Transparentă
2	Bauturi necarbogazificată	Verde
3	Apă plată	Albastru deschis
4	Apă plată	Transparentă
5	Bere	Maro

Metoda de digestie a PET

Probele de PET au fost tăiate în bucăți de 1,0 x 1,0 mm, folosind un cuțit ceramic, spălat cu apă ultrapură. Probele de 0,1 g au fost cântărite cu o precizie analitică de 0,1 mg, apoi au fost transferate cantitativ în vasul de digestie din tetrafluoretilenă modificată (PTFE-TFM) după care au fost adăugați 8 mL HNO_3 (65%). Cele două etape ale digestiei cu microunde au fost următoarele: prima etapă a fost efectuată la temperatura de 160°C timp de 20 de minute, în timp ce a doua etapă la temperatura de 190°C timp de 25 de minute, ambele la puterea de 800 W.

Probele mineralizate au fost apoi diluate cu apă ultrapură și transferate cantitativ la balon cotate de 100 mL, obținându-se o soluție limpede.

Metoda experimentală pentru analiza Sb utilizând ICP-OES-ul

Parametrii de operare selectați și optimizați ai metodei sunt prezentați în cap. 4.1.2. Soluțiile standard de 10; 100; 200; 300; 400 și 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizate pentru trasarea curbei de calibrare au fost obținute prin diluarea soluției stoc de 100 mg L^{-1} , Quality Control Standard 21.

4.3.2. Optimizarea metodei de digestie a PET

Dezvoltarea și optimizarea metodei a constat în variația parametrilor principali de lucru, adică tipul și concentrația reactivului (HNO_3 , H_2O_2 , H_2SO_4), temperatura și timpul de digestie. În cazul digestiei PET cu HNO_3 (65%) și H_2O_2 (35%), s-a obținut o soluție opalescentă, fapt raportat și de Ying-Ying și colab. [231]. În analiza ICP-OES se recomandă o soluție clară, asigurându-se prin aceasta, că mineralizarea este completă și analitul de interes nu este reținut în particulele solide. Acest inconvenient poate fi îndepărtat prin adăugarea de acid sulfuric (98%), continuând digestia pe baie de nisip până la obținerea unei soluții clare. Pe de altă parte, dezavantajul metodei constă în durata mai mare de timp și numărul crescut de operații necesare.

Digestia cu HNO_3 (65%) și H_2SO_4 (98%) are mai multe inconveniente: reacția este puternic exotermă, cu riscul deteriorării vaselor de reacție prin supraîncălzire. Amestecul de acizi este, de asemenea spumant, existând riscul de a pierde părți din probă. Utilizarea acidului sulfuric reduce durata de viață a vaselor și a garniturilor datorită proprietăților sale corozive [234]. Pe de altă parte, acidul sulfuric poate contribui la emisiile de fond observate la ICP-OES, provocând interferențe în analiză. Din acest punct de vedere, acidul azotic (65%) este recomandat pentru prepararea probelor [111].

Parametrii de performanță relevanți ai metodei dezvoltate au fost: liniaritatea, precizia, acuratețea, gradul de recuperare, incertitudinea extinsă (U), limitele de detecție (LoD) și cuantificare (LoQ). Criteriul de acceptare al preciziei este stabilit pe baza ecuației Horwitz [235]:

$$RSD \leq 0,6 \times 2^{(1-0,51\text{lg} C)} \quad (21)$$

unde: C este concentrația probelor exprimată ca fracțiune de masă

Criteriul de acceptare pentru incertitudinea de măsurare U este:

$$U \leq 2 \times s_R \quad (22)$$

unde:

s_R este abaterea standard relativă și se calculează cu formula:

$$s_R = \frac{RSD \times C}{100} \quad (23)$$

unde: RSD se calculează pe baza ecuației Horwitz (Ec. 21).

4.3.3. Validarea metodei de determinare a Sb din PET

Principalii parametri de performanță pentru alte metode din literatură și rezultatele din studiul de validare "intern" precum și criteriile de acceptare pentru această metodă sunt prezentate în Tabelul 26, care arată totodată că toate criteriile de performanță sunt îndeplinite.

Tabel 26. Parametri cheie de performanță pentru alte metode din literatură în comparație cu metoda de lucru și criteriile de acceptare

Parametru de performanță	Valoare raportată	Referință	Parametrii de performanță ai metodei noastre	Criteriul de acceptare pentru metoda propusă	Referință
Linearitatea, r	R = 0,998	[206]	0,9999	$r \geq 0,997$	[210]
Precizia (repetabilitate)	RSD = 0,7 – 2,0 %;	[232]	0,49 %	RSD < 4,6 %	[235]
Acuratețea (gradul de recuperare, R)	97-98 % 102 %	[206] [232]	89,7 %	$80 \% \leq R \% \leq 110 \%$	[210]
Incertitudinea măsurării, U	2,75 – 50,0 mg Kg ⁻¹	[227],[224] [230], [231],[232] [222,233]	8,4 mg Kg ⁻¹	$U \leq 36 \text{ mg Kg}^{-1}$	[235]
Limita de detecție, LoD	LoD: 0,3 μg L ⁻¹ ; LoQ: 1,0 μg L ⁻¹ ;	[230]	LoD: 10,2 mg Kg ⁻¹	LoD ≤ 25 mg g ⁻¹	[210]
Limita de cuantificare, LoQ	LoD: 1,8 mg Kg ⁻¹ ; LoQ: 6,0 mg Kg ⁻¹ ;	[206]	LoQ: 20,4 mg Kg ⁻¹	LoQ ≤ 50 mg Kg ⁻¹	

Concluzii

Studiul prezintă o metodă simplă, ieftină și rapidă de determinare a stibiului din PET în intervalul 10-500 mg Kg⁻¹, pe baza unei metode originale de digestie cuplată cu tehnica de măsurare ICP-OES. Metoda de digestie, dezvoltată și optimizată pentru acest studiu, utilizează numai un reactiv de digestie (HNO₃), comparativ cu alte metode prezentate în literatura de specialitate și cu timpul de digestie mai scurt. Reactivul este prietenos cu echipamentul de măsurare, asigură un timp redus de digestie (45 de minute), având astfel un consum redus de energie (0,15 KWh/probă) și utilizează echipamente standard de mineralizare.

În intervalul de concentrație studiat, panta curbei de calibrare, exprimată prin coeficientul de corelație $r=0,9999$, abaterea standard a repetabilității, s_r de $1,27 \text{ mg Kg}^{-1}$, abaterea standard relativă, $RSD=0,49\%$, acuratețea determinată pe baza gradului de recuperare, care variază între $R=85\% \div 96\%$, satisface cerințele chimistilor pentru acești parametri, fiind comparabili cu datele din literatura de specialitate. Valoarea incertitudinii extinse este de $8,4 \text{ mg Kg}^{-1}$ cu un nivel de încredere de 95% ($k = 2$), obținut pentru conținutul de Sb de 260 mg Kg^{-1} .

Domeniul de aplicabilitate al metodei poate fi extins la concentrații mai mari, folosind aceeași metodă de mineralizare dar cu modificarea corespunzătoare a curbei de calibrare. Metoda validată poate fi aplicată pentru determinarea conținutului de stibiu din PET.

CONCLUZII

Studiile experimentale prezentate în acest capitol au avut drept scop dezvoltarea și validarea mai multor metode de determinare a Sb din ape potabile precum și dezvoltarea și optimizarea unei metode de determinare a Sb din PET.

În concluzie, metodele dezvoltate pot fi aplicate pentru determinarea conținutului de Sb pentru controlul calității apei potabile, așa cum este reglementată de legea 458/2002 cu completările ulterioare [175] și Directiva UE 1998/83/CE [183], precum și din apele minerale naturale conform Hotărârii Guvernului nr. 1020/2005 și Directivei UE 2009/54/CE, dar și în studii de cercetare privind migrarea Sb din PET în diverse băuturi.

CAPITOLUL 5

SORBȚIA UNOR COMPUȘI ANORGANICI CU EFECTE NOCIVE ASUPRA ORGANISMULUI UMAN

5.1. Adsorbția Sb (III) pe nanoplatelete exfoliate de grafit oxidat (ox-xGnP)

Scopul acestei cercetări a fost de a evalua potențialul ox-xGnP ca adsorbant pentru Sb (III). Acest lucru constituie partea de noutate deoarece este pentru prima dată, pe baza cunoștințelor noastre, când nanoplateletele oxidate de grafit exfoliat (ox-xGnP) sunt aplicate ca sorbenți pentru Sb (III). Pentru îndeplinirea scopului, obiectivele au constat în studiul următoarelor influențe: influența pH-ului soluțiilor, influența cantității de ox-xGnP, influența timpului de contact, influența concentrației inițiale de Sb (III) și influența temperaturii asupra procesului de sorbție. Au fost studiate atât cinetica, cât și izotermele de sorbție ale procesului pentru a obține cel mai bun model cinetic respectiv cea mai bună ecuație izotermă. În plus au

fost studiați și parametrii termodinamici. De asemenea, se prezintă și o serie de aplicații ale adsorbției Sb (III) pe ox-xGnP din diferite tipuri de apă și se propune un mecanism de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP. Cercetările prezentate în acest capitol fac obiectul unui articol publicat [236].

În literatura de specialitate au fost găsite puține cercetări privind adsorbția Sb (III) asupra nanomaterialelor de carbon [3,112,119], prin urmare alegerea adsorbantului utilizat în acest studiu este justificată de faptul că nanoplateletele exfoliate de grafit (xGnP) prezintă o stabilitate bună precum și o adsorbție eficientă și rapidă. Capacitatea de adsorbție a acestui nou material adsorbant nanostratificat este mare [237]. În plus, nanoplateletele exfoliate de grafit ar putea fi un substituent adecvat pentru nanotuburile de carbon și fullerene datorită costului lor scăzut [89].

Pe baza unor studii anterioare a tipurilor de sorbenți, prezentate în cadrul unui articol publicat [238], s-a constatat faptul că parametrii fizico-chimici influențează puternic dispersarea nanomaterialelor pe bază de carbon, nanoplateletele exfoliate de grafit (xGnP) în comparație cu dispersiile de cărbune activ (AC) în tetrahidrofuran (THF), oferind noi informații despre structura și interacțiunile nanostructurilor pe bază de carbon în solvenți organici [239].

5.2.2. Sinteza ox-xGnP și caracterizarea metodelor

xGnP (pulbere neagră) a fost funcționalizată prin oxidare chimică pentru a obține nanoplateletele exfoliate de grafit oxidat (ox-xGnP), utilizându-se metoda prezentată în referințele [216,243]. Pentru caracterizarea ox-xGnP înainte și după adsorbție s-au utilizat următoarele metode și echipamente:

Analiza termogravimetrică (TGA) a fost efectuată utilizând aparatul Mettler Toledo (Columbus, OH, USA) TGA/SDTA 851 în atmosferă de azot cu creuzete de alumina în domeniul de temperatură de 50-550°C și o viteză de încălzire de 1°C min⁻¹. Suprafața specifică Brunauer-Emmet-Teller (BET) a ox-xGnP a fost caracterizată prin adsorbția de azot utilizând un instrument Quantachrome NOVA 2200e (Boynton Beach, FL, USA). Temperatura de măsurare a izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului a fost de 77 K. Pregătirea probelor a constat în degazarea în vid la 60°C, timp de 4 ore. Pe baza ecuației BET a fost calculată, suprafața specifică iar volumul total al porilor a fost calculat din cantitatea de gaz adsorbită la $p/p_0 = 0,99$. Modelul clasic Barrett-Joyner-Halenda (BJH) aplicat ramurii de adsorbție a izotermei a fost utilizat pentru a determina suprafața mezoporilor, volumul mezoporilor și distribuția mărimii mezoporilor [109]. Potențialul zeta (ζ) indică stabilizarea electrostatică a particulelor și a fost obținut din mobilitatea electroforetică pe baza modelului Smoluchowsky. Pentru efectuarea măsurătorilor a fost folosit echipamentul Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd., UK. Determinările electrocinetice au fost efectuate pe ox-xGnP, la mai multe valori de pH. Spectroscopia în

infrarosu cu transformata Fourier (FT-IR): spectrele au fost înregistrate pe un spectrometru Spectrum GX, Perkin Elmer, (Waltham, MA, USA) în transmisie, în pelete de KBr, prin acumularea a 32 de spectre, cu o rezoluție de 4 cm^{-1} . Microscopia electronică de baleaj prin scanare (SEM): imaginile au fost obținute cu echipamentul FEI QUANTA 200 (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) care funcționează la o tensiune de accelerare electronică de 30 kV, în vid înalt, direct pe esantionul neacoperit. Microscopul Tecnai™ G2 F20 TWIN Cryo-TEM, 2015 - (FEI Company, Eindhoven, The Netherlands) a fost utilizat pentru a efectua analize clasice TEM (BF-TEM) și microscopia electronică de transmisie cu scanare (STEM) pe materiale finale. Pulberile au fost dispersate foarte bine în apa ultrapură prin tratarea cu ultrasunete a probelor.

Analiza elementară (EDX) - punct unic a fost de asemenea utilizată pentru a determina prezența diferitelor elemente. O picătură mică de probă, bine dispersată, a fost plasată pe grila de cupru și apoi vizualizată la TEM.

5.2.3. Descrierea experimentelor de adsorbție

Soluția stoc de 100 mg L^{-1} Sb (III) utilizată în experimentele de sorbție a fost preparată prin dizolvarea a 0,137 g tartrat de potasiu și stibiu (III) într-un balon cotat de 500 mL cu apă ultrapură. Din soluția stoc, s-au preparat prin diluție soluțiile de lucru cu următoarele concentrații: $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ și respectiv $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. pH-ul soluțiilor de lucru a fost ajustat prin adăugarea de cantități mici de soluție de KOH 0,1 sau 0,01 M și HCl 0,1 M. Pentru studiul cineticii de adsorbție s-au preparat soluțiile prin adăugarea a 100 mL soluție ajustată la pH = 4,0; 5,0; 7,0; 9,0 și 11,0 peste $1,0 \text{ mg ox-xGnP}$. După tratarea cu ultrasunete a ox-xGnP timp de 30 de minute, s-au adăugat volume adecvate din soluția stoc de Sb (III) pentru obținerea următoarelor concentrații: $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ și $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Dispersarea nanoplateletelor exfoliate de grafit oxidat (ox-xGnP) a fost realizată cu ajutorul sondei de ultrasunete Ultrasonic Procesor VCX 750, (Newtown, CT, USA) cu o frecvență de 20 kHz și o baie ultrasonică Elma P-30H Ultrasonic, (Landsberger, Berlin) care operează la frecvența de 37 Hz, la temperaturile de 20°C, 25°C și 30°C. După finalizarea experimentelor de adsorbție, suspensiile au fost filtrate în fiole de sticlă de 2 mL utilizând un filtru de celuloză regenerată (RC) de $0,2 \mu\text{m}$ atasat la seringă și s-a analizat concentrația de Sb prin ICP-OES Optima 2100 DV System (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) cu vedere optică, dublă. Condițiile de funcționare ale echipamentului sunt la capitolul 4.1.2.

Toate datele experimentale au fost obținute în triplicat și modelele au fost calculate pe baza mediei valorilor obținute pentru fiecare punct.

Capacitatea de adsorbție qt (mg g^{-1}) a fost calculată cu formula:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_x)}{m} \times V \quad (28)$$

unde: C_0 (mg L^{-1}) și C_x (mg L^{-1}) sunt concentrațiile inițiale de Sb (III) în soluție, respectiv la momentul t ; V (L) este volumul soluției; m (g) este masa ox-xGnP.

În probele de apă reală, experimentele de sorbție au fost efectuate conform metodei descrise în capitolul 5.2.3.

5.3. Caracterizarea ox-xGnP

În Figura 21 este prezentată curba analizei termogravimetrice (TGA) a ox-xGnP. Din termograma obținută, se poate observa o creștere a masei de aproximativ 1% între 50 și 130 °C, care ar putea fi explicată prin adsorbția de N_2 pe suprafața ox-xGnP, dar schimbarea majoră observată din termogramă o constituie pierderea de masă de 4,1%, observată între 130 și 550 °C, care poate fi atribuită eliberării de CO și CO_2 conform literaturii [244].

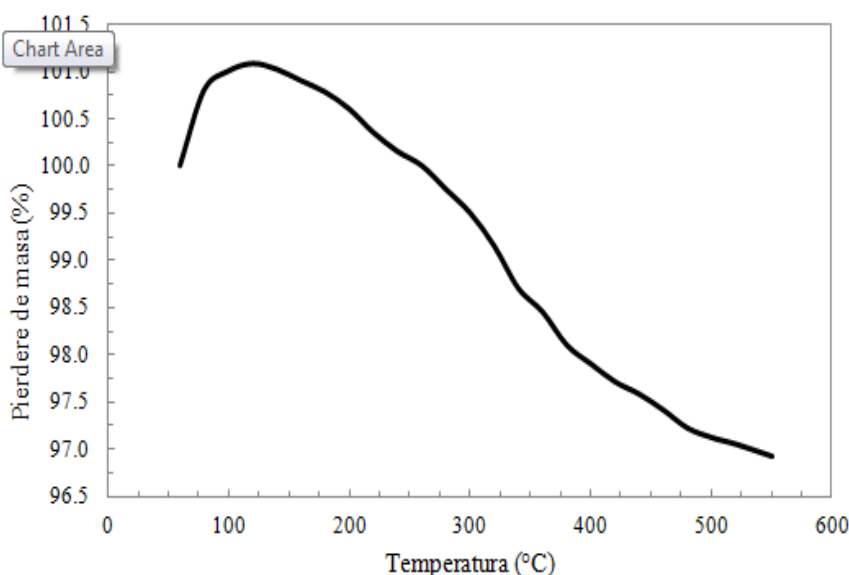


Figura 21. TGA a nanoplateletelor exfoliate de grafit oxidat (ox-xGnP)

În studiului prezent, au fost obținute următoarele informații din analiza adsorbției fizice a N_2 pe ox-xGnP: aria suprafeței mezoporilor = $205 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volumul mezoporilor = $0,33 \text{ cc g}^{-1}$, și diametrul mezoporilor = 3,9 nm.

Figura 22 prezintă comparativ spectrul FT-IR al ox-xGnP, cu cel al ox-xGnP pe care s-a adsorbit Sb (III) din tartrat de potasiu și stibiu (III), (ox-xGnP + Sb). În acest studiu, a fost analizată zona spectrală de la 1800 cm^{-1} până la 1000 cm^{-1} .

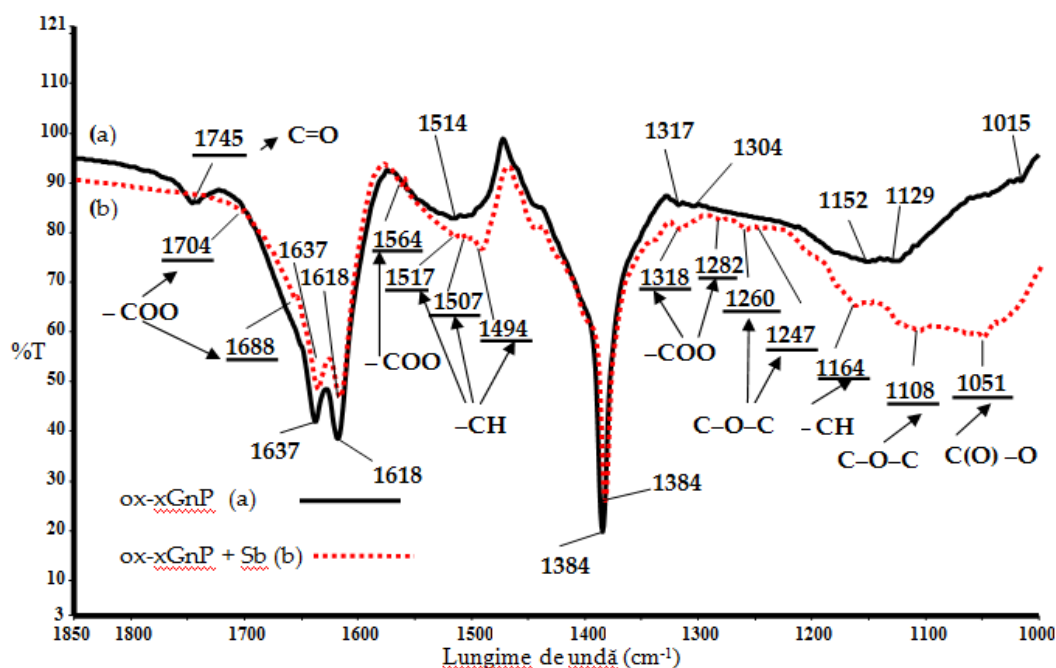


Figura 22. Spectre FT-IR a) ox-xGnP înainte de adsorbția de Sb (III) b) ox-xGnP după adsorbția de Sb (III) (ox-xGnP+Sb)

Prezența adsorbției Sb (III) a fost evidențiată prin dispariția benzii de vibrații de la 1745 cm^{-1} , specifică pentru grupul C=O, din ox-xGnP și a apariției benzilor de vibrații - COO la 1704 cm^{-1} , 1688 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} , 1318 cm^{-1} și 1282 cm^{-1} . Vibrațiile caracteristice grupării C-O-C la 1260 cm^{-1} , la 1247 cm^{-1} și la 1108 cm^{-1} și cele specifice grupării C(O)-O la 1051 cm^{-1} [246] au fost observate înainte și după adsorbție. În plus, benzile de adsorbție la 1517 cm^{-1} , la 1507 cm^{-1} , la 1494 cm^{-1} și la 1164 cm^{-1} , specifice pentru grupările -CH, au fost observate și după procesul de adsorbție [247-250].

Studiul morfologic al nanomaterialelor oxidate ox-xGnP și ox-xGnP+Sb a fost efectuat prin microscopie electronică de scanare. În figura 23 (a) respectiv 23 (c), este prezentat SEM-ul pentru ox-xGnP cu o mărire de 10.000x și 15.000x, care indică imagini ale electronilor secundari, unde se observă morfologia filmelor extrem de subțiri, cu o ușoară tendință de aglomerare și răsucire marginală. După sorbția Sb, pe probe, se observă particule luminoase, rotunde și poliedrice de Sb cu aspect relativ uniform. Imaginile SEM confirmă adsorbția Sb pe ox-xGnP.

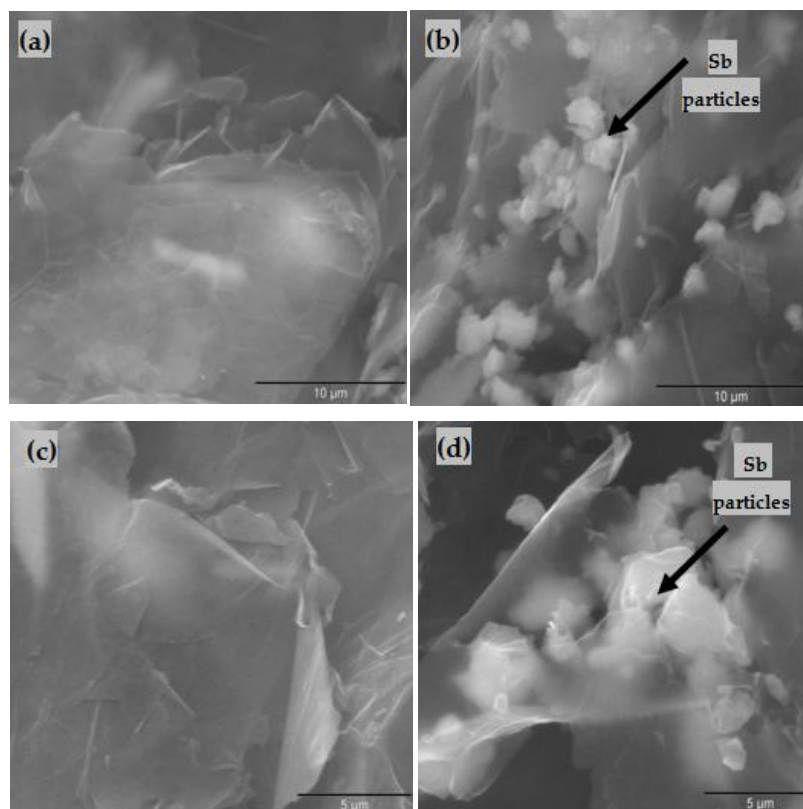


Figura 23. Imagini SEM (a,c) ox-xGnP înainte de adsorbția Sb la mărire de 10.000x și 15.000x (b,d) ox-xGnP după adsorbția Sb la mărire de 10.000x și 15.000x

În Figura 24 (a) este prezentată imaginea TEM a ox-GnP înainte de adsorbție, în timp ce în Figura 24 (b) este prezentată imaginea STEM a ox-GnP după adsorbția Sb. Ambele microfotografii prezintă o structură preponderent aglomerată, prima având o morfologie de hârtie creponată datorită morfologiei inițiale a xGnP [100]. Imaginea STEM prezintă particule de Sb care au o formă neregulată (asemenea imaginilor SEM), cu dimensiuni între 50 și 200 nm.

Proba ox-xGnP nu prezintă morfologia hartiei creponate. În Figura 24 (c), analiza elementară (EDX) indică prezența unor cantități mici de Sb.

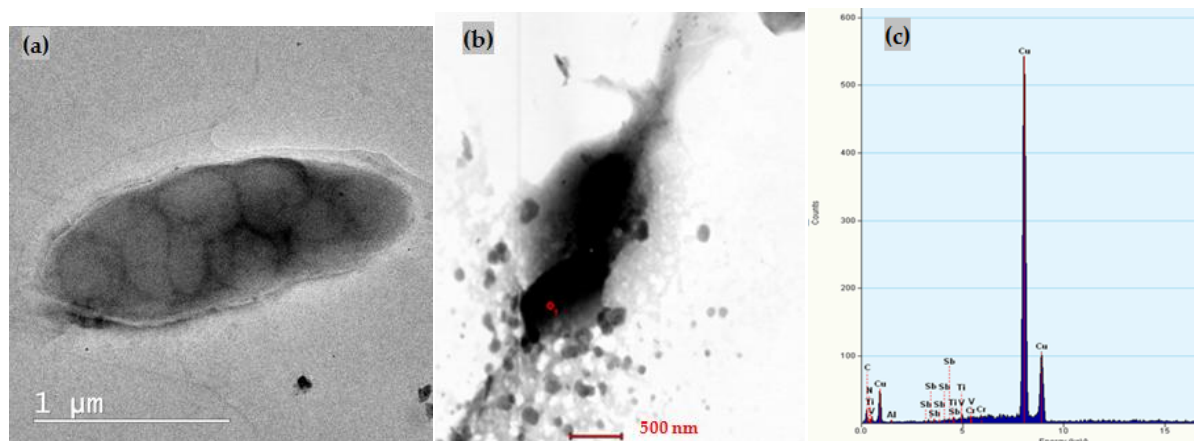


Figura 24. (a) Imaginea TEM a ox-xGnP înainte de adsorbția Sb; (b) imaginea STEM a ox-xGnP după adsorbția Sb; (c) Analiza EDX a ox-xGnP după adsorbția Sb

5.4. Studiul de sorbție. Efectele parametrilor de adsorbție

Pentru a optimiza adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP din soluția apoasă, au fost investigate efectele următorilor parametri: pH-ul soluțiilor de sorbție, cantitatea de ox-xGnP, timpul de contact, temperatura la care a avut loc procesul de adsorbție și concentrația inițială de Sb (III).

5.4.1. Efectul pH-ului asupra capacității de adsorbție a Sb (III) din soluțiile apoase studiate pe domeniul de pH 4,0-11,0

În studiul nostru în intervalul de pH 5,0-9,0, a fost observată o creștere semnificativă a capacității de sorbție a Sb (III) pe suprafața ox-xGnP, de la 7,40 la 16,0 mg g⁻¹, apoi a scăzut, înregistrând la pH 11,0 o valoare de 9,60 mg g⁻¹, așa cum se arată în Figura 25. Influența pH-ului soluției asupra capacității de adsorbție este un fenomen complex datorat atât speciei de ioni metalici din soluție, cât și modificărilor grupelor funcționale de pe suprafața materialului adsorbant.

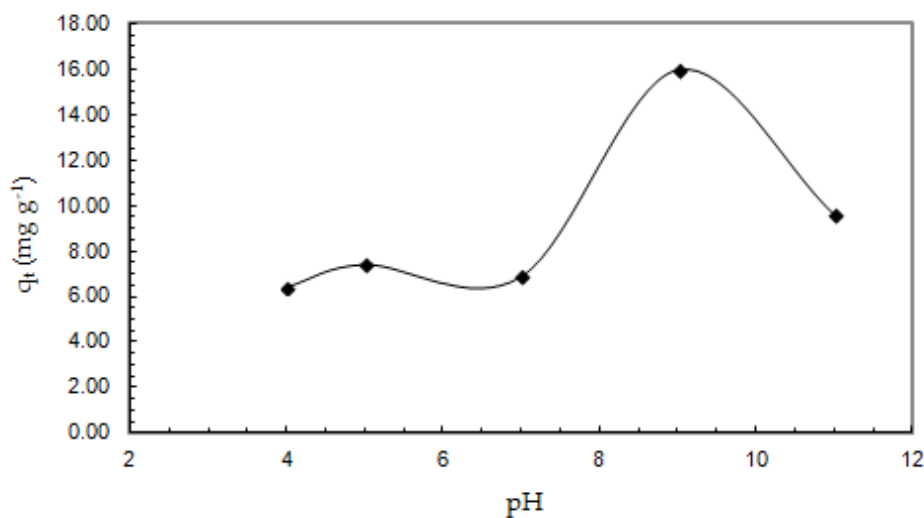


Figura 25. Efectul pH-ului soluțiilor asupra capacității de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP (0,7 mg L⁻¹ Sb (III), 1,0 mg ox-xGnP /100 mL soluție, T=20°C și timp de contact 30 min.)

Încărcarea negativă a suprafeței confirmată de analiza potențialului Zeta (Figura 26) oferă interacțiuni favorabile pentru adsorbția speciilor cationice, cea mai mare capacitate de adsorbție fiind găsită la pH=9,0, unde potențialul Zeta este cel mai negativ. Prin creșterea pH-ului, valorile potențialului ζ variază de la -13,7 mV (pH=4,0) până la -63,4 mV (pH=9,0). La o valoare mai mare a pH-ului, sarcina negativă a ox-xGnP crește; la un pH de 9,0, fiind observată cea mai mare stabilitate coloidală datorată repulsiei electrostatice dintre particule.

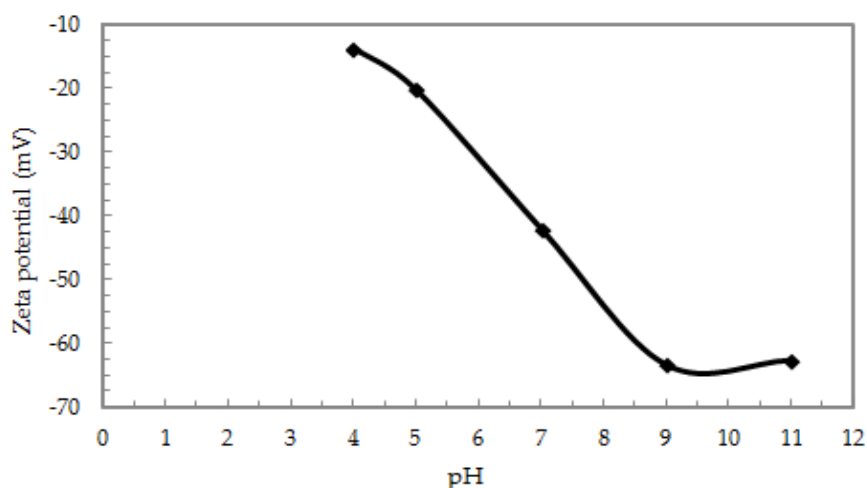


Figura 26. Curba potențialului Zeta a suspensiei ox-xGnP față de pH

În domeniul de pH cuprins între 4,0 și 10,0, speciile indicate în literatură sunt $[\text{HSbO}_2]$ și $\text{Sb}(\text{OH})_3$, în soluții apoase. La valori ale pH-ului mai mari $> 10,0$, au fost menționate anterior prezența speciilor $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ și $[\text{SbO}_2]^-$ [253,254]. Experimentele s-au efectuat la pH 7,0, datorită aplicărilor ulterioare ale rezultatelor în îndepărtarea Sb (III) din probele de apă potabilă pentru care intervalul de pH comun este între 6,0 și 8,0.

5.4.2. Efectul cantității de ox-xGnP asupra procesului de adsorbție

Pentru a evalua influența cantității ox-xGnP asupra adsorbției, s-au efectuat experimente de sorbție la pH=7,0, T=293 K, concentrații ale Sb de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ și $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ și cantități de 1,0 și 2,0 mg ox-xGnP. Datele prezentate în Tabelul 28 arată o capacitate de adsorbție mai mică cu creșterea cantității de adsorbant. În următoarele experimente s-a utilizat cantitatea de 1,0 mg ox-xGnP.

Tabel 28. Efectul cantității sorbentului asupra capacității de sorbție

Cantitatea de ox-xGnP (mg)	Concentrația de Sb (III) (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})
1,0	0,3	3,60
1,0	0,7	6,86
2,0	0,3	2,85
2,0	0,7	5,10

5.4.3. Efectul concentrației inițiale de Sb (III) asupra procesului de adsorbție

Figura 27 prezintă variația capacității de adsorbție cu timpul de contact pentru o cantitate de sorbent de 1,0 mg ox-xGnP și concentrații inițiale de 0,1, 0,3, 0,5 și 1,0 mg L⁻¹ Sb (III). S-a observat că valoarea capacității de adsorbție crește cu creșterea concentrației inițiale de Sb (III). Valori staționare (stabile) ale capacității de adsorbție sunt atinse în toate experimentele la aproximativ 25 de minute.

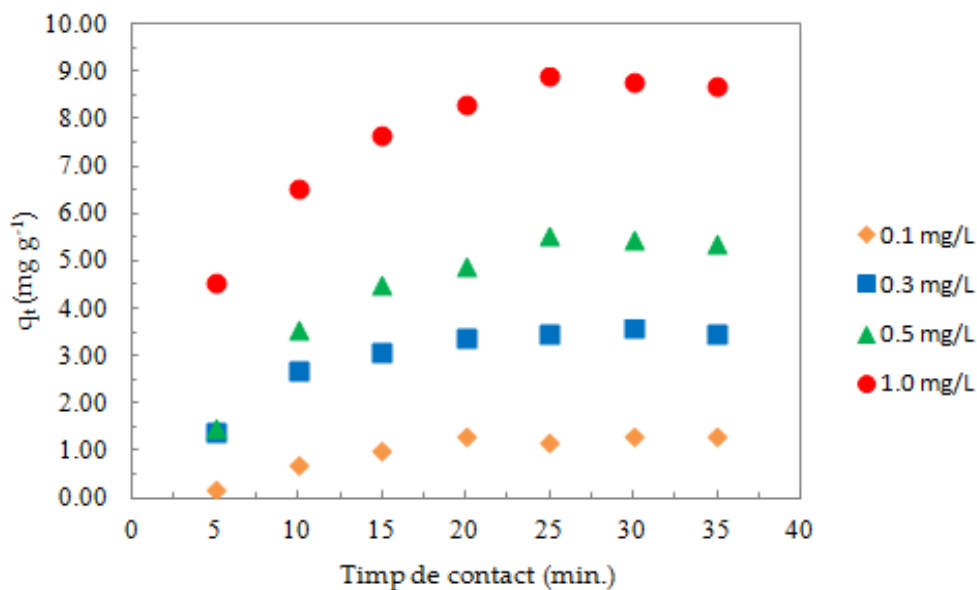


Figura 27. Efectul concentrației inițiale de Sb (III) asupra sorbției pe ox-xGnP (pH 7,0, 1,0 mg de ox-xGnP/100 mL soluție și T=20°C).

5.4.4. Efectul timpului de contact și al temperaturii asupra procesului de adsorbție

Efectul timpului de contact și al temperaturii asupra procesului de adsorbție a fost studiat pentru sisteme care conțin 1,0 mg ox-xGnP în soluții de Sb (III) cu concentrația inițială de 1,0 mg L⁻¹, la pH 7,0 și temperaturi de 20 °C, 25 °C și 30 °C, așa cum se arată în Figura 28.

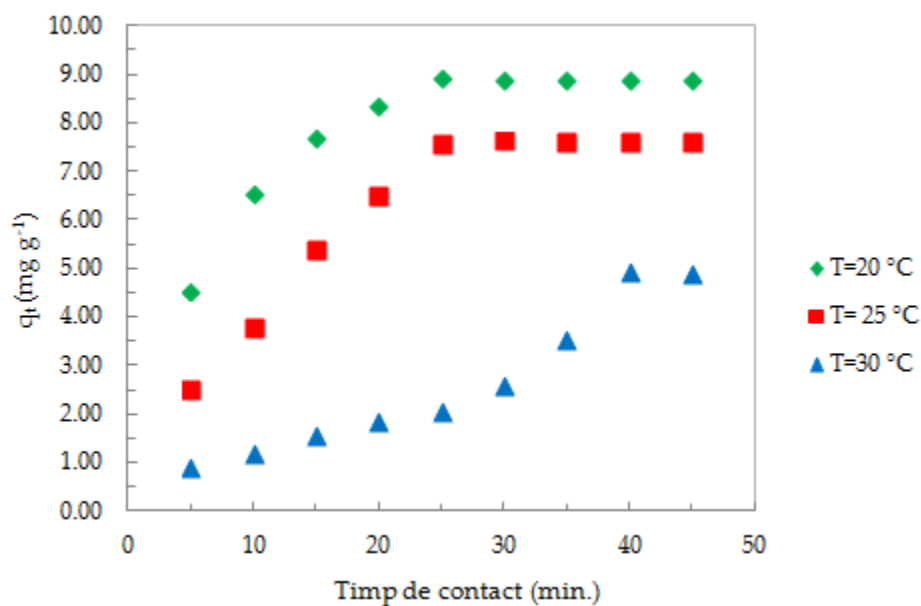


Figura 28. Efectul timpului de contact și al temperaturii de adsorbției al Sb (III) asupra ox-xGnP (pH = 7,0, 1,0 mg de ox-xGnP/100mL soluție)

O creștere inițială a capacității de adsorbție (q_t) a Sb (III) a fost observată în primele 20 de minute, apoi a rămas constantă în timpul experimentului. Prin creșterea temperaturii, valorile capacității de adsorbție scad. Timpul necesar pentru atingerea echilibrului în intervalul de temperatură 20-30°C variază între 25 și 40 de minute.

Având în vedere studiul de variație al parametrilor, condițiile de lucru optime au fost următoarele: pH=7,0, 1,0 mg ox-xGnP/100 mL soluție, T=293 K, 1,0 mg L⁻¹ Sb (III), timp de contact de 25 min.

5.5. Studiul cineticii adsorbției

Pentru a investiga cinetica mecanismului de adsorbție, datele experimentale obținute în acest studiu au fost evaluate pe baza următoarelor modele cinetice: modelul cinetic de ordin I, modelul cinetic de ordin II și difuzia intra-particule. Ecuația modelului cinetic de ordin I este dată de Lagergren [266] și este scrisă după cum urmează:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (29)$$

unde: q_t - cantitatea de Sb (III) adsorbită pe ox-xGnP la momentul t , (mg g⁻¹), q_e - cantitatea de Sb (III) adsorbită pe ox-xGnP la echilibru, (mg g⁻¹), k_1 este constanta ecuației de ordin I (min⁻¹) și t este timpul de contact (min.). Constanta k_1 a fost obținută din reprezentarea $\ln(q_e - q_t)$ față de t .

Datele obținute pentru adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP au fost de asemenea analizate prin ecuația cineticii de ordin II, dată de următoarea ecuație [267,268]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (30)$$

unde: q_t -este cantitatea de Sb (III) adsorbită pe ox-xGnP la momentul t , (mg g^{-1}), q_e - cantitatea de Sb (III) la ox-xGnP la echilibru, (mg g^{-1}), k_2 este constanta de viteză a ecuației cinetice de ordin II, ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) și t este timpul de contact (min.). Constanta de viteză k_2 a fost obținută din dependența t/q_t față de t .

Modelul difuziei intra-particule [269] este dat de următoarea ecuație:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (31)$$

unde, q_t - cantitatea de Sb (III) adsorbită pe ox-xGnP la momentul t , (mg g^{-1}), k_{id} este constanta de difuzie intra-particule ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), t este timpul de contact ($\text{min}^{1/2}$) și C (mg g^{-1}) este o constantă, direct proporțională cu grosimea stratului limită. Constanta k_i este obținută din reprezentarea q_t față de $t^{1/2}$.

Criteriul de evaluare a aplicabilității celor trei modele cinetice a fost coeficientul de determinare prezentat în Tabelul 29. Cea mai mare valoare a lui R^2 a fost obținută pe baza modelului cinetic de ordinul I. Mai mult, valoarea capacității de adsorbție obținută experimental la echilibru este în concordanță cu valoarea capacității de adsorbție calculată pe baza modelului cinetic de ordinul I (Tabelul 29), indicând faptul că procesul de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP se potrivește mai bine cu acest model.

Tabel 29. Parametrii obținuți pentru diferite modele cinetice de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP, T=293 K

$q_{e \text{ exp.}}$ (mg g^{-1})	Modelul cineticii de ordin I			Modelul cineticii de ordin II			Modelul de difuzie intra-particule		
	Parametrii modelului		Parametrul de performanță	Parametrii modelului		Parametrul de performanță	Parametrii modelului		Parametrul de performanță
	$q_{e \text{ cal.}}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e \text{ cal.}}$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	C (mg g^{-1})	R^2
8,91	8,10	0,129	0,999	11,3	199	0,998	1,64	1,17	0,978

5.6. Studiul izotermelor de adsorbție

Izotermele de adsorbție descriu modul în care Sb (III) adsorbit interacționează cu ox-xGnP, furnizând informații despre natura interacțiunilor care apar în proces. Pentru a descrie aceste procese, au fost utilizate în acest studiu, modelele Langmuir și Freundlich.

Modelul Langmuir este un model bazat pe adsorbția monostratului și omogenitatea suprafeței, a cărei ecuație (1) [151] este prezentată în capitolul 2.2.2. Un alt parametru important, calculat din izoterma Langmuir, este constanta factorului de separare, R_L care este dat de Ec. 3, prezentată în capitolul 2.2.2.

Modelul Freundlich se bazează pe adsorbția multistrat și pe eterogenitatea suprafeței, fiind un model empiric, a cărei ecuație (4) [270] este prezentată în capitolul 2.2.2.

Parametrii calculați pe baza celor două modele, Freundlich și Langmuir la trei temperaturi diferite, sunt prezentați în Tabelul 30.

Tabel 30. Parametrii izotermelor pentru adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP

T (K)	Izoterma Freundlich				Izoterma Langmuir			
	Parametrii izotermei			Parametru de performanță	Parametrii izotermei			Parametru de performanță
	K_F	n	1/n	R^2	K_L (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R_L	R^2
T=293	9,66	1,45	0,69	0,965	1,04	18,2	0,49	0,994
T=298	8,88	1,51	0,66	0,965	1,23	15,3	0,45	0,989
T=303	4,66	1,50	0,66	0,849	1,36	7,65	0,42	0,923

Figura 29 prezintă izotermele de adsorbție Freundlich și Langmuir ale Sb (III) pe ox-xGnP la temperaturile de 293 K, 298 K și 303 K.

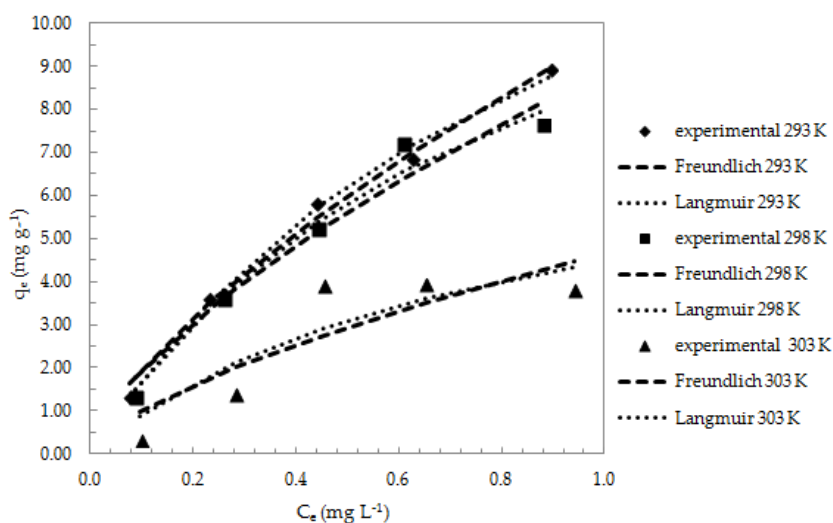


Figura 29. Izotermele non-liniare Freundlich și Langmuir a Sb (III) pe ox-xGnP. (pH=7, 1mg ox-xGnP/100 mL soluție, T=293 K, 298 K, 303 K, timp de contact 25 minute)

Criteriul pentru selectarea izotermei care se potrivește cel mai bine datelor experimentale este R^2 . Valorile prezentate în Tabelul 30 indică faptul că modelul Langmuir se potrivește cel mai bine datelor experimentale la echilibrul izotermic. Conform acestui model, adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP se realizează pe suprafețe omogene în monostrat. Capacitatea maximă de adsorbție la $T = 293$ K, calculată pe baza izotermei Langmuir este $q_m = 18,2$ mg g^{-1} față de $q_{exp} = 8,91$ mg g^{-1} . Valorile R_L obținute pentru cele trei temperaturi prezentate în Tabelul 30 sunt între 0,42-0,49, ceea ce confirmă faptul că adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP este favorabilă.

5.7. Studiu termodinamic

În acest studiu s-au calculat și parametrii termodinamici asociați cu procesul de adsorbție, care oferă informații despre tipul de interacțiuni care au loc. Parametrii termodinamici, și anume energia liberă Gibbs (ΔG^0 , kJ mol^{-1}), entalpia (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) și entropia (ΔS^0 , J $mol^{-1}K^{-1}$), ar putea oferi date despre dimensiunea procesului de adsorbție prin variația energiei interne pe tot parcursul acestuia. Parametrii au fost determinați pe baza următoarelor ecuații [271]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (32)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (33)$$

Pe baza ecuațiilor 32 și 33, se obțin ecuațiile 34 și 35:

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_L \quad (34)$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (35)$$

unde:

K_L este constanta de echilibru Langmuir ($L \text{ mol}^{-1}$); R este constanta universală a gazelor ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ mol^{-1}); T este temperatura absolută (K); ΔH^0 este entalpia standard (ΔH^0 , kJ mol^{-1}); ΔS^0 este entropia standard (ΔS^0 , J $mol^{-1}K^{-1}$).

ΔH^0 și ΔS^0 sunt determinate din panta și intersecția curbei van't Hoff și $\ln K_L$ versus de $1/T$ (Figura 30). Valorile calculate sunt prezentate în Tabelul 32.

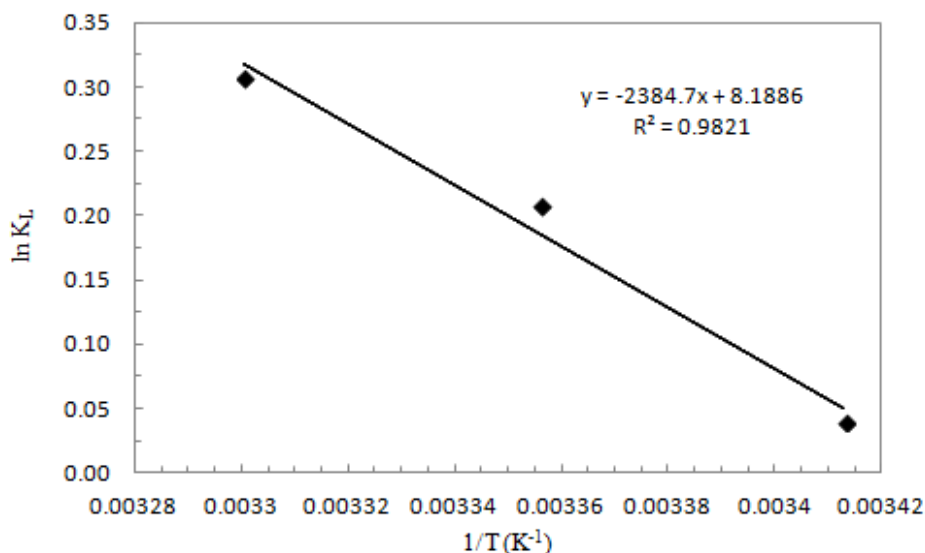


Figura 30. Curba Van't Hoff pentru adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP

Tabel 31. Parametrii termodinamici ai adsorbției Sb (III) pe ox-xGnP. ΔH^0 : entalpia, ΔS^0 : entropia, ΔG^0 : energia liberă Gibbs

ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)		
		T=293 (K)	T=298 (K)	T=303 (K)
-19,8	0,068	-39,8	-40,1	-40,5

Valoarea negativă a ΔG^0 indică faptul că procesul de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP este spontan și favorabil termodinamic, adsorbatul având o afinitate ridicată pentru adsorbant. Valoarea negativă a ΔH^0 indică faptul că procesul este exoterm. Acest lucru este confirmat și de scăderea K_L cu temperatura. Valoarea pozitivă a ΔS^0 obținută din datele procesului de adsorbție sugerează o dispunere întâmplătoare/aleatorie la interfața solid-soluție în timpul adsorbției Sb (III) pe ox-xGnP și de asemenea, posibilitatea modificărilor structurale sau reajustărilor în complexul adsorbant-adsorbat [271,272].

5.8. Mecanismul propus pentru adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP

Pentru studiul nostru, la determinarea mecanismului de adsorbție, au fost luate în considerare următoarele rezultate ale studiilor:

- (1) Modelul de adsorbție este de tip Langmuir, ceea ce înseamnă că centrele active pe suprafața ox-xGnP au fost identice, uniform distribuite și nu s-au influențat reciproc;
- (2) Pe baza datelor de literatură [277] specia activă din soluție la pH=7 este acidul antimonios Sb(OH)₃ [253], iar pozițiile active de pe suprafața ox-xGnP au fost -COO, evidențiate prin analiza FT-IR.

Mecanismul (Figura 31) este formulat după cum urmează:

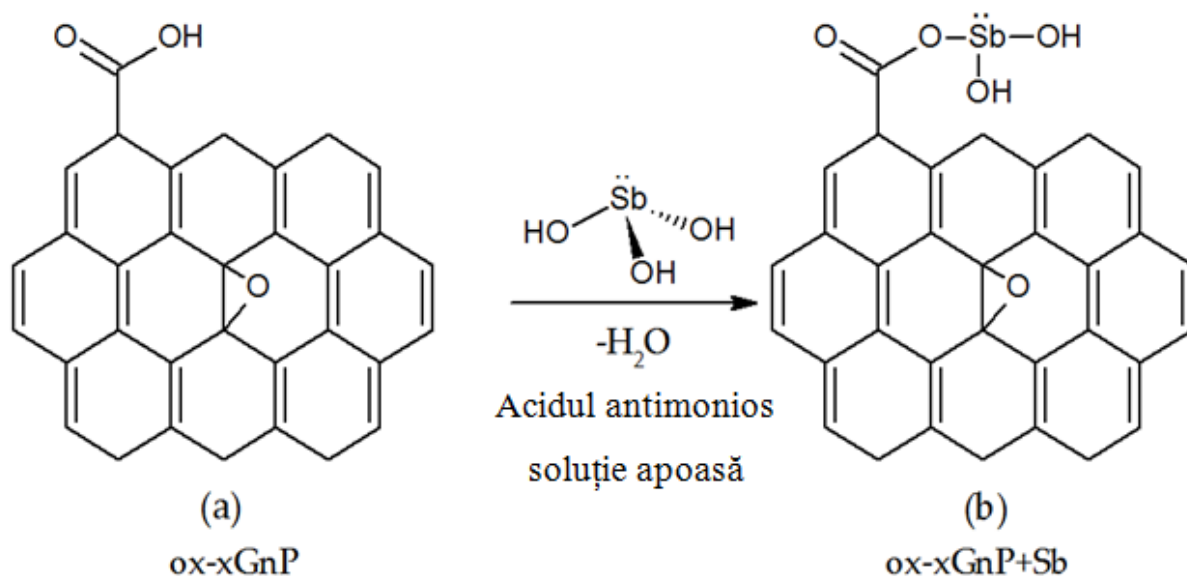


Figura 31. Mecanismul propus pentru adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP, (a) ox-xGnP, (b) ox-xGnP + Sb

Uniformitatea distribuției pozițiilor active pe suprafața ox-xGnP este demonstrată de imaginea SEM (Figura 23 b). Faptul că specia activă a Sb (III) este $\text{Sb}(\text{OH})_3$ este susținută atât de analizele STEM cât și de EDX, pe de o parte (Figura 24 b,c), care au evidențiat prezența Sb cât și de valorile negative ale potențialului Zeta. Stabilizarea ionului tetraedric adsorbit este vizibilă în imaginea SEM (Figura 23 d).

5.10. Aplicații de mediu

Pentru a utiliza ox-xGnP ca adsorbant pentru îndepărtarea Sb (III) din diferite ape contaminate cu acest metal, capacitatea de adsorbție a fost studiată pe probe reale. Studiile au cuprins analiza mai multor tipuri de ape prezentate în Tabelele 33 și 34.

Probele prezentate în Tabelul 33 au fost fortificate cu $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ Sb (III), deoarece concentrația de Sb măsurată a fost sub limita de cuantificare a metodei ICP-OES. În Tabelul 33 sunt prezentate caracteristicile probelor studiate.

Tabel 33. Prezentarea probelor de apă

Parametrii	Probe de apă /Compoziție chimică			
	Apă minerală necarbogazificată, supermarket	Apă minerală carbogazificată, forte, supermarket	Apă de la robinet, din laboratorul nostru	Apă de suprafață, Bipea MR

pH	7,40±0,04	6,89±0,04	7,69±0,04	7,90±0,04
Conductivitate (μS/cm)	492±1,0	1766±1,0	425±1,0	622±1,0
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	61,1±0,46	131±0,51	57,8±0,42	92,6±0,35
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	27,6±0,40	31,1±0,45	6,25±0,38	12,5±0,25
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	2,80±0,31	168±1,53	11,8±0,20	2,49±0,27
K ⁺ (mg L ⁻¹)	0,417±0,02	2,38±0,31	2,31±0,25	2,49±0,26
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	2,83±0,18	< 1,4*	26,9±0,67	28,4±0,60
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	22,2±0,40	0,28±0,01	34,6±0,56	65,8±0,70
HCO ₃ ⁻ (g L ⁻¹)	0,34±0,02	1,04±0,05	0,084±0,003	0,084±0,003

* Valoarea reprezintă limita de cuantificare a metodei

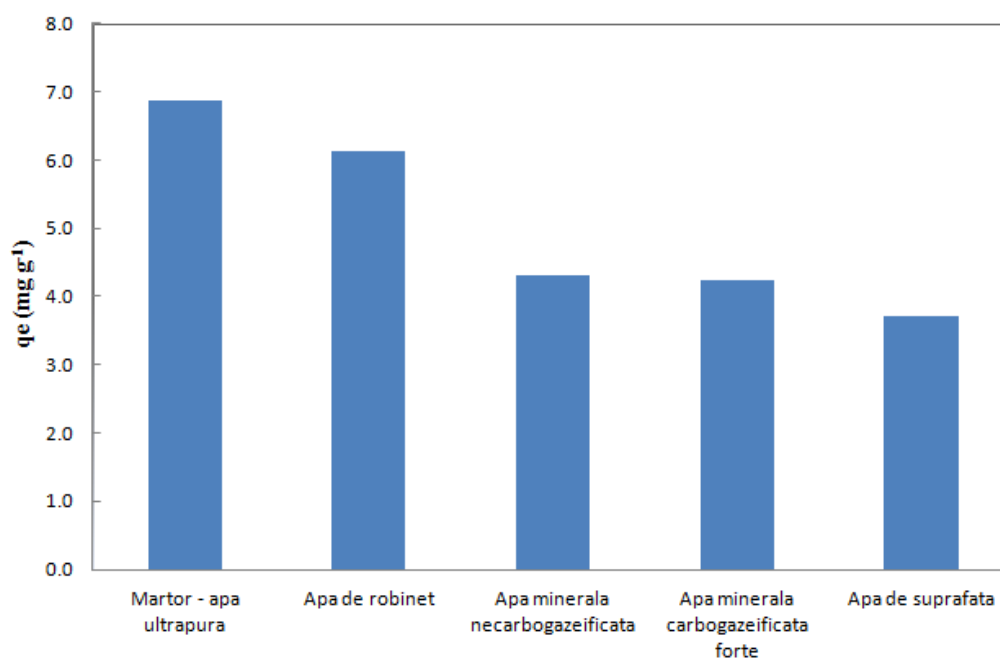


Figura 32. Capacitatea de adsorbție a Sb (III) din diferite probe reale (pH=7,0, 0,7 mg ox-xGnP/100 mL soluție, T=293 K, timp contact 25 minute)

Din Figura 32, se poate observa că cea mai mare capacitate de adsorbție a Sb (III) (6,86 mg g⁻¹) a fost obținută pentru apa ultrapură și cea mai scăzută pentru apa de suprafață (3,70 mg g⁻¹). Pentru apa de la robinet, capacitatea de sorbție a Sb (III) a fost de 6,14 mg g⁻¹, urmată de

capacitatea de adsorbție a Sb (III) pentru apa minerală necarbogazificată ($4,30 \text{ mg g}^{-1}$) și de apă minerală carbogazificată forte ($4,24 \text{ mg g}^{-1}$). Capacitatea de adsorbție a Sb (III) din apa de la robinet a fost cea mai apropiată de apa ultrapură, datorită conținutului scăzut de cationi bivalenți (Ca^{2+} și Mg^{2+}) și poluanți organici, ceea ce este confirmat și de conductivitatea scăzută prezentată în Tabelul 33. Capacitatea de adsorbție Sb (III) mai mică pentru celelalte probe de apă este justificată de prezența cationilor bivalenți (Ca^{2+} și Mg^{2+}) care pot concura cu analitul de interes pentru ocuparea pozițiilor active de pe suprafața ox-xGnP [280,281]. În cazul apei de suprafață, capacitatea de adsorbție mai scăzută în comparație cu celelalte tipuri de apă ar putea fi justificată atât de prezența cationilor bivalenți cât și de prezența poluanților organici. Prezența cationilor în acest caz au determinat o scădere cu aproximativ 50% a capacității de adsorbție a Sb (III) din apa de suprafață comparativ cu apa ultrapură [280].

Capacitatea de adsorbție a Sb (III) utilizând ox-xGnP a mai fost testată pe trei probe de apă salină cu un conținut de Na de 90 g L^{-1} , a căror compoziție chimică este prezentă în Tabelul 34. Probele au fost prelucrate conform cap. 5.2.3. Concentrația de stibiu determinată în cele trei probe s-a situat între $0,138 - 0,289 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabel 34. Prezentarea probelor de apă salină

Parametrii	Probe de apă salină/Compoziție chimică		
	P 1	P 2	P 3
pH	10,1±0,04	10,1±0,04	10,1±0,04
Conductivitate ($\mu\text{S/cm}$)	139,0±1,0	138,9±1,0	138,8±1,0
Sb (mg L^{-1})	0,246±0,06	0,289±0,06	0,138±0,06
Ca^{2+} % (v/v)	4,90±0,01	11,1±0,01	9,40±0,01
Mg^{2+} (mg L^{-1})	1,92±0,01	2,90±0,01	2,83±0,01
P % (v/v)	1,24±0,01	1,00±0,01	1,13±0,01
K^{+} % (v/v)	2,89±0,01	0,18±0,01	0,21±0,04
Cl^{-} % (v/v)	3,28±0,08	1,72±0,06	1,91±0,06
SO_4^{2-} % (v/v)	2,25±0,13	0,79±0,08	0,97±0,09

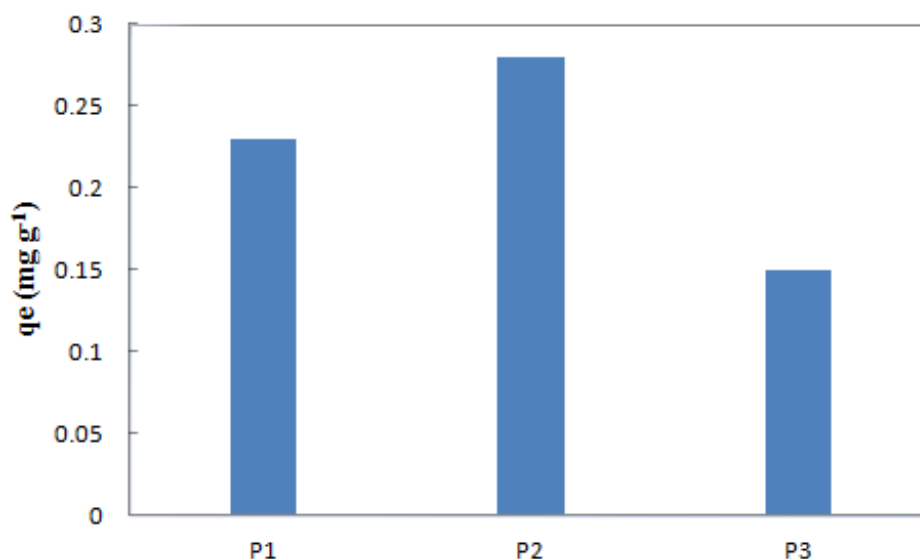


Figura 33. Capacitatea de adsorbție a Sb (III) din probe de apă salină (pH=7,0, 1 mg ox-xGnP/100 mL soluție, T=293 K, timp contact 25 minute)

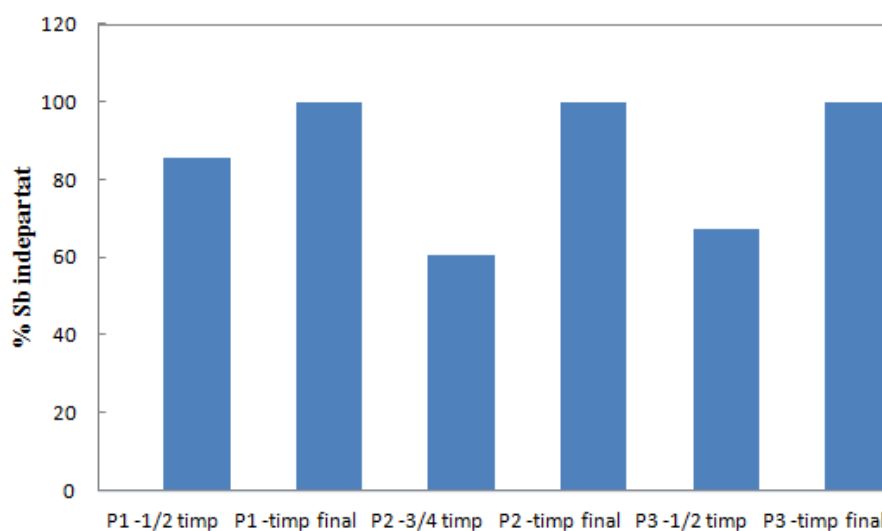


Figura 34. Gradul de îndepărtare a Sb (III) din probele de apă salină (pH=7,0, 1 mg ox-xGnP/100 mL soluție, T=293 K, timp contact 25 minute)

Din datele obținute, prezentate în Figurile 33 și 34, s-a observat că la jumătatea timpului de contact procentul de îndepărtare a fost de 60-80%, ca la finalul timpului de contact, gradul de îndepărtare al Sb să fie de 100%, pentru toate cele trei probe. Capacitățile de adsorbție pentru cele trei probe sunt corelate cu concentrația de Sb existentă în cele trei probe.

Concluzii

Studiul experimental prezentat în acest capitol a avut ca scop evaluarea adsorbției Sb (III) prin utilizarea ox-xGnP ca adsorbant. Materialul ox-xGnP a fost caracterizat prin tehnici de analiză ca TGA, FT-IR, BET, SEM și TEM STEM/EDX. Influența pH-ului soluțiilor, a concentrației ox-xGnP, a timpului de contact, a concentrației inițiale a Sb (III) și a temperaturii au fost studiate pentru optimizarea procesului de sorbție. Studiul acestor parametri a evidențiat cea mai bună capacitate de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP la pH=7,0, 1,0 mg ox-xGnP/100 mL soluție, T=293K, 1,0 mg L⁻¹ Sb (III), timp de contact de 25 minute. Rezultatele adsorbției Sb (III) pe ox-xGnP au arătat că cea mai bună corelare a datelor cinetice a fost descrisă de modelul cinetic de ordin I. Izotermele de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP au fost descrise de modelul izotermei Langmuir mai bine decât izoterma Freundlich. Capacitatea maximă de adsorbție obținută din izoterma Langmuir a fost de 18,2 mg g⁻¹. Parametrii termodinamici studiați au arătat că procesul de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP este exoterm și spontan.

S-a studiat capacitatea de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP, în diferite probe de apă și rezultatele obținute au demonstrat influența cationilor bivalenți de Ca²⁺ și Mg²⁺ asupra capacității de sorbție a Sb (III) pe ox-xGnP, care au determinat o scădere a capacității de adsorbție a Sb (III) pentru probele de apă în care concentrațiile lor au fost mai mari comparativ cu celelalte probe în care concentrațiile au fost mai mici, precum și a condițiilor experimentale și a matricii probelor analizate.

De asemenea s-a propus și un mecanism de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP, pe baza datelor experimentale, care a identificat pozițiile active de pe suprafața ox-xGnP prin analiza FT-IR, ca fiind -COO, cât și pe baza datelor din literatură, care indică faptul că specia activă a Sb (III) este Sb(OH)₃ la pH=7. Mecanismul propus este susținut și de analizele: SEM, STEM/EDX și potențial zeta.

CAPITOLUL 6

6.1 CONCLUZII GENERALE

Pentru a realiza scopul propus - studiul adsorbției Sb (III) pe nanoplateletele exfoliate de grafit oxidat (ox-xGnP) în vederea evaluării potențialului ox-xGnP ca adsorbant pentru Sb (III), activitățile de cercetare întreprinse în cadrul tezei de doctorat au avut următoarele rezultate:

1. S-a dezvoltat și validat o metodă de determinare a Sb din ape potabile (apă de robinet) în domeniul de concentrații 2-30 μg L⁻¹, prin spectrometrie de emisie optică cu plasma

cuplată inductiv (ICP-OES) folosind instrumentul Optima 2100 DV ICP-OES System Perkin Elmer (Waltham, Ma, USA). Parametrii optimi de validare ai metodei dezvoltate sunt următorii: pentru liniaritate, valoarea coeficientului de corelație $r=0,9992$, limita de detecție, $LoD=1,14 \mu\text{g L}^{-1}$ și limita de cuantificare, $LoQ=3,42 \mu\text{g L}^{-1}$. Valoarea repetabilității obținută a fost de $s_r=0,55 \mu\text{g L}^{-1}$, valoarea acurateței fiind, de asemenea, de $\delta = 0,31 \mu\text{g L}^{-1}$, iar recuperarea a fost de 103%. Valoarea incertitudinii extinse ($k=2$), pentru concentrația medie de $11,1 \mu\text{g L}^{-1}$ cu un nivel de încredere de 95% a fost de $U=1,7 \mu\text{g L}^{-1}$. În absența rezultatelor colaborative interlaboratoare pentru determinarea performanței metodei, incertitudinea compusă oferă o estimare rezonabilă a reproductibilității.

2. S-a dezvoltat și validat o metodă analitică precisă pentru determinarea Sb în apa minerală naturală cu analiza directă a probelor de apă minerală. Este o măsurătoare simplă, ieftină și rapidă, caracterizată prin recuperare ridicată la o concentrație scăzută de Sb, determinată din apa minerală carbogazoasă, prin tehnica ICP-OES. În intervalul de concentrație studiat $2-20 \mu\text{g L}^{-1}$, panta curbei de calibrare, exprimată prin coeficientul de corelație $r=0,9992$, limitele de detecție $LoD=0,67 \mu\text{g L}^{-1}$ și cuantificare $LoQ=2,01 \mu\text{g L}^{-1}$, o valoare de $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ pentru abaterea standard de repetabilitate (s_r), acuratețea de $\delta=0,16 \mu\text{g L}^{-1}$ și recuperarea de 102%, satisfac criteriile de acceptare impuse de legislația în vigoare. Valoarea incertitudinii extinse cu un nivel de încredere de 95% ($k=2$) este de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ obținută pentru concentrația de $Sb=4,10 \mu\text{g L}^{-1}$.

3. S-a dezvoltat și optimizat metoda adaosurilor standard (SAM) pentru analiza comparativă a apelor minerale carbogazoase cu metoda curbei de calibrare (CCM). Coeficienții de corelație ai curbelor de calibrare obținute prin metoda adaosurilor standard au variat între $r=0,9990 \div 0,9999$.

Concentrația de Sb în apele minerale analizate s-a situat sub limita de detecție (LoD) a metodei dezvoltate pe baza metodei curbei de calibrare (CCM). Metoda adaosurilor standard (SAM) oferă câteva avantaje mari în ceea ce privește eliminarea interferențelor datorate matricei și scăderea limitei de detecție de la $0,67$ la $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$.

4. Pentru determinarea stibiului din PET a mai fost dezvoltată o metodă simplă, ieftină și rapidă de determinare a Sb în intervalul $10 - 500 \text{ mg Kg}^{-1}$, pe baza unei metode originale de digestie cuplată cu tehnica de măsurare ICP-OES. Metoda de digestie, dezvoltată și

optimizată pentru acest studiu, utilizează un singur reactiv de digestie (HNO_3), comparativ cu alte metode prezentate în literatura de specialitate și cu timpul de digestie mai scurt. Reactivul este prietenos cu echipamentul de măsurare, asigură un timp redus de digestie (45 de minute), având astfel un consum redus de energie (0,15 KWh/probă) și utilizează echipamente standard de mineralizare. În intervalul de concentrație studiat, panta curbei de calibrare, exprimată prin coeficientul de corelație $r=0,9999$, abaterea standard a repetabilității, $s_r=1,27 \text{ mg Kg}^{-1}$, abaterea standard relativă, $\text{RSD}=0,49\%$, acuratețea determinată pe baza gradului de recuperare, care variază între $R=85\% \div 96\%$, satisface cerințele chimiștilor pentru acești parametri, fiind comparabili cu datele din literatura de specialitate. Valoarea incertitudinii extinse este de $8,4 \text{ mg Kg}^{-1}$ cu un nivel de încredere de 95% ($k=2$), obținut pentru conținutul de Sb de 260 mg Kg^{-1} .

5. Nanoplateletele exfoliate de grafit oxidat (ox-xGnP) a fost caracterizat prin tehnici de analiză ca TGA, FT-IR, BET, SEM și TEM STEM/EDX, înainte cât și după adsorbția Sb.
6. S-a studiat influența parametrilor de adsorbție pentru optimizarea procesului de sorbție și anume:
 - influența pH-ului soluțiilor în domeniul de pH cuprins între 4,0-11,0.
 - influența cantității ox-xGnP între 1,0-2,0 mg;
 - influența timpului de contact;
 - influența concentrației inițiale a Sb (III) între 0,1-1,0 mg L^{-1} .
 - și influența temperaturii între 20°C-30°C.

Studiul acestor parametri a evidențiat cea mai bună capacitate de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP la $\text{pH}=7,0$, 1,0 mg ox-xGnP/100 mL soluție, $T=293\text{K}$, 1,0 mg L^{-1} Sb (III), timp de contact de 25 minute.

7. S-a studiat cinetica procesului de adsorbție pe baza a trei modele cinetice: modelul cinetic de ordin I, modelul cinetic de ordin II și difuzia intra-particule. Rezultatele adsorbției Sb (III) pe ox-xGnP au arătat că cea mai bună corelare a datelor cinetice a fost descrisă de modelul cinetic de ordin I.
8. Studiul izotermelor de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP au fost descrise prin două modele: modelul izotermei Langmuir și modelul izotermei Freundlich. Valoarea coeficientului de determinare, R^2 a arătat că modelul Langmuir se potrivește cel mai

bine datelor experimentale la echilibru izotermic, adsorbția Sb (III) pe ox-xGnP realizându-se pe suprafețe omogene în monostrat. Capacitatea maximă de adsorbție obținută din izoterma Langmuir a fost de 18,2 mg g⁻¹.

9. S-au studiat de asemenea parametrii termodinamici și anume: energia liberă Gibbs (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), entalpia (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) și entropia (ΔS^0 , J mol⁻¹K⁻¹), care au arătat că procesul de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP este exoterm și spontan. Valoarea pozitivă a ΔS^0 obținută din datele procesului de adsorbție sugerează o dispunere întâmplătoare/aleatorie la interfața solid-soluție în timpul adsorbției Sb (III) pe ox-xGnP și de asemenea, posibilitatea modificărilor structurale sau reajustărilor în complexul adsorbant-adsorbat.
10. S-a studiat capacitatea de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP, în diferite probe de apă și rezultatele obținute au demonstrat influența cationilor bivalenți de Ca²⁺ și Mg²⁺ asupra capacității de sorbție a Sb (III) pe ox-xGnP, care au determinat o scădere a capacității de adsorbție a Sb (III) pentru probele de apă în care concentrațiile lor au fost mai mari comparativ cu celelalte probe în care concentrațiile au fost mai mici, precum și a condițiilor experimentale și a matricii probelor analizate.
11. De asemenea s-a propus și un mecanism de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP, pe baza datele experimentale, care a identificat pozițiile active de pe suprafața ox-xGnP prin analiza FT-IR, ca fiind -COO, cât și pe baza datelor din literatură, care indică faptul că specia activă a Sb (III) este Sb(OH)₃ la pH=7. Mecanismul propus este susținut și de analizele: SEM, STEM/EDX și potențial zeta.

6.2. ORIGINALITATEA LUCRĂRII

- dezvoltarea de metode pentru analiza Sb din ape potabile și minerale;
- dezvoltarea unei metode de digestie originale a polietilentereftalatului (PET);
- dezvoltarea unei metode de determinare a Sb din polietilentereftalat (PET);
- utilizarea ox-xGnP, pentru prima dată, în studierea adsorbției Sb (III);
- propunerea unui mecanism de adsorbție a Sb (III) pe ox-xGnP.

6.3. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Rezultatele experimentale ale studiilor elaborate în cadrul acestei teze, deschid viitoare direcții de cercetare, dintre care putem enumera:

- studii de cercetare privind migrarea Sb din polietilentereftalat (PET) în diverse băuturi;
- studii comparative de adsorbție competitivă a compușilor prezenți în apă;
- studii de sorbție utilizând sorbenți micști care conțin pe lângă nanostructurile utilizate și alte materiale anorganice.

CAPITOLUL 7

DISEMINAREA REZULTATELOR

7.1. ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

Lucrări publicate în reviste cotate ISI:

1. **Capră Luiza**, Manolache Mihaela, Ion Ion, Alina Catrinel Ion, Validation of a method for determination of antimony in drinking water by ICP-OES, *U.P.B. Sci. Bull., Series B: Chemistry and Materials Science*, 78, 2016, p.103.
2. **Luiza Capră**, Mihaela Manolache, Ion Ion, Elena Radu, Alina Catrinel Ion, The Optimization and Validation of a Method For Sb Determination From PET by ICP-OES, *Rev.Chim.*, (Bucharest), 68, No. 9, 2017 (Factor Impact 1,412).
3. Ileana Rădulescu, Marian Romeo Calin, Ion Ion, Alina Catrinel Ion, **Luiza Capră**, C.A. Simion, Gross Alpha, Gross Beta and Gamma Activities In Bottled Natural Water From Romania, *Romanian Reports in Physics* 69, 710, 2017 (Factor Impact 1,582).
4. Florinela Sârbu, Alina Catrinel Ion, **Luiza Capră**, Ion Ion, Thermodynamics Study on the Tetrahydrofuran Effect in Exfoliated Graphite Nanoplatelets and Activated Carbon Mixtures at Temperatures Between 293.15 and 308.15K, *Advances in Materials Science and Engineering*, Hindawi, Volume 2018. (Factor Impact 1,372).
5. **Luiza Capră**, Mihaela Manolache, Ion Ion, Rusăndica Stoica, Alina Catrinel Ion, Validation and Optimization of a Method For Sb Determination From Bottled Natural Mineral Waters By ICP-OES, *Rev.Chim. (Bucharest)*, 69, No. 8, 2018 (Factor Impact 1,412).
6. **Luiza Capră**, Mihaela Manolache, Ion Ion, Rusăndica Stoica, Gabriela Stîngă, Sanda Maria Doncea, Elvira Alexandrescu, Raluca Somoghi, Marian Romeo Calin, Ileana Rădulescu, Georgeta Ramona Ivan, Marian Deaconu, Alina Catrinel Ion, Adsorption of Sb (III) on Oxidized Exfoliated Graphite Nanoplatelets, *Nanomaterials* 2018, 8, 992; Doi:10.3390/Nano8120992, (Factor Impact 3,504).

Participări la conferințe:

1. **Luiza Capră**, Mihaela Manolache, Ion Ion, Alina Catrinel Ion, Validation and optimization of a method for Sb determination from drinking water by ICP-OES, Simpozionul International PRIOCHEM ed.11, Octombrie, 2015, București, Romania.
1. **Luiza Capră**, Mihaela Manolache, Ion Ion, Rusăndica Stoica, Alina Catrinel Ion, Validation and optimization of a method for Sb determination from mineral waters by ICP-OES, 3 rd International Conference on Chemical Engineering, ROMANIA, Iasi, 9-11 november 2016.

2. **Luiza Capră**, Mihaela Manolache, Ion Ion, Rusăndica Stoica, Georgeta Ivan, Alina Catrinel Ion, Adsorption of Sb (III) on Exfoliated Graphite Nanoplatelets (xGnP), 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE 2017, 6-9 September 2017, Poiana Brasov, Romania;

BIBLIOGRAFIE

3. Chowdhury, S.; Mazumder, M.A.J.; Al-Attas, O.; Husain, T. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *The Science of the total environment* **2016**, 569-570, 476-488, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.166.
4. Smichowski, P. Antimony in the environment as a global pollutant: a review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols. *Talanta* **2008**, 75, 2-14.
23. Gao G. Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications. London: Imperial College Press; 2004.
89. Lu, J.; Drzal, L.T.; Worden, R.M.; Lee, I. Simple Fabrication of a Highly Sensitive Glucose Biosensor Using Enzymes Immobilized in Exfoliated Graphite Nanoplatelets Nafion Membrane. *Chem. Mat.* **2007**, 19, 6240-6246, doi:10.1021/cm702133u.
100. Das, A.; Kasaliwal, G.R.; Jurk, R.; Boldt, R.; Fischer, D.; Stöckelhuber, K.W.; Heinrich, G. Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: a comparative study. *Composites Science and Technology* **2012**, 72, 1961-1967.
111. Elmer, P. BOSS B. C., FREDEEN J. K., Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Perkin Elmer, USA, 2004, chapter 4, p. 6.
112. Wang, X.; Liu, B.; Lu, Q.; Qu, Q. Graphene-based materials: fabrication and application for adsorption in analytical chemistry. *Journal of chromatography. A* **2014**, 1362, 1-15, doi:10.1016/j.chroma.2014.08.023.
119. Gupta, V.K.; Tyagi, I.; Sadegh, H.; Ghoshekand, R.S.; Makhlof, A.S.H.; Maazinejad, B. Nanoparticles as Adsorbent; A Positive Approach for Removal of Noxious Metal Ions: A Review. *Science, Technology and Development* **2015**, 34, 195-214, doi:10.3923/std.2015.195.214.
151. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society* **1918**, 40, 1361-1403.
175. Law No. 458, (2002), on the quality drinking water modified and completed by Government Decision no. 22/2017, Romanian Official Monitor, 03th of September 2017
183. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, Official Journal of the European Communities, L330, 32-54, amended by Commission Directive (EU) 2015/1787 of 6 October 2015, L 260/66, 07.10.2015, Brussels.
206. De Jesus, A.; Dessuy, M.B.; Huber, C.S.; Zmozinski, A.V.; Duarte, Á.T.; Vale, M.G.R.; Andrade, J.B. Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. *Microchemical Journal* **2016**, 124, 222-227, doi:10.1016/j.microc.2015.08.016.
209. **Capra, L.**; Manolache, M.; Ion, I.; Ion, A.C. Validation of a Method For Determination of Antimony in Drinking Water by ICP-OES. *University Politehnica Of Bucharest Scientific Bulletin Series B-Chemistry And Materials Science* **2016**, 78, 103-112.
210. Ion Gh. Tanase, Alexandru Pana, Gabriel Lucian Radu. Mihaela Buleandra, “Validarea metodelor analitice”, Editura Printech, 2007.
211. SR EN ISO 11885/2009 - Water quality. Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP -OES).

213. Cuantificarea incertitudinii de masurare in masurarea analitica” Ghid Eurachem/CITAC, Editia a II-a, Editura Ars Docendi, 2002.
214. **Capra, L.**; Manolache, M.; Ion, I.; Stoica, R.; Ion, A.C. Validation and Optimization of a Method for Sb Determination from Bottled Natural Mineral Waters by ICP-OES. *Revista de Chimie* **2018**, *69*, 2102-2106.
216. Ion, A.C.; Ion, I.; Culetu, A. Lead adsorption onto exfoliated graphitic nanoplatelets in aqueous solutions. *Materials Science and Engineering: B* **2011**, *176*, 504-509.
222. Keresztes, S.; Tatar, E.; Mihucz, V.G.; Virag, I.; Majdik, C.; Zaray, G. Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. *The Science of the total environment* **2009**, *407*, 4731-4735, doi:10.1016/j.scitotenv.2009.04.025.
224. Sanchez-Martinez, M.; Perez-Corona, T.; Camara, C.; Madrid, Y. Migration of antimony from PET containers into regulated EU food simulants. *Food chemistry* **2013**, *141*, 816-822, doi:10.1016/j.foodchem.2013.03.067.
225. Hauswaldt, A.-L.; Rienitz, O.; Jähring, R.; Fischer, N.; Schiel, D.; Labarraque, G.; Magnusson, B. Uncertainty of standard addition experiments: a novel approach to include the uncertainty associated with the standard in the model equation. *Accreditation and Quality Assurance* **2012**, *17*, 129-138.
226. **Capra, L.**; Manolache, M.; Ion, I.; Radu, E.; Ion, A.C. The Optimization and Validation of a Method for Sb Determination from PET by ICP-OES. *Rev. Chim.(Bucharest)* **1969**, *68*.
227. Westerhoff, P.; Prapaipong, P.; Shock, E.; Hillaireau, A. Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water research* **2008**, *42*, 551-556, doi:10.1016/j.watres.2007.07.048.
230. Lopez-Moliner, A.; Calatayud, P.; Sipiera, D.; Falcon, R.; Liñan, D.; Castillo, J.R. Determination of antimony in poly (ethylene terephthalate) by volatile bromide generation flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta* **2007**, *158*, 247-253.
231. Fan, Y.-Y.; Zheng, J.-L.; Ren, J.-H.; Luo, J.; Cui, X.-Y.; Ma, L.Q. Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. *Environmental Pollution* **2014**, *192*, 113-120, doi:https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.05.012.
232. Carneado, S.; Hernández-Nataren, E.; López-Sánchez, J.F.; Sahuquillo, A. Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. In *Food chemistry*, 2015; Vol. 166, pp 544-550.
233. Rungchang, S.; Numthuam, S.; Qiu, X.; Li, Y.; Satake, T. Diffusion coefficient of antimony leaching from polyethylene terephthalate bottles into beverages. *Journal of Food Engineering* **2013**, *115*, 322-329, doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.10.025.
234. GmbH, A.P. Manual for Microwave digester Multiwave 3000, Anton Paar GmbH, Austria, 2006, p. 352.
235. Horwitz, W.; Kamps, L.R.; Boyer, K.W. Quality assurance in the analysis of foods and trace constituents. *Journal - Association of Official Analytical Chemists* **1980**, *63*, 1344-1354.
236. **Capra, L.**; Manolache, M.; Ion, I.; Stoica, R.; Stinga, G.; Doncea, S.M.; Alexandrescu, E.; Somoghi, R.; Calin, M.R.; Radulescu, I., et al. Adsorption of Sb (III) on Oxidized Exfoliated Graphite Nanoplatelets. *Nanomaterials (Basel)* **2018**, *8*, 992, doi:10.3390/nano8120992.
237. Ion, A.C.; Alpatova, A.; Ion, I.; Culetu, A. Study on phenol adsorption from aqueous solutions on exfoliated graphitic nanoplatelets. *Materials Science and Engineering: B* **2011**, *176*, 588-595.
238. Sirbu, F.; Ion, A.C.; **Capra, L.**; Ion, I. A Thermodynamics Study on the Tetrahydrofuran Effect in Exfoliated Graphite Nanoplatelets and Activated Carbon Mixtures at

- Temperatures between 293.15 and 308.15 K. *Advances in Materials Science and Engineering* **2018**, 2018.
239. Ubarhande, S.S.; Burghate, A.S.; Berad, B.N.; Turak, J.D. Studies on refractive index of 1, 3-diaryl carbamides in different percentage of binary liquid mixture. *RASAYAN Journal of Chemistry* **2011**, 4, 585-587.
243. Cho, H.-H.; Wepasnick, K.; Smith, B.A.; Bangash, F.K.; Fairbrother, D.H.; Ball, W.P. Sorption of aqueous Zn [II] and Cd [II] by multiwall carbon nanotubes: the relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon. *Langmuir* **2009**, 26, 967-981.
244. Choi, E.-Y.; Han, T.H.; Hong, J.; Kim, J.E.; Lee, S.H.; Kim, H.W.; Kim, S.O. Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 1907-1912.
246. Pan, M.; Wu, G.; Liu, C.; Lin, X.; Huang, X. Enhanced Adsorption of Zn (II) onto Graphene Oxides Investigated Using Batch and Modeling Techniques. *Nanomaterials* **2018**, 8, 806.
247. Ghazaryan, V.V.; Fleck, M.; Petrosyan, A.M. Structure and vibrational spectra of L-alanine L-alaninium picrate monohydrate. *Journal of Molecular Structure* **2012**, 1015, 51-55.
248. Vijayan, N.; Rajasekaran, S.; Bhagavannarayana, G.; Ramesh Babu, R.; Gopalakrishnan, R.; Palanichamy, M.; Ramasamy, P. Growth and characterization of nonlinear optical amino acid single crystal: L-alanine. *Crystal growth & design* **2006**, 6, 2441-2445.
249. Merline, G.K.P.; Chitra, M. Investigation on optical, thermal, dielectric and mechanical properties of antimony potassium tartrate on l-alanine single crystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2018**, 29, 5509-5517.
250. Reddy, J.R.; Ravi, G.; Suresh, P.; Veldurthi, N.K.; Velchuri, R.; Vithal, M. Antimony potassium tartrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2014**, 115, 1321-1327.
253. Constantino, L.V.; Quirino, J.N.; Abrão, T.; Parreira, P.S.; Urbano, A.; Santos, M.J. Sorption-desorption of antimony species onto calcined hydrotalcite: Surface structure and control of competitive anions. *Journal of hazardous materials* **2018**, 344, 649-656.
254. Sarı, A.; Çitak, D.; Tuzen, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb (III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 162, 521-527.
266. Lagergren, S.K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* **1898**, 24, 1-39.
267. Rudzinski, W.; Panczyk, T. Remarks on the current state of adsorption kinetic theories for heterogeneous solid surfaces: a comparison of the ART and the SRT approaches. *Langmuir* **2002**, 18, 439-449.
268. Rudzinski, W.; Plazinski, W. On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical analysis based on the statistical rate theory. *Adsorption* **2009**, 15, 181.
269. Weber, W.J.; Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* **1963**, 89, 31-60.
270. Freundlich, H. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1907**, 57, 385-470.
271. Bergmann, C.P.; Machado, F.M. *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*; Springer: 2015.
272. Balarak, D. Kinetics, isotherm and thermodynamics studies on bisphenol A adsorption using barley husk. *International Journal of ChemTech Research* **2016**, 9, 681-690.
277. Watkins, R.; Weiss, D.; Dubbin, W.; Peel, K.; Coles, B.; Arnold, T. Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb (III) adsorption on goethite (α -FeOOH). *Journal of colloid and interface science* **2006**, 303, 639-646.

280. Simeonidis, K.; Martinez-Boubeta, C.; Zamora-Pérez, P.; Rivera-Gil, P.; Kaprara, E.; Kokkinos, E.; Mitrakas, M. Implementing nanoparticles for competitive drinking water purification. *Environmental Chemistry Letters* **2018**, 1-15.
281. Zhang, L.-q.; Zhang, Y.-k.; Lin, X.-c.; Yang, K.; Lin, D.-h. The role of humic acid in stabilizing fullerene (C 60) suspensions. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* **2014**, *15*, 634-642.