

Materiale structurate cu funcționalitate proiectată pentru recuperarea Au(III) și Pd(II)

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul INGINERIEI CHIMICE
de către

ing. Maria IOSIF (căs. MIHĂILESCU)

Președintele comisiei:	prof. univ. dr. ing. Cornelia-Veronica MUNTEAN
Conducător științific:	prof. univ. dr. ing. Adina-Georgeta NEGREA
Referenți științifici:	prof. univ. dr. ing. Catinca SECUIANU
	prof. univ. dr. ing. Oana Cristina PÂRVULESCU
	prof. univ. dr. ing. Cornelia PĂCURARIU

Ziua susținerii tezei: 19 mai 2022

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|---|
| 1. Automatică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 2. Chimie | 12. Ingineria Sistemelor |
| 3. Energetică | 13. Inginerie Energetică |
| 4. Inginerie Chimică | 14. Calculatoare și Tehnologia Informației |
| 5. Inginerie Civilă | 15. Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | 16. Inginerie și Management |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 17. Arhitectură |
| 8. Inginerie Industrială | 18. Inginerie Civilă și Instalații |
| 9. Inginerie mecanică | 19. Inginerie Electronică, Telecomunicații și Tehnologii Informaționale |
| 10. Știința Calculatoarelor | |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2022

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300223 Timișoara, Bd. Vasile Pârvan 2B
Tel./fax 0256 404677
e-mail: editura@upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, din cadrul Universității Politehnica Timișoara.

Mulțumiri deosebite adresez conducătorului de doctorat - doamnei **prof. univ. dr. ing. Adina-Georgeta NEGREA** pentru îndrumarea științifică, sprijinul și răbdarea acordată pe parcursul perioadei de cercetare și elaborare a prezentei teze de doctorat. Îmi exprim o deosebită recunoștință față de membrii Comisiei de îndrumare, domnul **prof. univ. dr. ing. Corneliu Mircea DAVIDESCU**, doamna **conf. univ. dr. ing. Mihaela CIOPEC** și domnul **conf. univ. dr. ing. Narcis DUȚEANU**, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei de doctorat, precum și pentru sugestiile științifice acordate în scopul îmbunătățirii acestei lucrări.

Aduc calde mulțumiri domnului **prof. univ. dr. ing. Petru NEGREA**, domnului **prof. univ. dr. ing. Ioan GROZAV**, doamnei **șef lucrări dr. ing. Gerlinde RUSU**, pentru sprijinul acordat în realizarea acestei teze de doctorat.

Pe parcursul stagiului doctoral o colaborare foarte bună am avut-o cu doamna **dr. ing. Oana BURIAC**, cu domnul **dr. ing. Iosif HULKA**, cu domnul **dr. ing. Cătălin IANĂȘI** cu domnul **drd. ing. Bogdan PASCU**, cu domnul **drd. ing. Vasile MÂNZATU**, cu doamna **dr. ing. Paula SVERA**, cu domnul **dipl. ing. Bogdan MIHĂILESCU**, cărora le mulțumesc pentru suportul acordat și inițierea în tehnicile avansate de lucru.

Resursele necesare și disponibile pentru implementarea programului de cercetare propus și pentru finalizarea tezei de doctorat au fost asigurate de către Universitatea Politehnica Timișoara în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului și Institutului de Cercetari pentru Energii Regenerabile și de asemenea, am beneficiat în acest sens, de colaborarea cu Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara și cu Institutul de Chimie „Coriolan Drăgulescu” al Academiei Române filiala Timișoara.

Nu în ultimul rând, adresez toată recunoștința și multe mulțumiri soțului meu **Adrian**, fiilor noștri **Andrei-Bogdan și Alexandru-Șerban**, precum și tuturor prietenilor, vechi și noi, care m-au susținut din toate punctele de vedere, încurajându-mă să continui și să finalizez această teză de doctorat.

Tuturor, deosebite mulțumiri!

Timișoara, martie-2022

Maria IOSIF (căs. MIHĂILESCU)

Această lucrare o dedic familiei mele – fiilor Alexandru-Șerban și Andrei-Bogdan, soțului meu - Adrian Mihăilescu și părinților.

IOSIF Maria

Materiale structurate cu funcționalitate proiectată pentru recuperarea Au(III) și Pd(II)

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 2022, 178 pagini, 100 figuri, 42 tabele.

ISSN:

ISBN:

Cuvinte cheie: adsorbție, recuperare aur, recuperare paladiu, silicat de magneziu, Amberlite XAD7, L-cisteină, acid L-glutamic, Amberlite XAD4, celuloză

Rezumat

Obiectivul principal al cercetării a fost obținerea unor materiale noi, cu proprietăți de adsorbție selective. Ținta a fost recuperarea prin adsorbție a aurului și paladiului din soluțiile uzate, generate din procesele industriale. Strategiile de obținere a acestor materiale noi au suferit schimbări în concordanță cu noile cerințe economice.

Astfel, s-au sintetizat **80 de materiale** prin funcționalizarea prin impregnare, utilizând metoda ultrasonării și metoda uscată - SIR (Solvent Impregnated Resin), a unui suport solid de natură anorganică – $MgSiO_3$, a 2 suporturi solide de natură organică din clasa polimerilor comerciali - rășină polimerică de tip Amberlite XAD7, rășină de tip Amberlite XAD4 și a unui biopolimer - celuloza. Ca sursă de grupări funcționale s-au utilizat aminoacizii L-cisteina și acidul L-glutamic. Materialele noi obținute prin funcționalizarea prin impregnare au fost caracterizate prin metode fizico-chimice. Au fost puse în evidență proprietățile de adsorbție ale materialelor în vederea recuperării Au(III) și Pd(II). Pentru acest lucru s-au efectuat studii de adsorbție în regim static și în regim dinamic. S-au variat parametrii care influențează procesul de adsorbție. Pentru a stabili mecanismul procesului de adsorbție s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și studii de echilibru. De asemenea, pentru a se evidenția fezabilitatea materialelor obținute s-au efectuat studii de adsorbție-desorbție și s-a stabilit numărul de cicluri de adsorbție-desorbție. Metoda propusă pentru recuperarea aurului și paladiului sub formă metalică de pe materialele adsorbante epuizate este o altă țintă a acestui studiu.

Pornind de la mai mulți factori controlabili care pot influența procesul de adsorbție, în vederea proiectării acestuia la scară industrială, datele experimentale au fost optimizate prin experiment factorial; funcția obiectiv (în acest caz, capacitatea de adsorbție) este cea care definește și evaluează cantitativ comportamentul și tendințele de evoluție ale procesului de adsorbție supus cercetării.

CUPRINS

CUPRINS.....	5
NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME	8
LISTA DE TABELE	10
LISTA DE FIGURI	12
INTRODUCERE	16
PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU	18
1. CONSIDERAȚII GENERALE	18
1.1. Aurul	20
1.2. Paladiul	25
2. METODE DE RECUPERARE ALE Au(III) ȘI Pd(II)	28
2.1. Generalități	28
2.2. Pretratarea mecanică	30
2.3. Procedeele pirometalurgice	30
2.3.1. Topirea în cuptor	31
2.3.2. Topirea alcalin-oxidantă	32
2.4. Procedeele hidrometalurgice	33
2.5. Procedeele biohidrometalurgice	34
2.6. Percolarea	34
2.6.1. Percolarea prin cianurare	35
2.6.2. Percolarea utilizând halogenurile	35
2.6.3. Percolarea utilizând tiourea	36
2.6.4. Percolarea utilizând ionul tiocianat	36
2.6.5. Percolarea utilizând ionul tiosulfat	36
2.6.6. Percolarea utilizând ozon dizolvat în soluții de cloruri	37
2.6.7. Percolarea utilizând amestecul clorură-hipoclorit	37
2.6.8. Percolarea utilizând tiourea N,N' disubstituită	37
2.7. Obținerea aurului și paladiului prin procedee de bio-oxidare	37
2.8. Metode de recuperare a aurului și paladiului din levigate	38
2.8.1. Recuperarea prin cementare	38
2.8.2. Recuperarea prin extracție cu solvenți	38
2.8.3. Recuperarea prin schimb ionic	38
2.8.4. Recuperarea prin dizolvare electrochimică	39
2.8.5. Recuperarea prin extracție electrochimică	39
2.8.6. Recuperarea prin adsorbție	39
3. ADSORBȚIA	39
3.1. Generalități	39
3.2. Cinetica procesului de adsorbție	41
3.3. Izotermele de echilibru specifice procesului de adsorbție	42
3.4. Parametrii termodinamici ai procesului de adsorbție	45
4. METODE DE OBȚINERE A MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE PRIN IMPREGNARE	46
PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII ORIGINALE	49

6 CUPRINS

5. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE	50
5.1. Obținerea materialelor prin funcționalizare	50
5.1.1. Obținerea materialelor prin funcționalizare prin impregnare, utilizând metoda SIR	51
5.1.2. Obținerea materialelor prin funcționalizare prin impregnare, utilizând ultrasonarea	52
5.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute prin funcționalizare prin impregnare.....	54
5.2.1. Analiza morfologică și structurală prin microscopie electronică de baleiaj, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX.....	54
5.2.2. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR	56
5.2.3. Izoterme de adsorbție-desorbție cu N ₂ , BET.....	58
5.2.4. Microscopia de forță atomică, AFM	60
5.2.5. Determinarea pH-ului de sarcină nulă, pH _{pzc}	70
6. APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE	74
6.1. Recuperarea Au(III) din soluții uzate prin adsorbție în regim static	74
6.1.1. Parametrii studiați în procesul de adsorbție în regim static	74
6.1.2. Studii cinetice.....	79
6.1.3. Energia de activare (E_a)	81
6.1.4. Studii termodinamice.....	81
6.1.5. Studii de echilibru	82
6.2. Recuperarea Au(III) din soluții uzate prin adsorbție în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix.....	85
6.2.1. Curbele de străpungere funcție de volumul de soluție trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix	87
6.2.2. Modele matematice empirice care descriu procesul de adsorbție în regim dinamic.....	90
6.3. Studii privind capacitatea de regenerare a materialului XAD7-AcLG. Stabilirea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție	94
6.4. Recuperarea Au(III) sub formă metalică prin calcinarea materialului XAD7-AcLG epuizat.....	103
7. APLICAȚII ALE MATERIALULUI MgSiO₃-LCys PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Pd(II) DIN SOLUȚII UZATE.....	105
7.1. Recuperarea Pd(II) din soluții uzate prin adsorbție în regim static	105
7.1.1. Parametrii studiați în procesul de adsorbție în regim static	105
7.1.2. Studii cinetice.....	110
7.1.3. Energia de activare (E_a)	111
7.1.4. Studii termodinamice.....	112
7.1.5. Studii de echilibru	113
7.2. Recuperarea Pd(II) din soluții uzate prin adsorbție în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix.....	115
7.2.1. Curbele de străpungere funcție de volumul de soluție trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix	116
7.2.2. Modelele matematice empirice care descriu procesul de adsorbție în regim dinamic.....	118

7.3. Studii privind capacitatea de regenerare a materialului $MgSiO_3$ -LCys. Stabilirea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție	121
7.4. Recuperarea paladiului sub formă metalică prin calcinarea materialului $MgSiO_3$ -LCys epuizat	124
8. OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBȚIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL	126
8.1. Optimizarea procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG prin design factorial	126
8.2. Optimizarea procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul $MgSiO_3$ -LCys prin design factorial	138
9. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	151
BIBLIOGRAFIE	158

8 NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME

NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME

AcLG	-	acid L-glutamic
AFM	-	microscopia de forță atomică
BET	-	metoda Brunauer-Emmet-Teller
BJH	-	metoda Barrett-Joyner-Halenda
colab.	-	colaboratori
CCFC	-	model statistic pentru proiectarea suprafeței răspuns (Composite with Face Centered)
coP-16	-	copolimerul 2,2'-thiobisethanol dimethacrylate/ethylene glycol dimethacrylate
TEDMA/ EGDMA		
DFT	-	teoria funcționalei de densitate (Density Functional Theory)
DEHPA	-	acid di(2-etilhexil)fosforic
DEHTPA	-	acid di(2-etilhexil) ditiofosforic
EDX	-	dispersie de energie de raze X
Florisil	-	MgSiO ₃
FT-IR	-	spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier
L-Cys		L-cisteină
Kt / K	-	carat, indice pentru conținutul de aur (puritatea aurului)
PCB	-	printed circuit board
PGM's	-	metale prețioase din grupul platinic
PSZ	-	zonă de adsorbție primară
SIR	-	Solvent Impregnated Resin
SPM	-	microscopie cu sondă de scanare
TBP	-	tributilfosfat
TOPO	-	oxid tri-n-octil-fosfinic
A	-	constanta lui Arrhenius, g/(mgmin); factor exponențial sau factor de frecvență
A	-	constanta modelului Clark
α	-	valoarea reciprocă a constantei de viteză a pasului II (ecuația Elovich)
C ₀	-	concentrația inițială a ionilor metalici în soluție, mg/L
C ₀	-	concentrația afluentului (modelele Bohart-Adams, Thomas, Clark), mg/L
C _{Ae}	-	concentrația de echilibru a ionului metalic pe absorbant, mg/L
C _e	-	concentrația la echilibru a ionului metalic în soluție, mg/L
C _f	-	concentrația reziduală a ionilor metalici în soluție, mg/L
C _{rez}	-	concentrația reziduală, mg/L
C _t	-	concentrația efluentului la momentul t, mg/L
d _{FHH}	-	dimensiunea fractală obținută prin metoda Frenkel-Halsey-Hill (FHH)
ΔG°	-	variația standard a energiei libere Gibbs, kJ/mol
ΔS°	-	variația standard a entropiei de adsorbție, J/(molK)
ΔH°	-	variația standard a entalpiei de adsorbție, kJ/mol
E _a / E _A	-	energia de activare, kJ/mol ; parametru Arrhenius
F	-	viteza liniară, modelul Bohart-Adams, cm/min
k	-	constanta de viteză (ecuația Elovich)
k ₁	-	constanta de viteză de pseudo-ordin-unu, 1/min
K ₁	-	constanta de aciditate în treapta I de ionizare
k ₂	-	constanta de viteză pentru adsorbția de pseudo-ordin-doi, g/(mgmin)
k ₂	-	constanta de aciditate în treapta a II-a de ionizare (a acizilor bibazici)
k _d	-	constanta de echilibru (utilizată în cadrul ecuației Van't Hoff)
k _{id}	-	constanta pentru difuzia intra-particulă (modelul Weber-Morris), mg/(g $\sqrt{\text{min}}$)
K _L	-	constanta Langmuir
K _F și n _F	-	constante Freundlich
K _S	-	constanta Sips
K	-	constanta de echilibru pentru calculul energiei libere Gibbs (ΔG°)
k _{YN}	-	constanta modelului Yoon-Nelson, min ⁻¹

NOTAȚII. ABREVIERI. ACRONIME 9

k_{Th}	-	constanta modelului Thomas, L/(minmg)
k_{BA}	-	constanta cinetică a modelului Bohart-Adam, L/(mgmin)
K_t	-	karat (sau K), utilizat la identificarea calității metalelor prețioase
m	-	masa materialului adsorbant, g
n_s	-	factorul de heterogenitate (izoterma Sips)
N_0	-	concentrația de saturație (modelul Bohart-Adams), mg/L
pH_i	-	pH inițial
pH_i	-	pH izoelectric sau punct izoelectric (notat uneori și cu pI)
pH_f	-	pH final
r	-	constanta modelului Clark, min^{-1}
R	-	constanta gazelor ideale, J/(mol K)
R^2	-	coeficient de corelație
R^2	-	coeficient de determinare
S_a	-	rugozitate medie, μm
S_q	-	rugozitate medie, μm
S_p	-	înălțimea maximă a vârfului, μm
S_v	-	adâncimea maximă a văii, μm
S_y	-	înălțimea maximă de la vârf la vale, μm
S_{ku}	-	kurtosis de suprafață μm
S_{sk}	-	asimetria suprafeței, μm
T	-	temperatura absolută, K
t	-	timp, min
τ	-	timpul necesar pentru epuizarea în proporție de 50% a adsorbantului, min
q	-	capacitatea de adsorbție a materialului, mg/g
Q	-	debitul, mL/min
q_e	-	capacitatea de adsorbție a materialului, la echilibru, mg/g
$q_{e \text{ calc}}$	-	capacitatea de adsorbție a materialului, la echilibru, calculată, mg/g
q_t	-	capacitatea de adsorbție la timpul t, mg/g
q_L	-	capacitatea maximă de adsorbție Langmuir, mg/g
q_S	-	capacitatea maximă de adsorbție, Sips, mg/g
q_{th}	-	cantitatea de compuși la echilibru adsorbiți pe g de material, conform model Thomas, mg/g
V	-	volumul de soluție, L
VPT	-	volumul total de pori
Z	-	înălțimea stratului de material, modelul Bohart-Adams, cm
Z	-	număr atomic

LISTA DE TABELE

- Tabel 2.1 Clasificarea surselor secundare care conțin aur și paladiu [102, 107].
- Tabel 3.1 Modele cinetice [227 - 230]
- Tabel 3.2 Modele uzuale de izoterme specifice procesului de adsorbție [234 - 236]
- Tabel 5.1 Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizarea prin impregnare a suporturilor solide cu acid L-glutamic
- Tabel 5.2 Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizarea prin impregnare a suporturilor solide cu L-cisteină
- Tabel 5.3 Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizarea prin impregnare prin ultrasonare a suporturilor solide cu acid L-glutamic
- Tabel 5.4 Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizarea prin impregnare prin ultrasonare a suporturilor solide cu L-cisteină
- Tabel 5.5 Aria suprafeței și volumul total al porilor pentru XAD7, XAD7-AcLG, MgSiO₃ și MgSiO₃-LCys
- Tabel 5.6 Valorile statistice de bază calculate din imaginile AFM pentru materialul XAD7-AcLG
- Tabel 5.7 Valorile statistice de bază calculate din imaginile AFM pentru materialul MgSiO₃-LCys zona de (10 μm x 10 μm)
- Tabel 5.8 Valorile statistice de bază calculate din imaginile AFM pentru materialul MgSiO₃-LCys zona nr. 1 de (25 μm x 25 μm)
- Tabel 5.9 Valorile statistice de bază calculate din imaginile AFM pentru materialul MgSiO₃-LCys zona nr. 2 de (25 μm x 25 μm)
- Tabel 5.10 Dependența pH_{final} de pH_{inițial} pentru materialul XAD7-AcLG
- Tabel 5.11 Dependența pH_{final} funcție de pH_{inițial} pentru materialul MgSiO₃-Lcys
- Tabel 6.1 Dependența eficacității procesului de adsorbție a Au(III) de raportul S : L
- Tabel 6.2 Efectul pH-ului soluțiilor de Au(III) asupra capacității de adsorbție a materialului
- Tabel 6.3 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție materialului XAD7-AcLG
- Tabel 6.4 Influența concentrației inițiale a soluției de Au(III) asupra capacității de adsorbție pe materialul XAD7-AcLG
- Tabel 6.5 Datele cinetice obținute în procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG
- Tabel 6.6 Parametrii termodinamici pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG
- Tabel 6.7 Parametrii izotermelor de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG
- Tabel 6.8 Concentrația reziduală de Au(III) raportată la concentrația inițială a acestuia, (C_{rez}/C₀), funcție de volumul de efluent trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix
- Tabel 6.9 Parametrii procesului de adsorbție a Au(III) în regim dinamic în coloană de adsorbție cu pat fix
- Tabel 6.10 Cicluri de adsorbție-desorbție în procesul de recuperare al Au(III) pe materialul
- Tabel 6.11 Compoziția chimică a rezidului rezultat la calcinarea materialului XAD7-AcLG epuizat

LISTA DE TABELE 11

- Tabel 7.1 Dependența eficienței procesului de adsorbție a Pd(II) de raportul S : L
- Tabel 7.2 Efectul pH-ului soluțiilor de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys
- Tabel 7.3 Influența temperaturii și a timpului de contact asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys
- Tabel 7.4 Influența concentrației inițiale a soluției de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys
- Tabel 7.5 Datele cinetice obținute în procesul de recuperare prin adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys
- Tabel 7.6 Parametrii termodinamici pentru recupearea prin adsorbție a Pd(II) pe materialul
- Tabel 7.7 Parametrii izotermelor de adsorbție pentru adsorbția Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys
- Tabel 7.8 Concentrația reziduală de Pd(II) raportată la concentrația inițială a acestuia (C_{rez}/C_0), funcție de volumul de efluent trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix
- Tabel 7.9 Parametrii procesului de recuperare prin adsorbție a Pd(II) în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix
- Tabel 7.10 Cicluri de adsorbție-desorbție în procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys
- Tabel 7.11 Compoziția chimică pentru materialul MgSiO₃-LCys după calcinare, în vederea recuperării paladiului metalic
- Tabel 8.1 Analiza variabilelor (ANOVA) rezultate pentru proiectarea CCFC, pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG
- Tabel 8.2 Sumarizarea rezultatelor din proiectarea suprafeței de răspuns (RSD) pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG
- Tabel 8.3 Etapa a 2-a, optimizarea răspunsului procesului de adsorbție al Au(III) pe materialul XAD7-AcLG
- Tabel 8.4 Analiza variabilelor (ANOVA) rezultate pentru proiectarea CCFC, pentru procesul de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys
- Tabel 8.5 Sumarizarea rezultatelor conform proiectării suprafeței de răspuns (RSD) pentru procesul de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys
- Tabel 8.6 Etapa a 2-a, optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

LISTA DE FIGURI

- Figura 1.1 Grupul metalelor prețioase [2]
Figura 1.2 Prețul brut al metalelor prețioase, pe piața mondială, [USD/kg] [3]
Figura 1.3 Proprietăți ale aurului [9]
Figura 1.4 Principalele aplicații ale aurului
Figura 1.5 Proprietăți ale paladiului [64]
Figura 2.1 Fluxul general de reciclare a metalelor prețioase din deșeuri, prin procedeul tradițional de topire [154]
Figura 2.2 Fluxul procesului de topire alcalin-oxidantă [154]
Figura 2.3 Procedeul hidrometalurgic de obținere al aurului de înaltă puritate, din deșeuri [140]
Figura 3.1 Diagrama energiei de adsorbție funcție de distanța (d) moleculei de adsorbit de la suprafață [217]
Figura 4.1 Descrierea metodei SIR (Solvent Impregnated Resin) de funcționalizare prin impregnare
Figura 5.1 Schema procesului de obținere a materialelor prin funcționalizarea prin impregnare
Figura 5.2 Microscopie electronică de baleiaj, SEM [337] și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX pentru suportul solid XAD7 (a) și pentru materialul XAD7-AcLG (b) [297]
Figura 5.3 Microscopie electronică de baleiaj, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX pentru suportul MgSiO₃ (a) și pentru materialul MgSiO₃-LCys (b) [303]
Figura 5.4 Spectrul FT-IR înregistrat pentru suportul XAD7 (a) și pentru materialul XAD7-AcLG (b) [297]
Figura 5.5 Spectru FT-IR înregistrat pentru suportul MgSiO₃ (a) și materialul MgSiO₃-LCys (b) [303]
Figura 5.6 Izoterma de adsorbție-desorbție pentru materialul XAD7-AcLG
Figura 5.7 Izoterma de adsorbție-desorbție pentru materialul MgSiO₃-LCys
Figura 5.8 Imagini 2D (a) și 3D (b) pentru materialul XAD7-AcLG pe o suprafață
Figura 5.9 Imagini topografice AFM pe o arie selectată (a, b, c și d) pentru materialul XAD7-ALG [310]
Figura 5.10 Punctele de distribuție ale înălțimilor / văilor a ariei analizate
Figura 5.11 Imagini 2D (a) și 3D (b) pentru materialul MgSiO₃-LCys pe o suprafață de (10 μm x 10 μm); Z = 0,3857 μm în reprezentarea 3D
Figura 5.12 Imagini topografice AFM (a, b, c, d) pe o arie selectată de (10 μm x 10 μm), pentru materialul MgSiO₃-LCys
Figura 5.13 Distribuția înălțimilor / văilor pe suprafața analizată a materialului MgSiO₃-LCys din zona selectată de (10 μm x 10 μm)
Figura 5.14 Imaginile 2D (a) și 3D (b) pentru materialul MgSiO₃-LCys zona nr. 1 (25 μm x 25 μm)
Figura 5.15 Imagini topografice AFM pe o arie selectată de (25 μm x 25 μm), zona nr. 1, pentru materialul MgSiO₃-LCys
Figura 5.16 Distribuția înălțimilor/văilor pe suprafața analizată a materialului MgSiO₃-LCys din zona nr. 1 de (10 μm x 10 μm)

- Figura 5.17 Imagini 2D (a) și 3D (b) pentru $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$, proba din zona 2 de ($25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$)
- Figura 5.18 Imagine topografică AFM (a, b, c, d) pe o arie selectată/zona nr. 2 de ($25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$), pentru materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$
- Figura 5.19 Distribuția înălțimilor/văilor pe suprafața analizată a materialului $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ din zona nr. 2 de ($25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$)
- Figura 5.20 Dependența pH_{final} de $\text{pH}_{\text{inițial}}$ pentru materialul XAD7-AcLG
- Figura 5.21 Dependența pH_{final} de $\text{pH}_{\text{inițial}}$ pentru materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$
- Figura 6.1 Dependența eficacității procesului de adsorbție a Au(III) de raportul S : L
- Figura 6.2 Efectul pH-ului soluțiilor de Au(III) asupra capacității de adsorbție a materialului
- Figura 6.3 Distribuția speciilor Au(III) funcție de pH [306]
- Figura 6.4 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG [297]
- Figura 6.5 Influența concentrației inițiale a soluției de Au(III) asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG [297]
- Figura 6.6 Modelele cinetice pentru procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG [297]
- Figura 6.7 Relația dintre $\ln k_2$ și $1/T$ pentru procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG [297]
- Figura 6.8 Dependența $\ln K_d = f(1/T)$ pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe XAD7-AcLG [297]
- Figura 6.9 Izoterme de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [297]
- Figura 6.10 Schema procesului de adsorbție în regim dinamic, în coloană cu pat fix 1-recipient cu soluția de ioni metalici; 2- pompă peristaltică; 3-coloana cu pat fix; 4-recipient pentru colectarea soluției
- Figura 6.11 Reprezentarea grafică a curbelor de străpungere pentru adsorbția Au(III) pe XAD7-AcLG funcție de volumul de efluent [337]
- Figura 6.12 Reprezentarea grafică a curbei de străpungere funcție de volumul de efluent, în cazul utilizării a 10 g de material XAD7-AcLG [337]
- Figura 6.13 Progresul zonei de transfer de masă (MTZ) printr-o coloană de adsorbție cu pat fix [339]
- Figura 6.14 Modelul Bohart-Adams pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [337]
- Figura 6.15 Modelul Yoon-Nelson pentru studiul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [337]
- Figura 6.16 Modelul Thomas pentru studiul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [337]
- Figura 6.17 Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialul XAD7-AcLG utilizat pentru recuperarea Au(III) [337]
- Figura 6.18 Gradul de desorbție a Au(III) de pe materialul XAD7-AcLG [337]
- Figura 6.19 Imagini SEM obținute în urma calcinării materialului XAD7-AcLG epuizat, în vederea recuperării aurului metalic [297]
- Figura 6.20 EDX obținut în urma calcinării materialului XAD7-AcLG epuizat, în vederea recuperării aurului metalic [297]

14 LISTA DE FIGURI

- Figura 6.21 Proces de recuperare a aurului metalic din soluțiile uzate [297]
- Figura 7.1 Dependența eficienței procesului de adsorbție a Pd(II) de raportul S : L
- Figura 7.2 Efectul pH-ului soluțiilor de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys
- Figura 7.3 Distribuția speciilor Pd(II) funcție de pH [351]
- Figura 7.4 Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys
- Figura 7.5 Influența concentrației inițiale a soluției de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys [303]
- Figura 7.6 Modelele cinetice pentru procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 7.7 Relația între $\ln k_2$ și $1/T$ pentru recuperarea Pd(II) prin adsorbție pe materialul
- Figura 7.8 Dependentă $\ln K_d = f(1/T)$ pentru procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 7.9 Izoterme de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys [303]
- Figura 7.10 Repezentarea grafică a curbelor de străpungere pentru adsorbția Pd(II) pe MgSiO₃-LCys funcție de volumul de efluent [303]
- Figura 7.11 Modelul Bohart-Adams pentru studiul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys [303]
- Figura 7.12 Modelul Yoon-Nelson pentru studiul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys [303]
- Figura 7.13 Modelul Thomas pentru studiul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys [303]
- Figura 7.14 Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialul MgSiO₃-LCys utilizat pentru recuperarea Pd(II)
- Figura 7.15 Gradul de desorbție a Pd(II) de pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 7.16 Microscopie electronică de baleiaj, SEM pentru materialul MgSiO₃-LCys calcinat după epuizare, în urma recuperării Pd(II) prin adsorbție
- Figura 7.17 EDX obținut în urma calcinării materialului MgSiO₃-LCys epuizat, în vederea recuperării paladiului metalic
- Figura 7.18 Proces de recuperare al paladiului metalic din soluțiile uzate
- Figura 8.1 Modelul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [297]
- Figura 8.2 Diagrama Pareto - efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG [310]
- Figura 8.3 Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG [310]
- Figura 8.4 Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a ionilor de Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]
- Figura 8.5 Curbele de contur 2D pentru pH, timp de contact, temperatura și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție, pentru materialul XAD7-AcLG [310]
- Figura 8.6 Curbele de contur 3D pentru pH, timp de contact, temperatură și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul XAD7-AcLG [310]
- Figura 8.7 Optimizarea procesului de adsorbție al Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]
- Figura 8.8 Verificarea normalității decurgerii procesului de adsorbție al Au(III) [310]

- Figura 8.9 Histograma procesului de adsorbție a Au(III)
- Figura 8.10 Efectele principale ale factorilor controlați (timpul de contact și concentrația inițială) asupra capacității de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG
- Figura 8.11 Interacțiunile timp de contact-concentrație inițială care se generează în timpul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]
- Figura 8.12 Curbele de contur (a) și curbele de suprafață (b) pentru timpul de contact și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a Au(III)
- Figura 8.13 Etapa a II-a, optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]
- Figura 8.14 Dependența pH-ului de concentrația inițială a Au(III) în procesul de adsorbție pe materialul XAD7-AcLG [310]
- Figura 8.15 Modelul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 8.16 Diagrama Pareto - efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys
- Figura 8.17 Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys
- Figura 8.18 Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a ionilor de Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 8.19 Curbele de contur 2D pentru pH, timp de contact, temperatura și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 8.20 Curbele de contur 3D pentru pH, timp de contact, temperatură și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 8.21 Optimizarea procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 8.22 Verificarea normalității desfășurării procesului de adsorbție a Pd(II)
- Figura 8.23 Histograma decurgerii procesului de adsorbție a Pd(II)
- Figura 8.24 Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys
- Figura 8.25 Interacțiunile care se generează în timpul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 8.26 Curbele de contur (a) și curbele 3D (b) pentru pH, timpul de contact și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys
- Figura 8.27 Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 8.28 Reprezentare 3D - dependența pH-ului de concentrația inițială a Pd(II) în procesul de adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 8.29 Dependența pH-ului de concentrația inițială a Pd(II) în procesul de adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys
- Figura 9.1 Schema de lucru pentru proiectarea proceselor de adsorbție

INTRODUCERE

Progresele tehnologice galopante ale lumii secolului XXI impun cerințe uriașe asupra utilizării de către industriile moderne, într-un spectru larg, a metalelor prețioase. Electronica, telecomunicațiile, transportul, medicina și procesele de cataliză sunt principalii consumatori ai acestor metale care sunt apreciate pentru stabilitatea chimică și proprietățile fizice bune.

Când ne gândim să investim în metale prețioase, prima alegere este de obicei, aurul. Acest lucru „neagă” faptul că există și alte metale prețioase disponibile care pot fi o investiție excelentă în funcție de nevoile noastre; totuși, unul dintre metalele prețioase mai puțin cunoscute este paladiul.

Chiar dacă paladiul este relativ nepopular în comparație cu aurul, există mai multe motive pentru care se poate lua în considerare ca investiție. În plus, în ultimii ani, paladiul a depășit ca importanță în utilizare, multe alte metale prețioase.

Ca și în cazul oricărui alt metal prețios, atât aurul cât și paladiul vor funcționa întotdeauna ca un depozit de valoare, având în vedere prețurile ridicate la care ambele metale se comercializează în prezent. Fie ca o acoperire împotriva inflației, fie în cazul unor perioade de incertitudine economică sau pur și simplu ca o investiție pe termen mai lung, ambele metale pot fi utilizate cu succes.

Au fost dezvoltate numeroase metode moderne de recuperare ale metalelor prețioase, unele dintre acestea fiind deja implementate la scară industrială. Recuperarea metalelor prețioase prin adsorbție pe o varietate de substraturi solide a câștigat în mod constant o atenție sporită în ultimii ani. S-a acordat o atenție deosebită studiilor privind caracterizarea proprietăților adsorbante ale materialelor cu afinitate pentru aur și pentru paladiu funcție de natura grupărilor active prezente în structura materialului.

Acestea sunt câteva puncte cheie și diferențe care sunt analizate în detaliu în această teză de doctorat.

Obiectivul principal al cercetării a fost obținerea unor materiale noi, cu funcționalitate proiectată astfel încât să se obțină materiale cu proprietăți adsorbitive selective. Astfel, s-au obținut noi materiale adsorbante prin funcționalizarea prin impregnare a unor suporturi solide inerte, cu extractanți ai căror grupări active sunt cu azot, carboxil și sulf. Ținta a fost recuperarea prin adsorbție a aurului și paladiului din soluțiile uzate generate din procesele industriale.

Strategiile de obținere ale acestor materiale noi au suferit schimbări în concordanță cu noile cerințe economice. Metodele tradiționale utilizate pentru recuperarea metalelor din soluțiile uzate sunt scumpe și prezintă riscul generării altor deșeuri. Implementarea de noi metode în vederea recuperării unor metale din soluțiile uzate, prin stabilirea unor tehnologii fără impact negativ asupra mediului face obiectul programelor de cercetare la cel mai înalt nivel.

Studiile din această teză de doctorat au avut în vedere o serie de materiale cu proprietăți adsorbante performante/selective pentru recuperarea Au(III) și Pd(II) din soluțiile uzate. Astfel, s-au sintetizat **80 de materiale** prin funcționalizarea prin impregnare, utilizând metoda ultrasonării și metoda uscată - SIR (Solvent Impregnated Resin), a unui suport solid de natură anorganică - $MgSiO_3$ (florisil), a 2 suporturi solide de natură organică din clasa polimerilor comerciali - rășină polimerică de tip Amberlite

XAD7 (matrice acrilică), rășină de tip Amberlite XAD4 (matrice se stiren-divinilbenzen) și a unui biopolimer - celuloza. Ca sursă de grupări funcționale (extractanți) s-au utilizat aminoacizii L-cisteina ($C_3H_7NO_2S$) și acidul L-glutamic ($C_5H_9NO_4$). Materialele noi obținute prin funcționalizare au fost caracterizate prin metode fizico-chimice.

Au fost puse în evidență proprietățile adsorbitive ale noilor materiale în vederea recuperării Au(III) și Pd(II). Pentru acest lucru s-au efectuat studii de adsorbție în regim static și în regim dinamic.

S-au studiat parametrii care influențează procesul de adsorbție, respectiv capacitatea de adsorbție și anume: (i) pentru adsorbția în regim static s-au studiat: raportul solid : lichid, pH-ul soluțiilor, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a ionilor metalici din soluția uzată, iar (ii) pentru adsorbția în regim dinamic s-au studiat: înălțimea stratului de material din coloana de adsorbție cu pat fix, timpul de contact în coloana de adsorbție, debitul de curgere al soluțiilor care conțin ionii metalelor prețioase.

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

De asemenea, pentru a se evidenția fezabilitatea materialelor obținute s-au efectuat studii de adsorbție-desorbție și s-a stabilit numărul de cicluri de adsorbție-desorbție.

Propunerea procesului de recuperare a ionilor de aur și de paladiu sub formă metalică de pe materialul adsorbant epuizat este o altă țintă a acestui studiu.

Pentru a proiecta procesele de adsorbție la scară industrială, datele experimentale au fost optimizate prin experiment factorial; funcția obiectiv (în acest caz, capacitatea de adsorbție) definește și evaluează cantitativ comportamentul și tendințele de evoluție ale procesului de adsorbție supus cercetării, pornind de la mai mulți factori controlabili ai acestuia (pH, timp de contact, temperatura, concentrația inițială a ionului metalic în soluție).

Structura tezei de doctorat constă din 2 părți și 9 capitole, include 42 de tabele și 100 de figuri, însoțite de 357 referințe bibliografice.

PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Ductile însă maleabile, strălucitoare și cu o bună conductivitate, aurul și paladiul sunt metale prețioase utilizate în aplicații biomedicale, investiții, stomatologie, electronică, calculatoare, metalurgie și industria chimică, protejarea mediului (de exemplu, tratarea apelor, dispozitive de control a poluării generate de autovehicule etc.), ceasornicărie, fabricarea instrumentelor de precizie, industria fotografică, industria automobilelor, telecomunicații, fabricarea de materiale optice, medalii, statui, bijuterii, monede [1].

Alte metale prețioase sunt argintul, ruteniu, rodiu, paladiu, osmiu, iridiu și platina, dintre care, platina este cea mai comercializată [2].

O reprezentare sugestivă a grupului metalelor prețioase este în Figura 1.1.



Figura 1.1. Grupul metalelor prețioase [2]

Cererea pe piață a metalelor prețioase este determinată de aplicațiile lor, de rolul acestora din punctul de vedere al investițiilor și ca depozite de valori. De-a lungul timpului, metalele prețioase au fost valorificate la prețuri mult mai mari decât metalele industriale uzuale.

Descoperirea de noi surse de minereuri sau îmbunătățirea proceselor de minerit sau rafinare poate determina scăderea valorii unui metal prețios. Statutul unui metal „prețios” poate fi, de asemenea, determinat de cererea ridicată sau de valoarea acestuia pe piață. Metalele prețioase în vrac sunt cunoscute sub numele de lingouri și sunt comercializate pe piața de mărfuri. Atributul definitoriu al lingoului este faptul că este apreciat prin masa și puritatea sa, mai degrabă decât printr-o valoare nominală în bani.

La nivelul anului 2018, valoarea metalelor prețioase, exprimată în USD/kg, este prezentată în Figura 1.2.

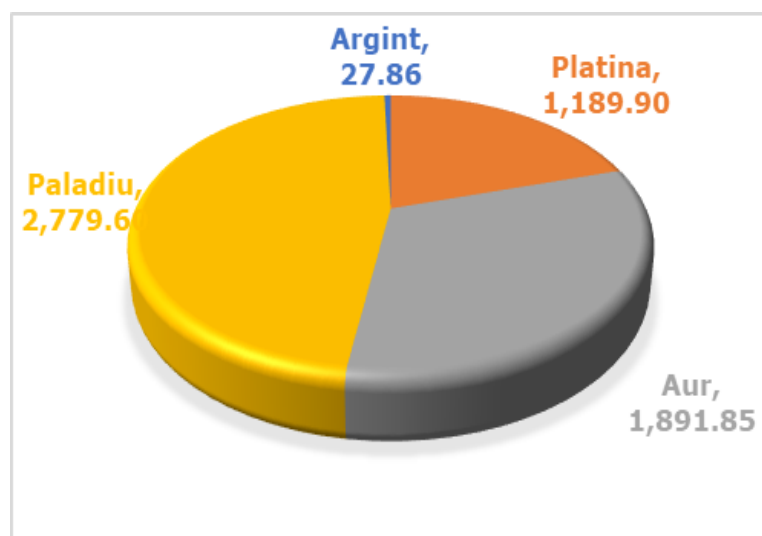


Figura 1.2. Prețul brut al metalelor prețioase, pe piața mondială, [USD/kg] [3]

Nivelul de puritate variază de la un metal la altul. Puritatea „trei nouă” (99,9%) este comună. Cele mai pure monede produse în serie sunt cele din seria „Canadian Gold Maple Leaf” („Frunza de arțar canadian”, monedă de aur, care este emisă anual de către Guvernul Canadei), care au o puritate de până la 99,999%. Un lingou de aur 100% pur este aproape imposibil de realizat deoarece odată cu scăderea procentului de impurități, devine din ce în ce mai dificilă continuarea procesului de purificare efectivă a metalului. Din punct de vedere istoric, monedele au o anumită greutate de aliaj, puritatea fiind un standard local.

Aurul, argintul și alte metale prețioase sunt adesea văzute ca metode de protecție împotriva inflației și a recesiunii economice. Monedele de argint au devenit populare printre colecționari datorită accesibilității lor și spre deosebire de majoritatea emisiilor de aur și platină, care sunt evaluate pe baza piețelor, emisiile de argint sunt mai des evaluate ca obiecte de colecție cu valoare mult mai mare decât valoarea lor reală de lingouri [4].

20 CONSIDERAȚII GENERALE

1.1. Aurul

Aurul metallic are simbolul chimic **Au**, este un metal tranzițional, fiind situat în sistemul periodic al elementelor în grupa 11(1B), perioada 6. Aurul are calități care l-au făcut valoros de-a lungul istoriei, fiind un metal prețios care nu reacționează cu oxigenul și își păstrează strălucirea. Aurul este atractiv ca aspect, are culoare galbenă, durabil până la indestructibilitate virtuală, foarte maleabil și se găsește de obicei în natură într-o formă relativ pură. Punctul de topire a aurului este de 1063°C, iar punctul de fierbere este la 2856°C [9]. Are două stări de oxidare: +1 și +3 [5 - 8]. În Figura 1.3 este prezentat simbolic aurul [9].

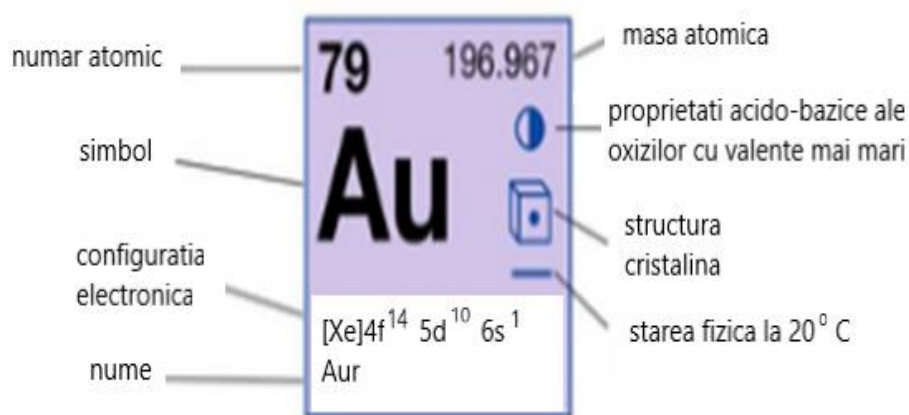


Figura 1.3. Proprietăți ale aurului [9]

Aurul este un metal dens, fiind în același timp un foarte bun conductor de căldură și electricitate. De asemenea, aurul este maleabil și ductil, astfel încât din 28 g de aur se pot obține foițe subțiri cu suprafața de 187 m², foițe numite frunzulițe de aur [5 - 8].

Întrucât aurul este un material plăcut, din punct de vedere vizual și un material care prezintă o funcționalitate ridicată (nu se murdărește și prezintă o rezistență foarte bună la coroziune), acest metal prețios a atras atenția încă din cele mai vechi timpuri. Corelând aceste proprietăți cu disponibilitatea limitată a aurului, societatea umană a conștientizat încă din vechime valoarea deosebită a acestui metal. Există numeroase obiecte confecționate din aur care datează din timpul civilizațiilor străvechi – egipteană, minoică, asiriană și etruscă. Aurul continuă și astăzi să fie un metal favorit pentru confecționarea de bijuterii și alte obiecte decorative [9, 10].

Datorită calităților sale unice, aurul a fost singurul metal universal acceptat ca mijloc de plată în schimbul de bunuri și servicii. Deși în general, argintul a fost mijlocul standard de plată în sistemele comerciale mondiale, aurul a jucat ocazional un rol major ca mijloc de plată, sub formă de monede sau lingouri. Aurul a început să servească ca suport pentru sistemele monetare încă de la începutul secolului al XIX-lea și începând din anii 1870 până în timpul primului război mondial a stat la baza monedelor utilizate în lume. Deși rolul oficial al aurului în sistemul monetar internațional s-a încheiat în 1970, metalul rămâne un activ de rezervă foarte apreciat și aproximativ 45 % din aurul mondial este deținut de către guverne și bănci centrale în acest scop [11].

În scoarța terestră aurul se găsește numai sub forma izotopului ^{197}Au , într-o concentrație de aproximativ 0,005 ppm, fiind răspândit în rocile de natură magmatică. În rocile care prezintă conținut aurifer, acest metal apare de cele mai multe ori necombinat chimic, excepție făcând combinațiile acestuia cu telurul, seleniul și bismutul. De obicei, aurul apare în asocieri cu depunerile de cupru și plumb și deși cantitatea în care acesta se regăsește este extrem de mică, aurul poate fi recuperat relativ ușor ca produs secundar al proceselor de rafinare a metalelor de bază. Masele mari de roci aurifere suficient de bogate pentru a fi numite minereuri, sunt rare. Sunt cunoscute două tipuri de depozite care conțin cantități semnificative de aur: (i) venele hidrotermale, unde aurul este asociat cu pirita și cuarțul (denumit „Katzegold - aurul pisicii” sau „aurul nebunilor”) [12] și (ii) depozitele de placer (depozite cu minerale prețioase), atât consolidate cât și neconsolidate, care sunt derivate din degradarea rocilor aurifere.

Aurul din roci apare de obicei sub formă de boabe, mai rar ca fulgi, suficient de mari pentru a fi observate și mai rar, ca mase sau vene; au fost găsite cristale de aproximativ 2,5 cm în California și în Australia [13].

Zăcămintele aluvionare de aur găsite în / sau de-a lungul cursurilor de apă au fost principalele surse de metal pentru Egiptul Antic și Mesopotamia, în zona Lidia (acum în Turcia) și în ținuturile din Marea Egee, în Persia (acum Iran), India, China și în alte ținuturi. În timpul Evului Mediu principalele surse de aur din Europa erau minele Saxoniei și Austriei.

O „explozie” a extracției aurului a fost înregistrată odată cu descoperirea Americii de către spanioli (anul 1490), reprezentând probabil cea mai mare creștere a extracției înregistrată în acea vreme. Exploatarea minelor prin munca sclavilor și jefuirea palatelor, templelor și mormintelor din America Centrală și America de Sud a dus la un aflux de aur fără precedent care a dezechilibrat structura economică a Europei. De la descoperirea Lumii Noi de către Columb, în anul 1492 și până în anul 1600, mai mult de 225 tone de aur (35 % din producția mondială) au fost extrase din America de Sud. Minele Lumii Noi - în special cele din Columbia - au contribuit la creșterea cantității de aur în secolele al XVII-lea și al XVIII-lea, reprezentând 80% din producția mondială; 1350 tone au fost exploatate în secolul al XVIII-lea. În anul 1823, Rusia a devenit cel mai mare producător de aur, menținându-și poziția de lider mondial timp de 14 ani.

În timpul celei de-a doua ere de extindere a producției (1850–1875), s-a extras mai mult aur în lume decât în toți anii de după anul 1492, în principal datorită descoperirilor zonelor cu aur din California și Australia. O a treia creștere marcantă a cantității de aur extras (în perioada anilor 1890–1915) a rezultat din descoperirile zonelor cu aur din Alaska, teritoriul Yukon și din Africa de Sud. Un factor major în creșterea ofertei mondiale de aur a fost introducerea în anul 1890 a procedurii care utilizează cianura pentru recuperarea aurului din minereurile de calitate inferioară și din minereurile care conțin aur sub formă de particule cu dimensiuni foarte mici. Producția de aur a continuat să crească pe tot parcursul secolului XX datorită îmbunătățirii metodelor de recuperare, a creșterii și expansiunii continue a operațiunilor de extracție a aurului din Africa de Sud [13].

La sfârșitul secolului XX, patru țări - Africa de Sud, Rusia, Statele Unite ale Americii și Australia - produceau două treimi din întreaga cantitate de aur la nivel mondial. La începutul secolului XXI, China era liderul mondial în producția de aur. Totuși, în această perioadă, Australia, Statele Unite ale Americii, Rusia, Canada și Africa de Sud au continuat să furnizeze cantități mari din acest metal prețios [14, 15].

Aurul este prea scump pentru a fi utilizat întâmplător; ca urmare, odată ce se găsește o utilizare pentru aur, acesta este rar abandonat pentru un alt metal, în acest fel numărul de utilizări pentru aur crescând continuu.

22 CONSIDERAȚII GENERALE

Majoritatea modurilor în care aurul este utilizat astăzi au fost dezvoltate numai în ultimele două - trei decenii, tendință care va continua probabil și în următoarele decenii. Deoarece societatea noastră necesită materiale din ce în ce mai sofisticate și mai fiabile, se vor dezvolta aplicațiile aurului.

Datorită conductivității sale electrice ridicate și a faptului că este considerat un element inert, cantități importante de aur au multiple aplicații, cum ar fi: (i) în industria bijuteriilor; (ii) în electronică; (iii) în industria computerelor; (iv) în stomatologie; (v) în medicină; (vi) în industria aerospațială; (vii) în realizarea de statui-simbol și premii; (viii) la fabricarea sticlei; (ix) în industria acoperirilor galvanice, ca ornamente exterioare (auriri sau prelucrări sub formă de frunzulițe) și altele. Aceste aplicații sunt prezentate schematic în Figura 1.4.

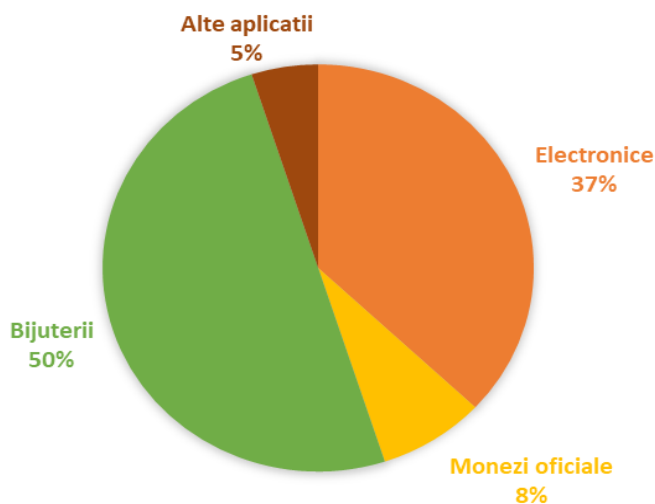


Figura 1.4. Principalele aplicații ale aurului

Deoarece aurul pur este prea moale pentru a rezista la modelare, acesta este aliat cu alte metale pentru a-i crește duritatea, ceea ce permite prelucrarea ulterioară a acestuia pentru fabricarea bijuteriilor, diverselor obiecte din aur sau monedelor. Majoritatea aurului utilizat în bijuterii este aliat cu argint, cupru și puțin zinc pentru a produce diferite nuanțe de aur galben sau cu nichel, cupru și zinc pentru a produce aurul alb. Culoarea acestor aliaje ale aurului trece de la galben la alb pe măsură ce crește proporția de argint din ele. Aliajele de aur cu argint sau cupru sunt utilizate pentru a produce monede și tacâmuri, iar aliajele cu platină sau paladiu sunt utilizate pentru bijuterii. Purity aurului comercial este exprimată în karate (Kt sau K); un aliaj de aur de 12 Kt este cu un conținut de 50 % aur, iar aurul de 24 Kt este considerat "aurul pur" [16].

Filmele subțiri de aur, care reflectă până la 98 % din radiațiile infraroșii incidente, au fost utilizate în construcția sateliților, cu scopul de a controla temperatura și pentru construcția vizierelor spațiale, cărora le conferă un grad sporit de protecție. Utilizat în mod similar pe ferestrele clădirilor mari de birouri, aurul reduce consumul de energie necesar producerii aerului condiționat, adăugând și un aspect plăcut [17, 18]. Aurul este utilizat în sute de moduri în fiecare vehicul spațial pe care NASA îl lansează,

datorită proprietăților acestuia. Aurul este utilizat în realizarea circuitelor electronice, deoarece este un conductor și un conector eficient și sigur. Similar cu procesul de placare a sateliților cu folie de aur, navele spațiale sunt placate cu un film din poliester și aur care reflectă radiația infraroșie și ajută la stabilizarea temperaturii navei spațiale. Fără această acoperire, părțile de culoare închisă ale navei spațiale ar absorbi cantități semnificative de căldură, conducând la creșterea temperaturii în interiorul navei.

Aurul este, de asemenea, utilizat ca lubrifiant pentru piesele mecanice ale navetelor spațiale, deoarece în vidul spațial lubrifiantii organici s-ar volatiliza și ar fi degradați de radiația intensă de dincolo de atmosfera Pământului. Aurul are o rezistență la forfecare foarte redusă, iar o peliculă subțire de aur între părțile critice aflate în mișcare are rol de lubrifiant - particulele de aur alunecă una pe lângă alta sub acțiunea forțelor de frecare, asigurând astfel o acțiune lubrifiantă [19 - 21].

Aurul este utilizat și în construcția computerelor standard, a desktop-urilor sau a laptop-urilor. Transmiterea rapidă și precisă a informațiilor digitale prin computer și de la o componentă electronică la alta necesită un conductor eficient și fiabil. Aurul îndeplinește aceste cerințe mai bine decât orice alt metal. Importanța performanței fiabile și de înaltă calitate justifică costul ridicat al acestui metal prețios.

La fabricarea echipamentelor electrice și electronice, conectorii laterali utilizați pentru montarea microprocesorului și a cipurilor de memorie pe placa de bază și conectorii „plug-and-socket” utilizați pentru atașarea cablurilor, conțin aur. Aurul din aceste componente este în general, depus electrochimic alături de alte metale și aliat cu cantități mici de nichel sau cobalt pentru a crește durabilitatea [22 - 24].

Doar 3 % din aurul extras anual este procesat în lingouri și monede de aur. În această formă poate fi utilizat ca metodă de plată sau investiție. Lingourile de aur joacă un rol important în politica fiscală internațională. Fiecare bancă națională din lume acumulează o anumită cantitate de lingouri de aur sub formă de rezerve de aur, care pot fi convertite în valută în timpul unei crize financiare, pentru a garanta lichiditatea națională. În comparație cu moneda, aurul menține o valoare relativ stabilă și garantează faptul că proprietarii își păstrează valoarea investiției.

Datorită rezistenței ridicate a aurului la coroziune, a rezistenței materialului la apă și acizi, este ideală utilizarea acestui metal în confecționarea de materiale pentru uz medical. Chiar și cu cheltuieli mari, aurul este utilizat în stomatologie datorită performanțelor superioare corelate cu atracția estetică. Aliajele de aur sunt utilizate pentru umpluturi, coroane și aparate ortodontice. Aurul este utilizat în stomatologie deoarece este inert chimic, nu generează alergii și este ușor de prelucrat. Aurul a fost utilizat în stomatologie încă din anul 700 î.e.n., „dentistii” etrusci, utilizând sârma de aur pentru a fixa dinții înlocuitori. Aurul a fost utilizat mult în stomatologie până la sfârșitul anilor 1970. Evoluția bruscă a prețurilor aurului, în acel moment, a motivat dezvoltarea materialelor care să îl substituie. Cu toate acestea, cantitatea de aur utilizată în stomatologie începe să crească din nou. O anumită motivație pentru acest lucru provine din îngrijorarea faptului că metalele mai puțin inerte ar putea avea un efect negativ asupra sănătății umane [25].

Ceea ce în primă instanță nu ar fi de așteptat este faptul că aurul este utilizat în cantități foarte mici ca aditiv în alimente, fiind utilizat ca decor pentru alimente și în băuturi; ca foițe din aur sub formă de straturi sau ca fulgi de aur, este ușor de utilizat pentru aurirea preparatelor alimentare, a produselor de patiserie nobile și a ciocolatelor umplute sau ca și aditiv în băuturi. Aurul sub formă metalică nu este otrăvitor, nu se acumulează în corp și este în mod normal excretat complet de sistemul digestiv [26].

24 CONSIDERAȚII GENERALE

Aurul este ales și pentru fabricarea coroanelor regale. În unele accepțiuni, aurul este asociat cu multe calități pozitive, printre care și puritatea. Din acest motiv, aurul este metalul ales pentru obiectele și simbolurile religioase.

Aurul fiind foarte maleabil, poate fi bătut în foi care au o grosime de doar câteva milionimi de inch. Aceste foi subțiri, cunoscute sub denumirea de „foițe din aur”, pot fi aplicate pe suprafețele neregulate ale obiectelor, pot fi utilizate pentru turnare sau pentru împodobirea mobilierului. Foița din aur este utilizată și pe suprafețele exterioare și interioare ale clădirilor. Aceasta oferă o acoperire durabilă și rezistentă la coroziune. Una dintre cele mai atrăgătoare utilizări ale foițelor din aur se află pe cupolele clădirilor religioase și ale altor structuri arhitecturale importante. Costul acestui „material de acoperire” este foarte mare; cu toate acestea, costul aurului este doar câteva procente din costul total al unui proiect, fapt ce îl face des întâlnit în diferite construcții.

Aurul este utilizat și pentru fabricarea medaliilor sau a trofeelor în aproape orice tip de concurs.

Aurul este utilizat și la fabricarea sticlei cu proprietăți speciale pentru clădiri și pentru încăperi cu control climatizat. O cantitate mică de aur dispersată în sticlă sau pusă pe suprafața sticlei va reflecta radiația solară spre exterior, ajutând clădirile să rămână răcoase vara și să reflecte căldura internă spre interior, astfel încât să rămână calde iarna [27, 28].

Datorită rarității și prețului ridicat al aurului, producătorii caută întotdeauna modalități de a reduce cantitatea de aur necesară pentru a fabrica un obiect, sau încearcă să îl înlocuiască cu un metal mai puțin costisitor. Metalele de bază acoperite cu aliaje pe bază de aur au fost utilizate mult timp ca o modalitate de a reduce cantitatea de aur utilizată pentru obținerea bijuteriilor și obținerea conexiunilor electrice și electronice. Aceste articole sunt în mod constant re-proiectate pentru a reduce cantitatea de aur necesară și pentru a-și menține standardele de utilitate. Paladiul, platina și argintul sunt cei mai frecvenți înlocuitori ai aurului, elemente care își păstrează îndeaproape proprietățile dorite [29 - 32].

Aurul este un metal nobil, din seria elementelor tranzitionale, fiind cel mai puțin reactiv din punct de vedere chimic. Aurul nu este atacat de oxigen sau sulf, deși reacționează ușor cu halogenii sau cu soluții care conțin sau generează clor, cum ar fi apa regală. Aurul se dizolvă în soluții de cianură în prezența aerului sau a peroxidului de hidrogen. Dizolvarea în soluții de cianură este atribuită formării ionului dicianoaurat, $[Au(CN)_2]^-$, care este foarte stabil [33, 34].

La fel ca și cuprul, aurul are un singur electron în afara unui nivel „d” complet ocupat și chiar dacă există similitudini între structurile electronice și energiile de ionizare ale aurului și cuprului, ca și proprietăți ale acestor metale, există puține asemănări strânse între ele. Stările de oxidare caracteristice ale aurului sunt +1 (compuși aurii) și +3 (compuși aurici). Starea de oxidare +1 este destul de instabilă și ca atare, cea mai mare parte a chimiei aurului implică starea de oxidare +3. Comparativ cu orice alt metal, aurul este mai ușor deplasat din soluție, prin reducere. Chiar și platina va reduce ionii Au^{3+} la aur metalic.

Printre puținii compuși aurici de importanță practică sunt clorura de aur(I) – $AuCl$, clorura aurică(III) – $AuCl_3$ și acidul clorauric – $HAuCl_4$. În primul compus, aurul se află în starea de oxidare +1, iar în ceilalți compuși aurul este în starea de oxidare +3. Toți cei trei compuși sunt implicați în rafinarea electrochimică a aurului. Cianoauratul de potasiu, $[KAu(CN)_2]$, este bază pentru majoritatea băilor de placare cu aur. Mai mulți compuși organici ai aurului au aplicații industriale. De exemplu, mercaptidele de aur care sunt obținute din terpeni sulfurați, sunt dizolvate în anumite soluții organice și utilizate pentru decorarea articolelor din porțelan și sticlă [35].

În medicină, în terapia reumatică, aurul este utilizat sub formă de săruri de aur, ca tratament de bază pentru artrita reumatoidă [36 - 42]. Administrarea medicației care conține aur poate avea efecte secundare toxice, severe asupra pacienților: (i) trombocitopenie indusă de măduva osoasă [43 - 47] și (ii) neuropatie bilaterală a extremității inferioare [48 - 51]. Pe parcursul bolii, pacientul dezvoltă insuficiență renală oligurică acută care necesită tratament.

Riscurile cunoscute asociate expunerii la aur în circumstanțe profesionale, pe lângă crizele din timpul terapiei pentru artrita reumatoidă, sunt contactul dermic direct cu materiale placate cu aur și ingestia de aur prin intermediul alimentelor sau a apei. Deși unele proprietăți chimice ale aurului sunt asemănătoare cu ale argintului, profilul de toxicitate a aurului este distinct și riscurile expunerii sunt mai pronunțate [52, 53]. La fel ca și argintul, aurul este metabolizat în corpul uman prin intermediul proteinelor reglate de către gene, inclusiv metalotioneine care leagă metalul de compuși bogăți în cisteină [54, 55]. Butt și colab. [56 - 58] au demonstrat faptul că genele mitocondriale sunt transcrise activ în ARN-ul celulelor de hamster chinez, cultivate în prezența compusului auranofin (sare de aur considerată de către Organizația Mondială a Sănătății ca fiind agent antireumatic, cunoscut sub denumirea de Ridaura), sugerând o relație între acțiunea citotoxică a medicamentului și mitocondriile care participă la transcrierea genei [56 - 58].

Un număr mare de studii experimentale au demonstrat faptul că particulele de aur prezintă un bun efect antimicrobian și antibacterian [59]. S-a dovedit faptul că forma cationică a aurului prezintă o toxicitate moderată, iar forma anionică prezintă toxicitate zero [60]. Biodisponibilitatea particulelor de aur este determinată de adsorbție, care depinde de mărimea particulelor și de sarcina superficială [60]. Testele de toxicitate au fost efectuate pe culturi de bacterii heterotrofe, fiind determinată concentrația minimă pentru care aurul devine toxic pentru culturile bacteriene [61].

1.2. Paladiul

Paladiul are simbolul chimic Pd, este cel mai puțin dens metal și cu cea mai mică temperatură de topire dintre toate metalele din grupul MGP (metale din grupa platinei). Este poziționat în tabelul periodic al elementelor în grupa 10 (VIII B), perioada 5, fiind utilizat în special ca și catalizator și ca element de aliere, Figura 1.5 [62, 63].

Paladiul se aliază cu platina și se asociază în minereuri care conțin aur, argint, cupru și nichel. A fost izolat pentru prima dată în anul 1803 de către chimistul și fizicianul englez William Hyde Wollaston [66]. Wollaston a numit elementul în onoarea noului asteroid Pallas. Paladiul în general, este obținut comercial ca și subprodus în procesul de rafinare a minereurilor de cupru și nichel. Rusia, Africa de Sud, Canada și Statele Unite au fost principalii producători mondiali de paladiu, la începutul secolului XXI [65].

26 CONSIDERAȚII GENERALE

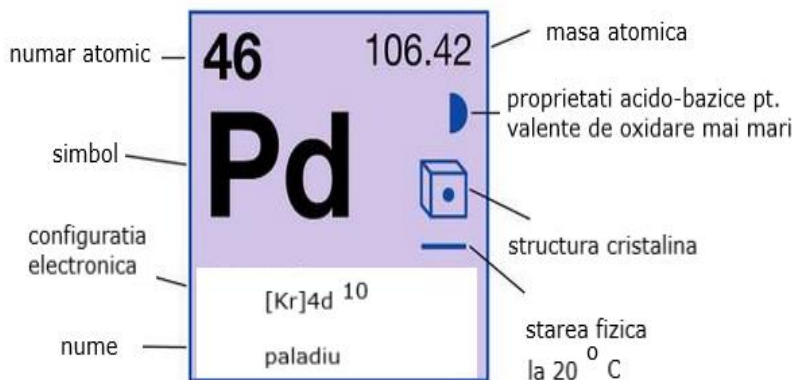


Figura 1.5. Proprietăți ale paladiului [64]

Un metal prețios alb-gri, paladiul este extrem de ductil și ușor de prelucrat. Paladiul nu poate fi impurificat în atmosferă la temperaturi obișnuite. Astfel, metalul și aliajele sale sunt utilizate ca și înlocuitori ai platinei pentru fabricarea bijuteriilor și a contactelor electrice; foaia metalică de paladiu este utilizată în scopuri decorative. Cantități relativ mici de paladiu aliat cu aur dau nuanța de „alb” a aurului. Paladiul este utilizat și în aliajele dentare. Cu toate acestea, utilizarea principală a paladiului este în convertoarele catalitice auto, adesea în combinație cu rodiu [67]; paladiul este utilizat ca și catalizator pentru a reduce cantitățile de hidrocarburi poluante, monoxid de carbon și oxizi de azot, evacuate de tobele de eșapament ale autovehiculelor [68, 69]. Acoperirile cu paladiu depuse electrochimic sau placcate chimic au fost utilizate în componentele cu circuite imprimate și în condensatoarele ceramice multistrat [70].

Suprafețele de paladiu sunt catalizatori excelenți pentru reacțiile chimice care implică hidrogen și oxigen, cum ar fi hidrogenarea compușilor organici nesaturați. În condiții adecvate (80°C și 1 atm), paladiul absoarbe de peste 900 de ori volumul său propriu, devine mai greu, mai puternic și mai puțin ductil în proces; ab sorbția determină scăderea conductivității electrice și a susceptibilității magnetice. Se formează o hidruură metalică din care hidrogenul poate fi îndepărtat la temperatură crescută și presiune redusă. Deoarece hidrogenul trece rapid prin metal la temperaturi ridicate, tuburile de paladiu încălzite, impermeabile, funcționează ca membrane semipermeabile și sunt utilizate pentru a trece hidrogenul în / din sistemele închise de gaz sau pentru purificarea hidrogenului [71, 72].

Paladiul este mai reactiv decât celelalte metale din grupul platinei. Este atacat mai ușor de acizi, se dizolvă încet în HNO_3 pentru a rezulta azotat de paladiu, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$; cu H_2SO_4 concentrat formează sulfat de paladiu dihidratat, $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. În forma buretoasă (aerată) se dizolvă în HCl , în prezența clorului sau a oxigenului. Este atacat rapid de oxizi și peroxizi alcalini, de fluor și clor, la aproximativ 500°C. Paladiul se combină cu o serie de elemente nemetalice la încălzire, cum ar fi fosfor, arsen, stibiu, siliciu, sulf și seleniu. Se pot prepara o serie de compuși cu paladiu în starea de oxidare +2, +4 și chiar și 0. Dintre metalele tranzitionale, paladiul are una dintre cele mai puternice tendințe de a forma legături cu carbonul. Toți compușii paladiului se descompun cu ușurință sau se reduc la metal. O soluție apoasă de tetracloropaladat de potasiu, K_2PdCl_4 , servește ca detector sensibil pentru gazele cu monoxid de carbon,

deoarece un precipitat negru al paladiului apare în prezența unor cantități extrem de mici din acest gaz. Paladiul natural este un amestec de șase izotopi stabili: ^{102}Pd (1,02%), ^{104}Pd (11,14%), ^{105}Pd (22,33%), ^{106}Pd (27,33%), ^{108}Pd (26,46%) și ^{110}Pd (11,72%) [73, 74].

Una dintre aplicațiile majore ale paladiului este utilizarea acestuia la producerea convertoarelor catalitice. Paladiul acționează ca și catalizator pentru fabricarea poliesterului; este util în eliminarea emisiilor nocive produse de motoarele cu ardere internă; este utilizat la rafinarea acidului azotic; aliajele pe bază de paladiu sunt utilizate pe scară largă în construcția celulelor de combustie; paladiul este utilizat și în procesul de imprimare fotografică, înlocuind argintul [75, 76].

Un catalizator versatil se formează atunci când paladiul este fin pulverizat pe o suprafață de carbon. Ca și catalizator, poate accelera dehidrogenarea și cracarea petrolului. Paladiul, dispersat pe un material conductiv este un foarte bun catalizator pentru oxidarea alcoolilor primari. Ca și catalizator omogen, paladiul, poate fi utilizat pentru transformări chimice selective [77].

Ca metal prețios, paladiul a fost utilizat în fabricarea de bijuterii încă din 1930, ca alternativă a platinei, pentru fabricarea aurului alb, datorită culorii sale naturale, albe. Fiind mult mai ușor decât platina și similar cu aurul, paladiul poate fi transformat într-o foiță subțire de 100 nm. Aurul alb este fabricat ca un aliaj de aur cu nichel, argint și paladiu. În ultimii ani, paladiul a fost utilizat ca principal metal pentru bijuterii deoarece a crescut prețul aurului și al platinei. China a început să fabrice o cantitate semnificativă de bijuterii cu paladiu.

Alte aplicații ale paladiului sunt: (i) în stomatologie [78]; (ii) la fabricarea ceasurilor; (iii) la fabricarea bujiilor pentru avioane; (iv) la fabricarea contactelor electrice [79]; (v) la fabricarea instrumentelor chirurgicale și (vi) la obținerea benzilor medicale pentru testarea glucozei din sânge [80, 81].

Cei mai importanți compuși ai paladiului sunt: (i) complexii aminici ai paladiului utilizați în industrie, la placarea electrolitică; (ii) acetatul de paladiu utilizat în chimia preparativă; (iii) clorura de paladiu utilizată în băi galvanice, în industria fotografică, ca soluție de tonifiere, pentru galvanizarea pieselor folosite la fabricarea ceasurilor, la prepararea cernelurilor, la fabricarea catalizatorilor; (iv) nitratul de Pd(II) utilizat ca și catalizator în sinteze organice, pentru separarea clorului și iodului; (v) oxidul de paladiu utilizat ca și catalizator de hidrogenare în sinteza compușilor organici; (vi) tetracloropaladat de hidrogen utilizat la sinteza paladiului; (vii) tetra-amina de paladiu-hidrogen carbonat utilizată ca și intermediar în producția catalizatorilor autovehiculelor [82].

Compușii paladiului sunt considerați ca fiind compuși toxici și totodată cancerigeni pentru om; s-a demonstrat faptul că paladiul este ușor acumulat în plante, iar ulterior toxicitatea acestuia se transmite de-a lungul lanțului alimentar [83]. Astfel, expunerea excesivă la paladiu cauzează efecte negative asupra sănătății omului, cum ar fi probleme ale pielii, iritarea ochilor, degradarea substanțială a ADN-ului și a mitocondriilor celulare și deteriorarea și inhibarea radicalilor hidroxil din activitatea enzimatică [84]. Este posibil ca oamenii să fie expuși la paladiu prin inhalarea de particule provenite de la convertoarele catalitice ale autovehiculelor. De asemenea, în rândul populației, expunerea pielii la paladiu poate apărea prin contactul cu bijuteriile care conțin paladiu. De exemplu, în Japonia, paladiul reprezintă o componentă subsidiară a aliajelor platinei în procesul de fabricare a bijuteriilor [85]. Piercing-ul corporal este considerat un factor de risc pentru dezvoltare sensibilității la paladiu și alte metale. De asemenea, a fost raportat, în literatura de specialitate, faptul că indivizii cu mai multe piercing-uri care conțin paladiu au mai multe reacții pozitive în testele de tip PATCH

28 METODE DE RECUPERARE ALE Au(III) ȘI Pd(II)

(metoda care evaluează dacă o anumită substanță determină o inflamație alergică la nivelul pielii) care implică clorură de paladiu, sulfat de nichel, tiosulfat de sodiu și clorură de cobalt [86]. S-a constatat faptul că sensibilizarea la paladiu este mult mai mare în cazul femeilor, [87, 88 F] decât în cazul bărbaților; cei mai mulți pacienți având și o reacție încrucișată pozitivă la NiSO₄ [84, 87]. Sensibilitatea la paladiu a fost asociată cu boli bucale (de ex. sindromul gurii arse) [88 - 90]. Studiile epidemiologice au demonstrat faptul că sensibilitatea la ionii de paladiu este mai mare comparativ cu sensibilitatea la nichel [84]. O altă sursă de expunere la paladiu o reprezintă restaurările dentare care conțin paladiu. Simptomele observate au inclus umflături ale buzelor și obrajilor, stomatită, mâncărime, amețeli, astm și urticarie cronică [91 - 100]. Se consideră faptul că efectele nocive potențiale ale paladiului din aliajele dentare pot varia funcție de compoziția aliajului și din cauza diferitelor lor proprietăți corozive și a interacțiunii cu celelalte componente [101].

2. METODE DE RECUPERARE ALE Au(III) ȘI Pd(II)

2.1. Generalități

Metodele de recuperare ale ionilor metalici, în general, sunt utilizate doar dacă costul acestora este mai mic decât valoarea metalului recuperat. În plus, restricțiile impuse eliminării deșeurilor și reglementările privind protecția mediului necesită viabilitate economică și tehnologii ecologice [102].

Aurul și paladiul sunt două dintre metalele din grupul platinic care se găsesc în concentrații mici în scoarța terestră [103 - 105]. Cu toate acestea, unele dintre proprietățile lor fizico-chimice unice, cum ar fi rolul catalitic, conductivitate electrică bună, rezistența la coroziune [106, 107] au făcut ca aceste elemente să devină indispensabile în numeroase domenii, și anume, electronică, cataliză, medicină, tehnologie chimică etc. [105, 108, 109]. În ultimii ani, paladiul este utilizat ca material pentru stocarea hidrogenului [110 - 112], la fabricarea de materiale fotovoltaice [113, 114], la fabricarea senzorilor de gaz [115, 116], pentru oținerea obiectelor din sticlă metalizată, pentru fabricarea catalizatorilor [117 - 119], pentru degradarea compușilor organici toxici din fluxurile apoase uzate [120, 121] etc. Numeroasele aplicații ale paladiului au crescut solicitarea acestuia pe piață, punându-se astfel presiune pe resursele naturale [122].

Aurul și argintul sunt metale prețioase utilizate în industria electronică pentru a efectua lipituri pentru contacte, cabluri sau comutatoare iar paladiul este utilizat la fabricarea hard disk-urilor pentru computere [123]. Spre exemplu, în anul 2015, cererea globală pentru aur, argint și paladiu în domeniul electronicii a fost de aproximativ 254 tone Au(III), de aproximativ 13 tone Ag(I) și de aproximativ 40 tone Pd(II) [124]. Până în anul 2016, la nivel mondial, s-au generat aproximativ 44,7 milioane tone de deșeuri electronice [125, 126]. La nivelul anului 2019 în Europa se generau aproximativ 12 milioane tone de deșeuri electrice, electronice și electrocasnice, ceea ce reprezintă ~ 16,2 Kg/locuitor [127]. Prin urmare, deșeurile din domeniul electronic au devenit treptat o sursă secundară semnificativă pentru obținerea de metale prețioase. Cu toate acestea,

doar aproximativ 20% din cantitatea acestor deșeuri rezultate din domeniul electronic au fost supuse procedurilor de reciclare / recuperare.

În industria catalizatorilor, metalele prețioase sunt utilizate la scară largă ca și componente active. Principalii catalizatori sunt utilizați pentru purificarea emisiilor automobilelor, rafinarea petrolului, industria chimică, industria farmaceutică. S-a încercat substituirea metalelor prețioase [128] cu alți compuși care conțin paladiu. Totuși consumul de metale prețioase din grupul platinic (prescurtat, PGM's) este încă foarte mare ca urmare a dezvoltării industriei automobilelor. De exemplu, aproximativ 65 % din paladiu (183 tone), 45 % din platină (98 tone) și 84 % din rodiu (26 tone) au fost utilizate pentru fabricarea catalizatorilor și a convertoarelor [107].

În ultimii 20 de ani s-au dezvoltat diverse tehnologii de reciclare / recuperare a metalelor din grupul PGM's, în special a aurului și a paladiului [129, 130]. Separarea mecanică, pirometalurgică, hidrometalurgică și tehnologiile bio-hidrometalurgice au fost utilizate pe scară largă pentru recuperarea aurului și paladiului [129 - 134]. Aurul și paladiul au fost preponderent recuperate prin cianurare [135 - 138].

Având în vedere creșterea numărului de accidente de mediu ca urmare a activităților de recuperare a metalelor prețioase prin cianurare, s-au găsit metode și compuși care să înlocuiască cianurile. Aceste metode de separare sunt: (i) cementarea, (ii) reducerea, (iii) adsorbția, (iv) coagularea, (v) extracția cu solvenți, (vi) schimbul ionic, (vii) separarea gravitațională, (viii) flotația ionică și (ix) formarea de emulsii, cu membrană lichidă. Dintre agenții de recuperare ai aurului și paladiului utilizați sunt: (i) pentru cementare - magneziu, cuprul, fierul, zincul, aluminiul; (ii) pentru reducere - H_4N_2 , $NaBH_4$, $FeSO_4$, Na_2SO_3 , $C_2H_2O_4$; (iii) pentru adsorbție - deșeuri vegetale, cărbune activ obținut din deșeuri vegetale, materiale cu proprietăți adsorbante mezoporoase, geluri de adsorbție pe bază de lignină, hidrogeluri cu grupări polare ((N-(Hidroxitetil) metacrilamidă) - 1-alil-2-tiourea), Mn_2O_3 , derivați ai chitosanului; (iv) pentru coagulare - bromură / tributilfosfat de cetilpiridin, dibutil carbitol, Cyphos IL-101, 2-hidroxi-4-sec-octanil difenil-cetoximă, tri-n-octilamină/tri-n-butil fosfat/n-heptan(TBP), metil izobutil cetona, clorură de tetradecil-dimetil-benzil-amoniu, poli (oxietilen)-9-nonilfenil eter, Cyanex 923, triamine macrociclice puternic bazice, 1,5,9-triazaciclododec ani, bromură de toluen-terț-octil-amoniu, clorură de amină terțiară, amină terțiară Hostarex A327, 5-dodecil-lilalldoxima și 2-hidroxi-5-nonil acetofenonoxima + kerosen, surfactant neionic, hexanol, metil-izo-butil cetona, di-n-butil cetona, oxid de fosfină Cyanex 921, tiocarbamidă, copolimerul coP-16 TEDMA/EGDMA (copolimerul 2,2'-thiobisethanol dimethacrylate/ethylene glycol dimethacrylate) [139]; (v) pentru schimbul ionic - Amberlite XAD7 impregnat cu un lichid ionic (Cyphos IL-101), imidazol conținând rășini polimerice, derivat de lignofenol, rășină de chitosan reticulată modificată cu glicină, rășină de chitosan reticulată/modificată cu L-lizină, poli((N-(Hidroxitetil) metacrilamidă) -1-alil-2-tiourea) hidrogeli sintetizați prin radiații gamma, rășini polimerice cu fosfor conținând liganzi Dowex-50-X8, sorbit Rodamina-B, liganzi de metilen-difosfonat și carboximetilfosfonat, tiosulfatul amoniacal, apa regală, amestecul de clor-hipoclorit, tiourea, 1-fenil-2-tio-3-(2-hidroetil)-uree, tiocianat, tiosulfatul, bromul, amestecul tiouree-tiosulfat, clorura acidă de fier (III), etilen-tiourea, sulfatul de sodiu etc. [107, 140].

Diverse materiale bioadsorbante (bacteriile, drojdiile, ciupercile, actinomicetele, algele) sau biopolimerii sunt considerate promițătoare pentru recuperarea aurului din sursele secundare [141 - 143].

Sursele posibile de aur și paladiu sunt prezentate sintetic în Tabel 2.1 [102].

30 METODE DE RECUPERARE ALE Au(III) ȘI Pd(II)

Tabel 2.1. Clasificarea surselor secundare care conțin aur și paladiu [102, 107].

Surse metalice	Surse nemetalice
Deșeuri de bijuterii Deșeuri de aliaje Deșeuri metalice bancare (monede uzate) Știfturi și resturi de contacte electrice și electronice Componente placate Deșeuri de materiale dentare Deșeuri rezultate de la lustruirea bijuteriilor Reziduuri miniere Zguri	Deșeuri de porțelan Deșeuri de brățări de sticlă reciclată Filtre de carbon uzate Deșeuri de plăci din computere Deșeuri de telefoane mobile Deșeuri electronice Rășini uzate de schimbătare de ioni Deșeuri ceramice Deșeuri de oglinzi aurite Catalizatori uzați

2.2. Pretratarea mecanică

Pretratarea mecanică presupune trei etape principale: (i) demontarea componentelor; (ii) reducerea dimensiunilor și (iii) separarea fizică. Diferite componente și dispozitive pot fi separate prin demontare manuală sau automată și grupate pe categorii: metale, materiale plastice, materiale ceramice, condensatori, baterii, ecrane LCD, circuite imprimate, cablaje imprimate, PCB-uri etc. Prin acest proces se elimină componentele periculoase, se identifică și se grupează materialele care conțin metale prețioase [107]. Apoi, cu ajutorul morilor, deșeurile sunt mărunțite [146]. S-au dezvoltat metode fizice de separare a metalelor și a materialelor plastice: separarea gravitațională, separarea magnetică, separarea electrostatică și separarea cu ajutorul curentului turbionar [147 - 149]. După pretratarea mecanică, fracțiunile de deșeuri sunt tratate în continuare prin diferite tehnologii metalurgice, pentru recuperarea metalelor prețioase.

2.3. Procedeele pirometalurgice

În urmă cu câteva decenii, procedeele pirometalurgice, incluzând incinerarea, topirea într-un cuptor cu arc, cu plasmă sau furnal, sinterizarea, topirea și reacțiile în fază gazoasă la temperaturi ridicate au devenit convenționale în ceea ce privește recuperarea aurului din minereuri și din materiale secundare uzate. În acest procedeu, deșeurile care conțin aur mărunțit sunt arse într-un cuptor la temperatură înaltă, iar impuritățile sunt îndepărtate prin volatilizare, printr-o reacție chimică sau cu ajutorul căldurii, ori pot fi transformate în zguri care se ridică la suprafață sub formă de metal topit sau se decantează sub formă de nămoluri [150 - 152].

Procedeele pirometalurgice sunt eficiente pentru faptul că prin intermediul lor se realizează segregarea și concentrarea metalelor prețioase prezente în deșeuri. Pirometalurgia clasică presupune topirea în cuptoare și fuziunea alcalină. Metalele prețioase sunt concentrate în blistere de cupru sau în lingouri de plumb și apoi sunt prelucrate prin levigare acidă sau electrorafinare. Fuziunea alcalină (topirea alcalino-

reducătoare) are rolul de a îndepărta compușii organici la 400°C evitând formarea dioxinelor și a furanilor.

Prelucrarea pirometalurgică, inclusiv incinerarea și topirea într-un cuptor sau furnal la temperaturi mari, în ultimele două decenii, a devenit o metodă tradițională de recuperare a aurului din minereuri și din deșeuri electronice [134].

2.3.1. Topirea în cuptor

Arderea în furnal deschis este întotdeauna utilizată în sectoarele de reciclare. Elementele formează faza metalică care conține 60-80 % cupru, plumb, staniu, nichel, precum și metale prețioase. [153]. Cuprul recuperat se purifică prin electrorafinare cu H_2SO_4 . Fluxul reciclării metalelor prețioase din deșeuri provenite din industria electronică și electrotehnică este prezentat în Figura 2.1

Deși metalele prețioase au fost recuperate prin topirea blisterelor de cupru și / sau a lingourilor de plumb, recuperarea lor este încă dificilă din punct de vedere tehnologic, deoarece în deșeuri și mai ales în deșeurile electronice, numărul de elemente aflate în diferite concentrații este relativ mare (de exemplu: Sn, Pb, Se, Te, As, Sb, Pd, Ag și Au) [155 – 157].

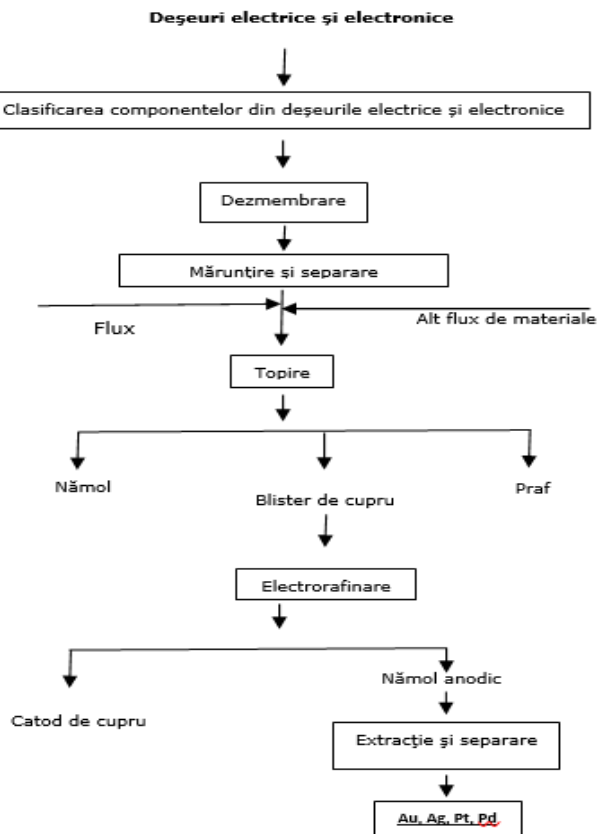


Figura 2.1. Fluxul general de reciclare a metalelor prețioase din deșeuri, prin procedeul tradițional de topire [154]

2.3.2. Topirea alcalin-oxidantă

O metodă alternativă de separare a masei plastice și ceramice din deșeuri este topirea alcalin-oxidantă, utilizându-se amestec de NaOH și NaNO₃. Plumbul, staniul și alte metale amfotere pot reacționa cu alcaliile topite formând o sare topită solubilă, în timp ce cuprul și metalele prețioase rămân în reziduul solid care se separă (Figura 2.2) și care ulterior este recuperat printr-o simplă levigare [158].

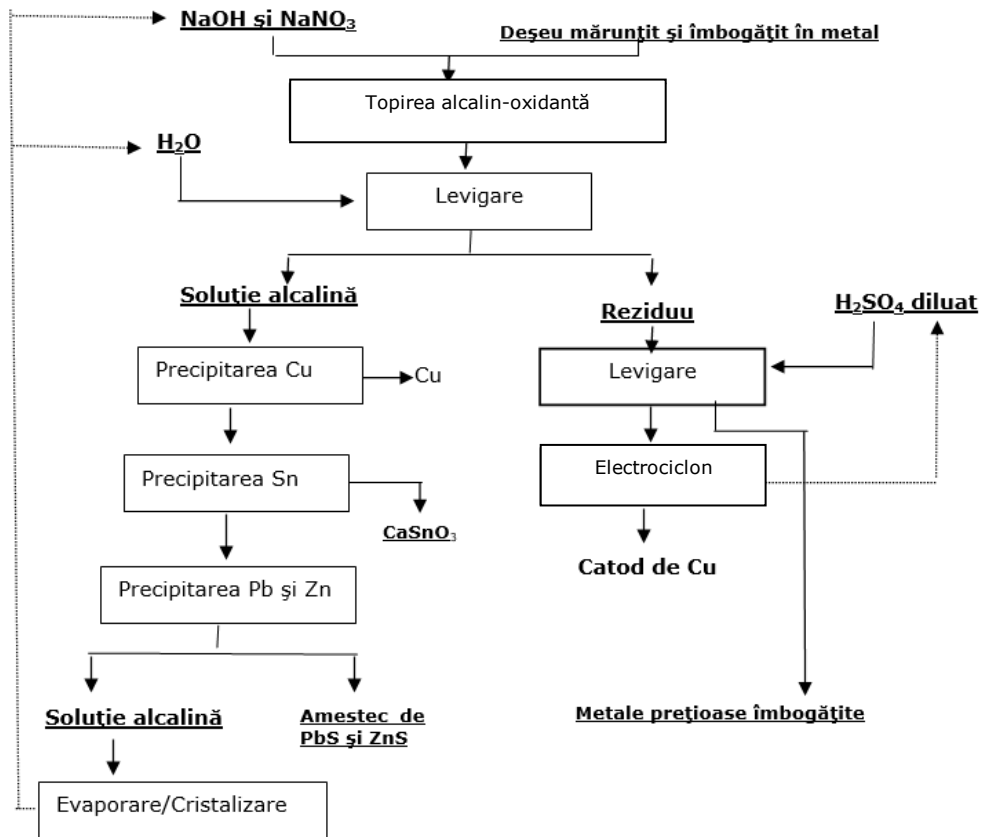


Figura 2.2. Fluxul procesului de topire alcalin-oxidantă [154]

Prin utilizarea NaNO₃-NaOH ca agent de topire alcalin-oxidantă s-a dezvoltat un proces alcalin de fuziune-levigare-separare pentru recuperarea metalelor din deșeurile îmbogățite cu metale [154]. Metalele amfotere cum ar fi Sn, Pb, Zn sau Al pot fi oxidate și transformate în săruri solubile prin topirea alcalin-oxidantă. Reziduul se spală cu H₂SO₄ pentru a se recupera cupru.

Metalele prețioase nu se dizolvă în H_2SO_4 concentrându-se în levigat de aproximativ 10 ori. Eficiența recuperării Sn(II) poate fi de 96,85 %, a Zn(II) de 91,28 %, a Ag(I) de 78,8 %, a Al(III) de 98,39 % și a Cu(II) de 97,88 %

2.4. Procedul hidrometalurgic

În comparație cu procedeul pirometalurgic, procedeul hidrometalurgic a fost utilizat mai des, prezintă costuri mult mai scăzute, temperaturi de lucru scăzute, eficiență mare în recuperarea metalelor prețioase. Aceste avantaje au dus la dezvoltarea acestui procedeu [159].

Hidrometalurgia reprezintă o secțiune a metalurgiei extractive care descrie metodologia de extracție a metalelor din resursele minerale primare și secundare utilizând soluțiile apoase, urmând etapele: solubilizare, separarea fazelor, concentrarea, purificarea soluțiilor, recuperarea metalelor.

Pe lângă creșterea gradului de extracție în raport cu specia de interes – metalul prețios, scopul procedurii hidrometalurgice este selectivitatea.

În funcție de tipul materialului, se utilizează diferite tehnici hidrometalurgice de pre-tratare, atât pentru eliberarea speciei de interes din matricea minerală cât și pentru conversia constituenților perturbatori într-o formă mai puțin reactivă.

Metoda hidrometalurgică este precisă, previzibilă și mai ușor de controlat decât metoda pirometalurgică [144]. Cu toate acestea, ambele metode de recuperare sunt costisitoare și necesită multă muncă și timp. În plus, se generează cantități considerabile de deșeuri [145]. Prin urmare, este necesar ca cele două metode să fie înlocuite cu metode ale căror costuri să fie mai reduse, prietenoase cu mediul și să genereze cât mai puține deșeuri.

Hidrometalurgia este cunoscută din vechime, când extracția metalelor prețioase era o ocupație primară [160]. Etapele de bază în prelucrarea hidrometalurgică constau într-o serie de levigări cu soluții acide sau bazice. Pentru a izola și a concentra metalul, soluțiile sunt separate și purificate prin precipitarea impurităților, prin extracție cu solvenți, prin adsorbție sau prin schimb ionic. Pentru recuperarea aurului, soluțiile sunt tratate prin cementare, reducere chimică sau cristalizare [161].

Byoung și colab. au dezvoltat un procedeu de recuperare a aurului, utilizând un reactor din titan și dibutil carbitolul ($C_{12}H_{26}O_3$) ca extractant. Aurul recuperat prin utilizarea acestui procedeu are o puritate de 99,9998 %. În Figura 2.3 este prezentat procedeul hidrometalurgic de obținere al aurului de înaltă puritate [162].

34 METODE DE RECUPERARE ALE Au(III) ȘI Pd(II)

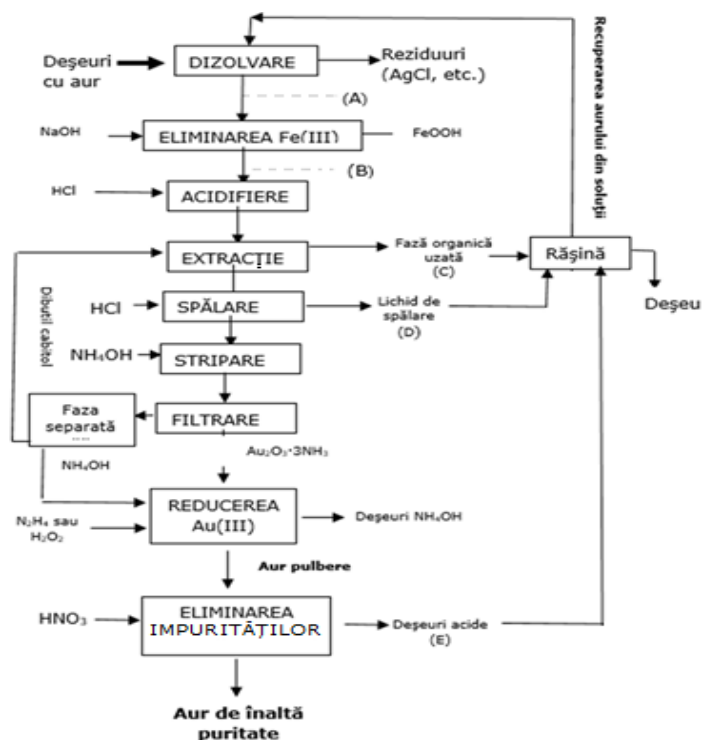


Figura 2.3. Procedul hidrometalurgic de obținere al aurului de înaltă puritate, din deșeurii [140]

2.5. Procedul biohidrometalurgic

Biohidrometalurgia are potențialul unei tehnologii majore datorită interesului manifestat de către marile companii. Înțelegerea proceselor biochimice implicate în recuperarea metalelor a fost dezvoltată în ultimii 20 de ani. Există două domenii principale ale utilizării biohidrometalurgiei pentru recuperarea aurului, și anume, biosorbția și metodele bio-oxidative. Metodele bio-oxidative au fost aplicate cu succes în recuperarea aurului metalic din sulfuri, acestea fiind principalele minereuri care conțin aur și din materiale electronice uzate, prin utilizarea reacțiilor asistate de microorganisme. În acest mod, extracția aurului este utilizată industrial în proporții semnificative [163]. Procesul de biosorbție constă într-o interacțiune fizico-chimică pasivă între grupările de pe suprafața materialului, încărcată prin intermediul microorganismelor și ionii din soluție. Microorganismele, inclusiv algele, bacteriile, drojdiile și ciupercile sunt responsabile de acumularea aurului [164, 165].

2.6. Percolarea

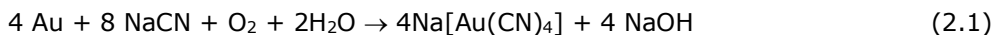
Percolarea reprezintă prima etapă în procesul de recuperare a aurului și paladiului, indiferent de cantitatea de ioni metalici care se găsește în materia primă. Cei

mai comuni agenți utilizați în procesul de percolare pentru recuperarea aurului și paladiului sunt: cianura, halogenurile, tiourea și tiosulfatii [144, 166 - 168]. Procedul de percolare constă în trecerea liberă sau forțată a solventului / soluției printr-un strat de minereu [169].

2.6.1. Percolarea prin cianurare

De peste 100 de ani, cianura a fost utilizată ca reactiv de leșiere în minele de aur, prezentând eficiență ridicată și cost relativ scăzut. Datorită acestor avantaje, mai mult de 18 % din producția de cianură este utilizată în exploatarea minieră din întreaga lume în procedeele de recuperare a aurului și paladiului. Soluțiile diluate de cianură de sodiu (100–500 ppm) sunt utilizate pentru levigare și leșiere.

Ionii de cianură (CN⁻) sunt grupele active în procesul de levigare a aurului, dizolvând prin complexare aurul existent, ceea ce conduce la obținerea unei „soluții îmbogățite” în aur. Mecanismul dizolvării aurului în soluția de cianură este în esență un proces electrochimic. La baza procedurii stă reacția 2.1 [102, 170]:



Soluția obținută în urma filtrării nămolului de la procesul de electroliză este colectată și adusă la un pH = 10 și apoi este supusă electrolizei cu anodi din oțel înalt aliat [171]. S-a investigat rolul pH-ului asupra procesului de dizolvare a aurului, constatându-se faptul că la pH = 10 ÷ 10,5 aurul prezintă grad maxim de dizolvare.

Recuperarea Pd(II) cu cianura de sodiu decurge conform reacției 2.2 [154]:



Ca urmare a multitudinii de accidente care au avut loc în întreaga lume din cauza cianurii, s-au căutat înlocuitori pentru procesul de levigare, cum ar fi tiourea sau tiosulfatul [172, 173]. Mecanismul reacției de cianurare a fost controlat în principal de cantitatea / concentrația de metal prețios iar eficiența reacției depinde de concentrația cianurii și concentrația oxigenului.

2.6.2. Percolarea utilizând halogenurile

Halogenurile precum fluorurile, clorurile, bromurile, iodurile sau sărurile de astatin (At) sunt cunoscute ca succesori ai cianurilor, utilizate pentru dizolvarea aurului și paladiului [174, 175]. Cu excepția fluorului și astatinului, toți ceilalți halogeni au fost testați în procesul de extracție al aurului [176]. Ambele forme ale aurului, atât Au(I) cât și Au(III) pot fi complexate sub formă de clorură, bromură sau iodură funcție de natura chimică a soluției. Cu toate acestea, doar clorul a fost utilizat la scară industrială, acest lucru fiind favorizat de un pH scăzut [177].

Chiar dacă dizolvarea aurului cu ajutorul clorului este mai rapidă decât în cazul utilizării cianurii, există riscul utilizării unor cantități mari de reactivi, ceea ce ar putea duce la reducerea [AuCl₄]⁻ înapoi la aur metalic. Mediul tradițional utilizat pentru dizolvarea aurului este apa regală (HCl : HNO₃ = 3 : 1). Mecanismul este prezentat prin intermediul reacțiilor 2.3 și 2.4 [102]:



36 METODE DE RECUPERARE ALE Au(III) ȘI Pd(II)

Levigarea aurului cu ajutorul clorului este mai dificilă decât cea cu cianuri din două motive: (1) este necesar ca echipamentul să fie din oțel inoxidabil special rezistent la coroziune; (2) clorul gazos este foarte otrăvitor și trebuie controlat pentru a evita orice risc.

Bromul a fost cunoscut ca un potențial solvent pentru aur încă din 1846, dar nu a fost utilizat decât de curând [178]. Bromul oferă o serie de avantaje cum ar fi: extracția este rapidă, nu este toxic și prezintă adaptabilitate la variația pH-ului într-un interval larg. Dezavantajul utilizării bromului este asemănător cu al clorului și anume, faptul că poate forma compuși toxici și poate fi coroziv, necesitând echipamente speciale [179].

Utilizarea iodului pentru percolarea aurului prezintă eficiență ridicată, spre deosebire de utilizarea cianurilor, dar fiind foarte scump, acesta este foarte rar utilizat [178].

Paladiul poate fi levigat cu eficiență mare cu ajutorul HCl, obținându-se complecși de forma $[PdCl_4]^{2-}$ [180].

2.6.3. Percolarea utilizând tiourea

Tiourea, $CS(NH_2)_2$, se utilizează ca agent de extracție a aurului și a paladiului din surse primare și surse secundare. În condiții acide tiourea dizolvă metalul formând un complex cationic. Reacția este rapidă și se poate realiza cu randament de ~99% [178].

Cu toate acestea, tiourea trebuie utilizată în condiții relativ limitate deoarece deși este destul de stabilă termodinamic în mediu acid și neutru, aceasta se descompune rapid în soluții bazice [181]. Percolarea se efectuează în domeniul de $pH = 1 \div 2$ și pentru ca aplicarea să fie cu succes se recomandă (i) o optimizare atentă, (ii) controlul pH-ului, (iii) controlul potențialului redox, (iv) controlul concentrației tioureei și (v) controlul timpului de levigare.

Comparativ cu cianura, tiourea prezintă avantaje cum ar fi: sensibilitate scăzută la metalele prezente în minereu (Pb, Cu, Zn etc.), toxicitate scăzută și eficiență crescută în procesul de dizolvare a aurului. Cu toate acestea, utilizarea tioureei în procedeul de percolare al aurului și a paladiului este limitată deoarece: (i) este scumpă; (ii) consumul este ridicat pentru că tiourea se oxidează ușor; (iii) etapa de recuperare a aurului necesită mult timp [182].

2.6.4. Percolarea utilizând ionul tiocianat

Tiocianatul dizolvă aurul sau paladiul în prezența unui agent oxidant [183]. Percolarea aurului și a paladiului cu ajutorul tiocianatului se efectuează la $pH = 1 \div 2$, utilizându-se Fe(III) ca și agent oxidant. În timpul dizolvării aurului cu tiocianatul feric, Fe(III) este redus la Fe(II) în timp ce se oxidează $(SCN)^-$. Tiocianatul dizolvă metalul și formează complecși cu Au(I), cu Au(III) și cu Pd(II), constatându-se faptul că în mediul acid, tiocianatul este un agent de percolare eficient, comparabil cu tiourea [184, 185].

2.6.5. Percolarea utilizând ionul tiosulfat

Aurul și paladiul se dizolvă încet în tiosulfat în mediul alcalin. Eficiența dizolvării este influențată de concentrația tiosulfatului, de concentrația oxigenului dizolvat și de temperatura procesului, fiind îmbunătățită prin adăugarea ionilor de Cu(II) [178, 185].

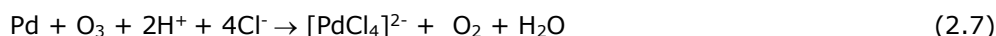
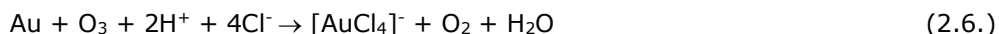
Aurul și paladiul formează un complex anionic stabil cu ionul tiosulfat. Dezavantajul principal al faptului că se utilizează tiosulfat pentru percolarea metalului prețios este consumul mare de reactivi [186]. Cu toate că procesul este destul de lent, acesta este utilizat la scară industrială în prezența NH_3 utilizând ca și agent oxidant ionii de Cu(II) [187, 188].

2.6.6. Percolarea utilizând ozon dizolvat în soluții de cloruri

Ozonul în concentrație scăzută, dizolvat în soluții de cloruri poate fi utilizat pentru percolarea metalelor prețioase din deșeuri metalice la temperatura ambiantă în prezența unor concentrații scăzute de H^+ și Cl^- ($\sim 0,1 \text{ M}$). Aurul se dizolvă în $\text{O}_3/\text{Cl}^-/\text{H}^+$ formându-se $[\text{AuCl}_4]^-$. Ca procese secundare, există riscul formării clorului sau a acidului hipocloros conform reacției 2.5:



Reacțiile (2.6 și 2.7) de percolare a aurului și paladiului cu ozon dizolvat în soluții de cloruri sunt [189]:



2.6.7. Percolarea utilizând amestecul clorură-hipoclorit

Prin percolarea aurului sau paladiului prezente în produsele secundare provenite din minerit, cu ajutorul amestecului de clorură-hipoclorit, se obțin diferite specii de clorură de aur și clorură de paladiu. Procesul de percolare decurge destul de dificil, eficiența fiind de maxim 80% indiferent de regimul de funcționare al reactorului, regim dinamic sau regim static [190].

2.6.8. Percolarea utilizând tioureea $\text{N,N}'$ disubstituită

Tioureea $\text{N,N}'$ -disubstituită sau uree 1-fenil-2-tio-3-(2-hidroxietyl) dizolvă aurul sau paladiul cu randamente foarte bune ($> 95\%$) în prezența ionilor de Fe(III) , utilizat ca agent oxidant și a H_2SO_4 , la $\text{pH} = 0,9 \div 1,2$. Procesul are loc la temperatură ambiantă și pe o perioadă de timp de 120 ore [102].

2.7. Obținerea aurului și paladiului prin procedee de bio-oxidare

Procedeul de bio-oxidare se utilizează pentru recuperarea metalului prețios din materialele uzate. Există două modalități, și anume: (i) percolarea în regim static, în vrac sau în depozit și (ii) percolarea în regim dinamic în reactor sub agitare. Tehnica de bio-oxidare în regim static se bazează pe principiul circulației apei și aerului prin grămada de material uzat, astfel încât să se activeze creșterea microorganismelor, care amplifică oxidarea [191].

38 METODE DE RECUPERARE ALE Au(III) ȘI Pd(II)

Cyanogenic *Chromobacterium violaceum*, *Pseudomonas fluorescens* și *Pseudomonas plecoglossicida* sunt câteva dintre bacteriile care pot imobiliza metalul. De exemplu, diciano-auratul este compusul care se formează în procesul de recuperare a aurului cu ajutorul bacteriilor, în cazul în care acestea se găsesc pe suprafața circuitelor electronice mărunțite.

2.8. Metode de recuperare a aurului și paladiului din levigate

Există o multitudine de metode de recuperare a aurului și paladiului din levigate. Aceste metode sunt: (i) cementarea, (ii) precipitarea chimică, (iii) extracția cu solvenți; (iv) biosorbția; (v) coagularea; (vi) metode electrochimice; (vii) absorpția [102, 154].

2.8.1. Recuperarea prin cementare

Cementarea este un proces foarte utilizat și constă în extracția aurului sau a paladiului din soluțiile rezultate în urma solubilizării minereurilor. Acest procedeu are la bază capacitatea metalelor reactive de a reduce ionii metalelor nobile la metale. Datorită faptului că aurul și paladiul prezintă inerție chimică ridicată, aceștia pot fi cementați de o serie de metale cum sunt aluminiul, zincul, fierul sau cuprul [192].

Pulberea de fier a fost utilizată în procesul de cementare a aurului și paladiului din soluții de tiocianat, fără aerare [193].

2.8.2. Recuperarea prin extracție cu solvenți

Extracția cu solvenți a metalelor prețioase este o opțiune interesantă deoarece există o multitudine de solvenți care pot fi utilizați. Dintre acești solvenți menționăm: n-heptan; alcool izoamilic; microemulsie de Na_2SO_3 ; sare cuaternară de bromură de cetil-piridină împreună cu tributil-fosfat utilizat ca modificador; dibutilcarbitol; 2-hidroxi-4-sec-octanil difenilcetoximă diluat în kerosen împreună cu 1-octilamină, utilizat ca modificador; amina terțiară pre-acidifiată; tri-n-octilamină (TOA) împreună cu tri n-butil fosfat; amoniu cuaternar; clorură de tetra-decil-di-metil-benzil-amoniu împreună cu tri-n-butilfosfat; amestec de oxizi de fosfină – Cyanex 923; amină primară amestecată cu fosfat de tributil sau cu oxid de trialchil amină; amestec de amine primare cu oxid de fosfină (Cyanex 923) etc. [102, 194].

2.8.3. Recuperarea prin schimb ionic

Recuperarea metalelor prețioase din soluții reziduale se poate realiza și prin schimb ionic utilizând rășini schimbătoare de ioni. Câteva exemple sunt: rășina de tip Amberlite XAD7 funcționalizată cu lichide ionice (Cyphos IL-101); rășini polimerice care conțin guanil-tiouree și liganzii 1-metilimidazol sau 2-mercapto-1-metilimidazol [195]; chitosanul [196]; rășini polimerice funcționalizate cu esteri fosfonați, esteri fosfinici sau oxizi fosfinici [197]; rășină de tipul Dowex-50-X8 [198] etc. Rășinile schimbătoare de ioni pot fi utilizate selectiv pentru recuperarea aurului și paladiului funcție de pH-ul soluțiilor uzate [199].

2.8.4. Recuperarea prin dizolvare electrochimică

Dizolvarea electrochimică a metalelor prețioase presupune solubilizarea acestora prin intermediul unui cuplu redox mediator. Metoda permite regenerarea oxidantului prin oxidare anodică directă fără consum suplimentar de reactivi. Cei mai utilizați mediatori sunt ionii metalelor tranzitionale, respectiv ionii de halogenură.

Din datele de literatură, cele mai eficiente sisteme mediatore pentru aur sunt Cl_2/Cl^- , respectiv ClO^-/Cl^- . Puterea oxidantă ridicată a Cl_2 și a ClO^- , respectiv capacitatea Cl^- de a forma complecși stabili cu aurul, conduce la un proces de dizolvare rapidă [200].

2.8.5. Recuperarea prin extracție electrochimică

Extracția electrochimică este o metodă eficientă deoarece permite obținerea selectivă a metalelor prețioase, cu un consum energetic mic și fără consum suplimentar de reactivi. Randamentul de recuperare al aurului sau al paladiului este ridicat, nivelul concentrației acestora în soluția epuizată ajungând până 0,1 ppm. Din cercetările experimentale s-a observat faptul că utilizarea extracției electrochimice combinată cu ultrasunarea crește randamentul de recuperare [200].

2.8.6. Recuperarea prin adsorbție

În anul 1951 s-a utilizat pentru prima dată, de către McQuiston și Chapman, adsorbția pe cărbune activ a complexului cianuric de aur [201]. S-au efectuat studii de adsorbție în vederea recuperării metalelor prețioase din soluții uzate, pe cărbunele activ obținut din deșeuri vegetale [202]. Ulterior s-au dezvoltat o mulțime de materiale cu proprietăți adsorbante. Au fost efectuate studii și pe cărbune activ funcționalizat cu tiuree [203].

Alte tipuri de materiale utilizate pentru adsorbție sunt: silicea mezoporoasă [204], silicea mezoporoasă funcționalizată cu amino-propil și/sau tiol-propil [205], nanoparticule de Mn_2O_3 [206], rășina Amberlite de tip XAD16 funcționalizată cu ditio-diglicol amidă [207] sau rășina Amberlite de tip XAD7 funcționalizată cu acid L-glutamic[61], poliuretan funcționalizat cu tiouree [208], chitosan modificat chimic cu L-lisină [209], chitina [22], nanotuburi de carbon multistrat [210], soluții alcaline a aminoacizilor precum glicina și glutamatul monosodic [211], silicagel funcționalizat cu amino-propil [212] și altele.

3. ADSORBȚIA

3.1. Generalități

Nenumărate procese fizice, chimice și biologice au loc la limita dintre două faze (solidă și lichidă) sau la interfață [213 - 215].

40 ADSORBȚIA

Conceptul fundamental în știința adsorbției este numit adsorbție izotermă; acesta reprezintă relația de echilibru dintre cantitatea de substanță adsorbită și presiune sau concentrația în faza lichidă la temperatură constantă [213].

Sunt definite două tipuri de adsorbție: (i) adsorbție fizică (sau fiziosorbție) atunci când adsorbatul aderă la suprafața adsorbantului datorită forțelor fizice și (ii) adsorbție chimică (sau chemosorbție) atunci când adsorbatul este legat chimic de suprafața adsorbantului.

În procesul de adsorbție fizică apar interacțiuni van der Waals, acestea fiind forțe de atracție datorate interacțiunilor electrostatice slabe care pot să apară între molecule. Dacă moleculele adsorbitului lovesc suprafața cu energie redusă, aceasta poate fi disipată ca și căldură prin vibrația rețelei adsorbatului; prin urmare, moleculele adsorbitului pot fi prinse la suprafață. Dacă moleculele adsorbitului lovesc suprafața cu prea multă energie acest lucru nu poate fi disipat de adsorbant și moleculele ricoșează.

Contrar procesului fizic de adsorbție, procesul chimic are loc prin forțe puternice, adsorbitul formează legături chimice împreună cu adsorbantul, de obicei legături covalente, entalpia în acest caz fiind mai mare în valoare absolută și întotdeauna are valori negative [216].

Procesul de adsorbție chimică decurge numai atunci când substanța care se adsorbe prezintă o anumită valoare a energiei cinetice. Acest proces este dependent de existența unei bariere energetice între adsorbția fizică și adsorbția chimică: cu cât această barieră este mai mare cu atât adsorbția chimică se desfășoară mai greu. Moleculele vor fi adsorbite chimic, numai dacă acestea posedă energie cinetică mai mare decât bariera energetică (Figura 3.1).

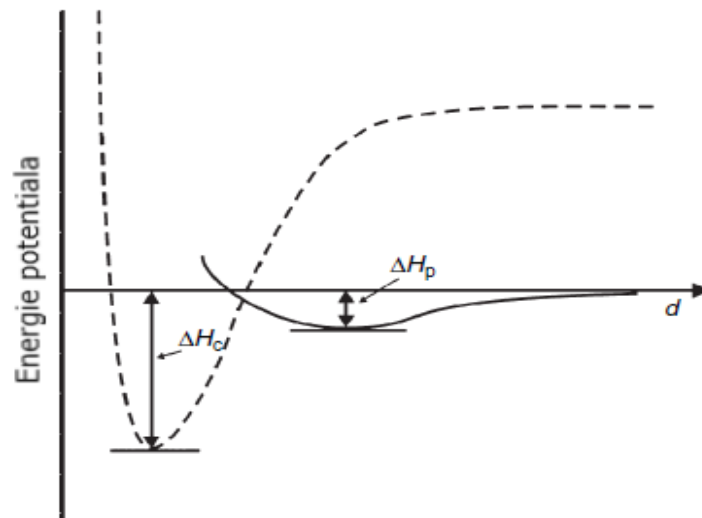


Figura 3.1 Diagrama energiei de adsorbție funcție de distanța (d) moleculei de adsorbit de la suprafață [217]

Dacă energia moleculelor libere este mai mică, toate moleculele se vor adsorbi fizic; linia neagră este reprezentarea procesului fizic de adsorbție (Figura 3.1) care

presupune entalpie scăzută (notată H_p), iar linia punctată este reprezentarea pentru procesul chimic de adsorbție, când energia necesară este mai mare (notată H_c) [217].

Dacă adsorbantul prezintă un volum mare al porilor, capacitatea de adsorbție este mare; iar dacă dimensiunile porilor sunt foarte mici, procesul de adsorbție este îngreunat. Astfel, procesul de adsorbție este influențat de proprietățile materialului adsorbant, în sensul că, acest material trebuie să aibă capacitate de adsorbție semnificativă. Dacă materialul adsorbant are porozitate rezonabilă, volum mare al microporilor pentru a permite moleculelor să ajungă în interiorul adsorbantului, acest tip de material este potrivit pentru procesele de adsorbție [218 - 224].

3.2. Cinetica procesului de adsorbție

Pentru a proiecta corect un material adsorbant sunt studiate echilibrele de adsorbție și cinetica procesului de adsorbție.

Procesul de difuzie poate fi: (i) o difuzie liberă moleculară (difuzia Knudsen) care uneori se mai numește și curgere moleculară și care este specifică moleculelor de gaz care difuzează prin pori; (ii) curgere vîscoasă (curgere laminară) care se mai numește curgere Poiseuille specifică curgerii lichidelor; (iii) o difuzie continuă specifică coliziunii dintre molecule de tipuri diferite și (iv) o difuzie la suprafața specifică a moleculelor diferite cu mobilitate la suprafață diferită, cu dimensiuni diferite și care interacționează cu suprafața [225].

Cunoașterea cineticii unui proces de adsorbție ajută la stabilirea mecanismului procesului de adsorbție și la stabilirea eficienței materialului cu proprietăți adsorbante [226]. Modelele cinetice uzuale (ecuațiile 3.1, 3.2, 3.3, 3.4) sunt prezentate în Tabel 3.1.

Valoarea energiei de activare (E_a) poate da informații despre natura procesului de adsorbție, și anume, dacă este proces fizic ori proces chimic.

Energia de activare se calculează cu relația:

$$k_2 = A \exp(-E_a/RT) \quad (3.5)$$

unde:

k_2 – este constanta viteză pentru adsorbția de pseudo-ordin-doi, g/(mgmin),

A – constanta lui Arrhenius, independentă de temperatură, g/(mgmin)

E_a / E_A – energia de activare, kJ/mol

R – constanta gazelor ideale, J/(molK)

T – temperatura absolută, K.

Din reprezentarea grafică $\ln k_2 = f(1/T)$ se determină ($-E_a/R$).

Tabel 3.1 Modele cinetice [227 - 230]

Modelul	Ecuția
Ecuția cinetică de pseudo-ordin-unu (Modelul Lagergren)	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.1)$ unde: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru, mg/g q_t - capacitatea de adsorbție la timpul t , mg/g k_1 - constanta de viteză de pseudo-ordin-unu (1/min) t - timpul de contact, min
Ecuția cinetică de pseudo-ordin-doi (Modelul Ho și McKay)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (3.2)$ unde: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru, mg/g q_t - capacitatea de adsorbție la timpul t , mg/g k_2 - constanta de viteză de pseudo-ordin-doi, g/(mgmin) t - timpul de contact, min
Ecuția Elovich	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha \cdot \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad (3.3)$ unde: q_t - capacitatea de adsorbție la timpul t , mg/g $\left(\frac{1}{\beta}\right) = k$, constanta de viteză α - valoarea reciprocă a constantei de viteză a etapei a doua t - timpul de contact, min
Ecuția pentru difuzia intraparticulă (Modelul Weber și Morris)	$q_t = k_{id} \sqrt{t} + I \quad (3.4)$ unde: q_t - capacitatea de adsorbție la timpul t , mg/g k_{id} - constanta pentru difuzia intraparticulă, mg/(g·√min) t - timpul de contact, min

3.3. Izotermele de echilibru specifice procesului de adsorbție

Cunoașterea echilibrului procesului de adsorbție oferă informații importante necesare pentru a înțelege procesul de adsorbție. Indiferent de numărul de componente din procesul de adsorbție, cunoașterea echilibrului este important pentru a înțelege care dintre componente se adsorb pe suprafața materialului [231].

Izotermele de adsorbție descriu performanța la echilibru a adsorbantilor atunci când temperatura la care se desfășoară procesul este constantă. Acestea depind de speciile adsorbite, de proprietățile fizice ale materialului cu proprietăți adsorbante, incluzând pH-ul, puterea ionică și temperatura [232]. Izotermele de adsorbție se stabilesc atunci când timpul de contact dintre adsorbit și adsorbant este suficient pentru a se stabili un echilibru dinamic în sistem. Izotermele de adsorbție sunt utilizate pentru a

proiecta procesele de adsorbție industriale sau pentru a caracteriza materiale poroase [233].

Izotermele de adsorbție pentru **regimul static** pot fi clasificate funcție de numărul de parametri, astfel: (i) modele de izoterme cu un singur parametru (modelul Henry); (ii) modele de izoterme cu doi parametri (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Hills, Halsey, Jovanovich, Brunauer, Emmett și Teller-BET); (iii) modele de izoterme cu trei parametri (Redlich-Peterson, Toth, Sips, Khan); (iv) modele de izoterme cu patru parametri (Fritz-Schlunder, Baudu, Weber-van Vliet, Marczewski-Jaroniec); (v) modele de izoterme cu cinci parametri (Fritz-Schlunder) și (vi) modele de izoterme multi-parametru [224].

Modelele uzuale de izoterme de adsorbție sunt descrise de ecuațiile 3.6 - 3.8 și sunt prezentate în Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Modele uzuale de izoterme specifice procesului de adsorbție [234 - 236]

Izoterma	Ecuția
Izoterma Langmuir	$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.6)$ <p>unde: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru, mg/g C_e - concentrația la echilibru a ionului metalic în soluție, mg/L q_L - capacitatea maximă de adsorbție Langmuir, mg/g K_L - constanta Langmuir</p>
Izoterma Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3.7)$ <p>unde: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru, mg/g C_e - concentrația la echilibru a ionului metalic în soluție, mg/g K_F și n_F - constante caracteristice care pot fi asociate capacității de adsorbție relative a adsorbantului, respectiv intensității de adsorbție</p>
Izoterma Sips	$q_e = \frac{q_S K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}} \quad (3.8)$ <p>unde: q_S - capacitatea maximă de adsorbție, mg/g K_S - constantă referitoare la capacitatea de adsorbție a materialului cu proprietăți adsorbante n_S - factorul de eterogenitate</p>

În cazul adsorbției în **regim dinamic**, coloana de adsorbție este supusă fenomenelor de dispersie axială, rezistență exterioară a filmului și rezistență la difuzia intraparticulă. Corelarea matematică a dispersiei axiale, a transferului de masă și a difuziei intraparticulă este redată prin modele empirice matematice.

Pentru a evalua eficiența și aplicabilitatea unei coloane de adsorbție la scară industrială se utilizează modelele empirice Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas și Clark.

Modelul Bohart-Adams [237] este utilizat pentru a descrie prima parte a curbei de străpungere a coloanei de adsorbție și presupune faptul că există o relație de proporționalitate între capacitatea de adsorbție a ionilor metalici și concentrațiile speciilor.

44 ADSORBȚIA

Ecuția în forma liniară care redă acest model este:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{BA}C_0t - k_{BA}N_0\frac{Z}{F} \quad (3.9)$$

unde:

C_0 - concentrația afluentului, mg/L

C_t - concentrația efluentului la momentul t , mg/L

t - timp, min

k_{BA} - constanta cinetică a modelului Bohart-Adam, L/(mgmin)

F - viteza liniară calculată prin împărțirea debitului la aria secțiunii coloanei, cm/min

Z - adâncimea patului coloanei (înălțimea stratului de material), cm

N_0 - concentrația de saturație, mg/L

Se reprezintă grafic dependența $\ln(C_t/C_0) = f(t)$.

Modelul Yoon-Nelson [238] este utilizat pentru a descrie curba de străpungere pentru sistemul monocomponent și nu necesită date despre adsorbant cum ar fi natura, proprietățile fizice sau alte caracteristici.

Ecuția în forma liniară care redă acest model este:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN} \quad (3.10)$$

unde: C_t - concentrația soluției la momentul t , mg/L

C_0 - concentrația inițială a soluției, mg/L

t - timp, min

k_{YN} - constanta modelului Yoon-Nelson, min⁻¹

τ - timpul necesar pentru epuizarea în proporție de 50% a adsorbantului, min.

Parametrii τ și k_{YN} se pot obține din reprezentarea grafică a dependenței $\ln[C_t/(C_0 - C_t)] = f(t)$.

Modelul Thomas [239] este modelul cel mai frecvent utilizat pentru a modela performanțele unei coloane de adsorbție care menține un debit constant, fără dispersieaxială, cu un comportament compatibil cu izoterma Langmuir și cu cinetica reacției de pseudo-ordin doi. Se utilizează frecvent pentru a stabili capacitatea de adsorbție a materialului. Ecuția în forma liniară care redă acest model este:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_{Th}m}{Q} - k_{Th}C_0t \quad (3.11)$$

unde: C_0 - concentrația afluentului, mg/L

C_t - concentrația soluției la momentul t în efluent, mg/L

k_{Th} - constanta modelului Thomas, L/(minmg)

q_{th} - cantitatea de compuși la echilibru adsorbției per gram de material, mg/g

m - masa materialului adsorbant, g

t - timp, min

Q - debitul, mL/min.

Din reprezentarea grafică $\ln[(C_0/C_t - 1)] = f(t)$ se determină k_{Th} și q_{Th} .

Modelul Clark are la bază ipoteza conform căreia este utilizat conceptul de transfer de masă în combinație cu izoterma Freundlich [240, 241].

Expresia liniară a modelului Clark este:

$$\ln\left(\left(\frac{C_0}{C_t}\right)^{n-1} - 1\right) = \ln A - rt \quad (3.12)$$

unde: C_0 - concentrația afluentului, mg/L;
 C_t - concentrația soluției la momentul t în efluent, mg/L;
 n - constanta Freundlich determinată experimental în serie;
 r - constanta modelului Clark, min^{-1} ;
 t - timp, min
 A - constanta modelului Clark.

3.4. Parametrii termodinamici ai procesului de adsorbție

Proprietățile termodinamice joacă un rol important în procesul de adsorbție pentru a determina spontaneitatea acestuia. Variația entropiei (ΔS°) cât și variația entalpiei (ΔH°) se iau în considerare pentru a determina variația energiei Gibbs (ΔG°) conform ecuației 3.13:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.13)$$

unde: ΔG° - variația energiei de adsorbție Gibbs, kJ/mol
 ΔS° - variația entropiei, J/(molK)
 ΔH° - variația entalpiei, kJ/mol
 T - temperatura absolută, K.

Dacă ΔG° are valoare negativă la o temperatură dată, procesul decurge spontan. Valorile pozitive ale ΔS° indică afinitatea pentru adsorbant a adsorbitului ceea ce înseamnă faptul că procesul prezintă o dezordine crescută.

Constantele termodinamice se pot estima din izoterma Langmuir, utilizând ecuația 3.13 și ecuația 3.14:

$$\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K \quad (3.14)$$

cu ajutorul căreia se determină direct ΔG° .

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.15)$$

Având ΔG° (din ecuația 3.14) și ΔH° (din ecuația 3.15), se poate calcula ΔS° (din ecuația 3.13). Ecuația van't Hoff (ecuația 3.15) este o ecuație diferențială care prin integrare conduce la o dependență liniară, $\ln K = f(1/T)$.

Echilibrul se deplasează în funcție de valorile ΔG° ; reacțiile endoterme, $\Delta H^\circ > 0$, au loc cu adsorbție de căldură și reacțiile exoterme, $\Delta H^\circ < 0$, au loc cu degajare de căldură [242].

4. METODE DE OBȚINERE A MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE PRIN IMPREGNARE

Selecția materialului cu proprietăți adsorbante este o decizie complexă. În industria materialelor cu proprietăți adsorbante există situații în care materialele care prezintă eficiență la scară de laborator pot fi ineficiente la scară industrială. Astfel, este foarte important ca alegerea materialului cu proprietăți adsorbante să se realizeze în strânsă corelație cu tehnologia de epurare a soluțiilor uzate. BAT-urile (Best Available Techniques) reprezintă o variantă disponibilă pentru a alege tehnologia cea mai eficientă din punct de vedere economic [243].

Unele metode tradiționale utilizate pentru obținerea unor materiale cu proprietăți adsorbante pot fi scumpe și pot prezenta riscul generării de produse poluante secundare, astfel încât cercetarea s-a direcționat spre dezvoltarea unor metode noi, prietenoase cu mediul.

Astfel, s-a pus accent pe dezvoltarea de noi materiale cu proprietăți adsorbante avansate. Proprietățile adsorbante ale materialelor pot fi îmbunătățite prin funcționalizarea prin impregnare a suportului solid cu extractanți care conțin grupări active pe bază de N, S, P sau -COOH. Pentru a obține aceste materiale s-au utilizat metode noi de modificare fizică și / sau chimică prin impregnarea unor materiale inerte de natură anorganică sau organică cu extractanți dizolvați în medii diverse (apă, diverși solvenți etc.). Cea mai cunoscută este metoda SIR (Solvent Impregnated Method), aceasta fiind o metodă fizică de funcționalizare prin impregnare.

Cele mai uzuale metode SIR utilizate sunt: (i) metoda umedă (faza lichidă, adică extractantul dizolvat este adsorbit de suport); (ii) metoda uscată (faza lichidă este pusă în contact cu suportul și ulterior solventul se îndepărtează prin evaporare lentă sub vid); (iii) metoda prin adiție de modificador (această metodă este o metodă-hibrid între metoda uscată și cea umedă) și (iv) metoda în regim dinamic pe coloană, metodă care prezintă avantajele unui timp scurt de funcționalizare și o eficiență crescută a procesului de adsorbție [244, 245]. Această metodă combină gradul ridicat de selectivitate și utilizarea de echipamente simple cu afinitatea puternică a extractanților pentru suport [246, 247]. O prezentare schematică a metodei SIR de funcționalizare prin impregnare este redată în Figura 4.1.

Imobilizarea / impregnarea extractantului pe suprafața suportului se poate datora existenței unui mecanism de adsorbție [248]. Mai mult, fenomenul de adsorbție ar trebui să se desfășoare printr-o combinație de două procese: forțe de atracție între lanțurile alchilice și / sau inele aromatice prezente în extractanți și cele ale suportului și forțe fizice care pot să apară ulterior în porii suportului. Este dificilă stabilirea cu exactitate a extractanților care se vor adsorbi cel mai bine [249]. În general, proprietățile fizice selective ale suportului și proprietățile chimice ale acestuia, în ceea ce privește capacitatea de complexare a grupărilor active din extractanți, reprezintă un pas important în determinarea comportamentului sistemelor complexe.

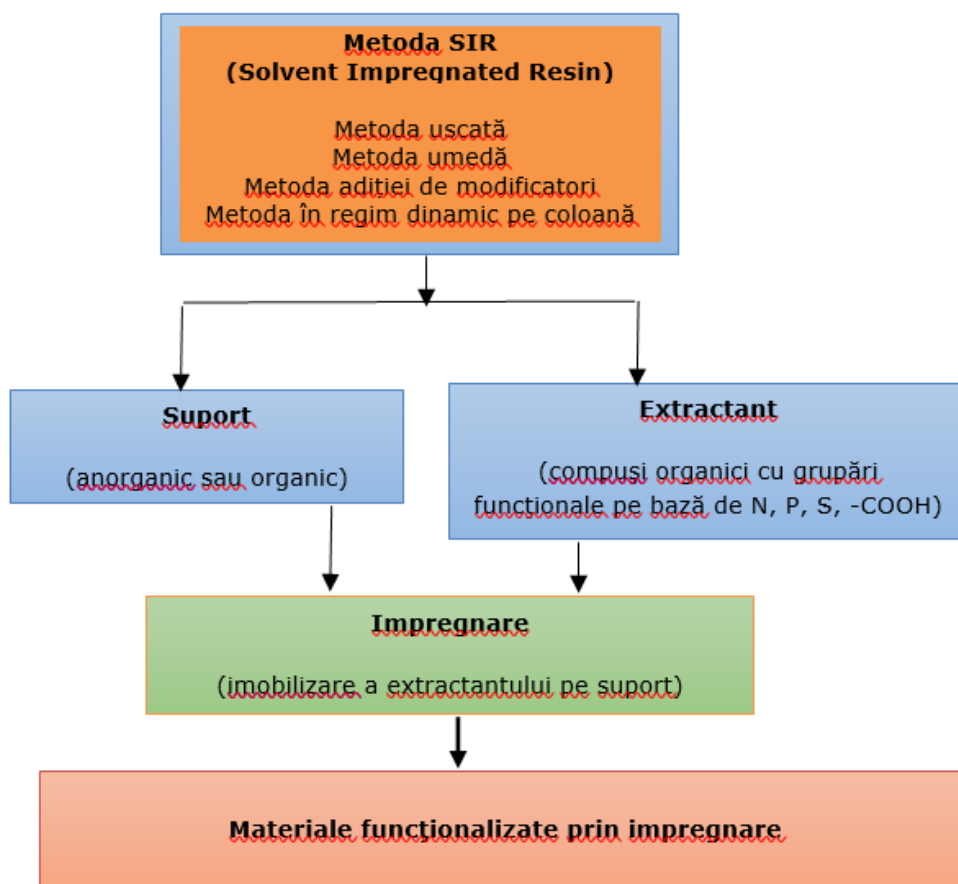


Figura 4.1. Descrierea metodei SIR (Solvent Impregnated Resin) de funcționalizare prin impregnare

Stabilitatea chimică, termică și mecanică a materialului obținut prin impregnare depinde în special de structura suportului, de eficiența metodei de impregnare utilizată, de reversibilitatea reacțiilor de extracție a ionului metalic, de tipul ionilor metalici adsorbiți și de rezistența chimică a speciilor metalice prezente în soluția apoasă. Este foarte importantă rezistența la procesele de eluare a suportului impregnat în special în medii acide sau bazice. În vederea reutilizării materialului în cât mai multe cicluri de adsorbție-desorbție, este important să se cunoască gradul de eluare al extractantului de pe suprafața suportului.

Un parametru foarte important pentru materialul adsorbant obținut prin funcționalizarea prin impregnare este suprafața. Procesul de adsorbție fizică presupune apariția forțelor van der Waals care leagă grupările active din extractant de suprafața suportului. Moleculele hidrofobe sau nepolare sunt atașate de suprafețe hidrofobe, iar moleculele hidrofile sunt atrase de suprafețe hidrofile sau polare.

Pentru a se obține un material cu proprietăți adsorbante cât mai bune este necesar ca: (i) extractantul să fie în fază lichidă pentru a fi reținut; (ii) în cazul în care

48 METODE DE OBTINERE A MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE PRIN IMPREGNARE

extractantul este solid, acesta trebuie dizolvat într-un solvent; (iii) extractantul și solventul să prezinte solubilitate minimă în faza apoasă; (iv) suportul ar trebui să fie cu catenă liniară; (v) metoda de impregnare nu ar trebui să distrugă proprietățile extractantului sau ale suportului; (vi) un material ideal obținut prin metoda SIR trebuie să aibe un extractant cu mobilitate crescută, capacitate de legare crescută, proprietate de ion selectiv crescută și stabilitate fizică și chimică bună, astfel încât pierderea de extractant de pe suprafața suportului să fie cât mai redusă.

Ca suporturi solide se pot utiliza compuși organici, în special rășini polimerice macroreticulate care pot încorpora cantități mari de extractant. Câteva exemple: (i) rășini polimerice aromatice de forma copolimer stiren-divinilbenzen, cum ar fi Amberlite XAD2, Amberlite XAD4 etc.; (ii) rășini polimerice alifactice de forma metacrilat, cum ar fi Amberlite XAD7, Amberlite XAD8 etc.; (iii) rășini polimerice aromatice de forma divinilbenzen, cum ar fi Amberlite XAD12, Amberlite XAD16 etc. [250]. Se pot utiliza și suporturi de natură anorganică, de exemplu: silicea, silicatul de magneziu (florisilul), alumina etc. [251 - 257]. Datele de literatură indică și o serie de bioadsorbantți care pot fi utilizați ca suport, de exemplu: cărbunele activ [258], celuloza sau chitosanul [259], membranele [260, 261] și microorganismele [262 - 265].

Extractantul se selectează astfel încât să funcționeze suportul cu grupările active necesare. Exemple de extractanți sunt: (1) extractanți ai acidului fosforic: acid di(2-etilhexil)fosforic (DEHPA) [266 - 268], acid di(2-etilhexil) ditiofosforic (DEHTPA) [269 - 271], acid 2-etilhexil fosfonic-ester mono-2-etilhexil [272, 273], acid di(2,4,4-trimetil-fenil) fosfonic (DTMPPA) [274 - 276]; (2) extractanții organo-fosforici neutri: tributilfosfat (TBP), oxid tri-n-octil-fosfinic (TOPO), sulfid de tri-iso-butilfosfină [277] sau amestecuri ale acestor extractanți organo-fosforici; (3) extractanți organofosforici bifuncționali: oxid de o-metildihexilfosfin-acid o'-hexil-2-etilfosforic [278], oxid octilfenil-N,N'-di-isobutilcarbamoil-metil fosfin [279, 280]; (4) extractanți bazici: tri-n-octilamina (TOA) [281 - 283], Aliquat 336 [284, 285] sau săruri aminice; (5) alți extractanți: hidroxioxime [286 - 288], eteri coroană [289] sau ditiosemicarbazone [290], 4-alkilfenil amina, sulfura de dihexil, 2-hidroxietil dodecil sulfura, decil nicotinat, [291].

PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Obiectivul general al tezei de doctorat a fost obținerea unor materiale noi funcționalizate prin impregnare, cu proprietăți proiectate cu scopul recuperării prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu.

Obiectivele specifice ale tezei au fost: (i) obținerea materialelor funcționalizate prin impregnare; (ii) caracterizarea fizico-chimică și testarea materialelor obținute, în vederea recuperării prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu; (iii) stabilirea condițiilor optime de recuperare prin adsorbție în regim static și în regim dinamic; (iv) stabilirea mecanismelor proceselor de recuperare prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu; (v) optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție în regim static a ionilor de aur și paladiu prin design factorial; (vi) studii de adsorbție – desorbție, stabilindu-se numărul de cicluri de adsorbție-desorbție și (vii) recuperarea aurului și paladiului metalic în urma calcinării materialelor adsorbante epuizate.

Activitățile întreprinse pentru atingerea obiectivelor acestei teze de doctorat au fost:

- stabilirea metodei optime de sinteză a materialelor;
- obținerea unor materiale cu proprietăți proiectate în vederea recuperării prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu din soluții uzate;
- caracterizarea fizico-chimică a noilor materiale în vederea evidențierii prezenței grupărilor active pe suprafața suporturilor inerte;
- selectarea materialelor care se evidențiază prin proprietăți adsorbante bune pentru recuperarea ionilor de aur și paladiu;
- stabilirea condițiilor optime de recuperare prin adsorbție în regim static a ionilor de aur și paladiu și anume: raportul $S : L$, pH, timp de contact, temperatură, concentrația inițială a ionilor metalici;
- stabilirea condițiilor optime de recuperare prin adsorbție în regim dinamic în coloană cu pat fix, a ionilor de aur și paladiu și anume: înălțimea stratului de material, timpul de contact în coloana de adsorbție, volumul de soluție trecut prin coloana de adsorbție, debitul de curgere prin coloană;
- stabilirea mecanismelor proceselor de recuperare prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu prin studii cinetice, termodinamice și de echilibru, în cazul adsorbției în regim static și prin studii cinetice și studii privind descrierea curbei de străpungere în cazul adsorbției în regim dinamic;
- stabilirea eficienței materialelor prin studii de adsorbție-desorbție, stabilindu-se și numărul de cicluri;
- obținerea aurului și paladiului metalic prin prelucrarea materialelor adsorbante epuizate;
- optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție în regim static a ionilor de aur și paladiu prin experiment factorial în vederea selectării unor soluții fiabile și eficiente.

5. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

Ca urmare al progresului rapid al tehnologiei, obținerea unor materiale noi cu proprietăți proiectate pentru recuperarea metalelor prețioase a devenit o țintă importantă a științei. Strategiile de obținere a acestor materiale au suferit schimbări în concordanță cu noile cerințe economice și de protecție a mediului.

Totodată, este bine știut faptul că metodele tradiționale utilizate pentru recuperarea metalelor din soluțiile uzate sunt scumpe și prezintă riscul generării altor deșeuri. Astfel, atenția acordată implementării metodelor noi în vederea recuperării unor metale prin stabilirea unor tehnologii fără impact negativ asupra mediului, face obiectul programelor de cercetare la cel mai înalt nivel.

Pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbante ale materialelor, în special capacitatea de adsorbție a acestora, adsorbția fiind o metodă uzuală de recuperare a ionilor metalici din soluții uzate, se recurge tot mai des la funcționalizarea prin impregnare a unor suporturi inerte de natură organică sau anorganică cu grupări active care conțin N, P, S sau -COOH.

5.1. Obținerea materialelor prin funcționalizare

Materialele studiate în vederea recuperării prin adsorbție a Au(III) și Pd(II) au fost obținute prin funcționalizarea prin impregnare utilizând metoda SIR (Solvent impregnated resin) [292] și prin ultrasonare [293]. Metoda de obținere a noilor materiale a fost selectată funcție de capacitatea de adsorbție, selectivitate, rezistența fizico-chimică în mediul apos, eficiența economică și posibilitatea de regenerare a materialului adsorbant.

Modul de lucru

- S-au sintetizat **80 materiale**, conform schemei prezentate în Figura 5.1, astfel:
- ca suport s-au utilizat: două rășini comerciale de tipul Amberlite XAD4 (matrice de stiren-divinilbenzen) și Amberlite XAD7 (matrice acrilică), un suport anorganic- silicat de magneziu, $MgSiO_3$ (florisil) și un biopolimer – celuloza (C);
 - ca extractanți s-au utilizat aminoacizii: acid L-glutamic (AcLG) și L-cisteina (LCys);
 - s-a variat raportul masic suport : extractant și anume 1 g suport : (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 și 0,30) g extractant.
 - materialele sintetizate s-au uscat la 323 K timp de 24 h.

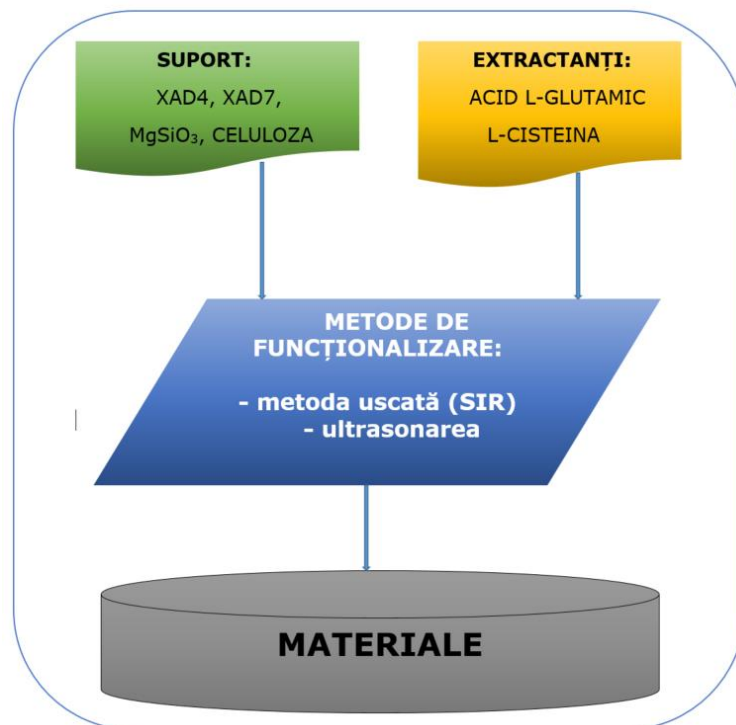


Figura 5.1. Schema procesului de obținere a materialelor prin funcționalizarea prin impregnare

5.1.1. Obținerea materialelor prin funcționalizare prin impregnare, utilizând metoda SIR

Funcționalizarea prin impregnare utilizând metoda SIR (Solvent impregnated resin) reprezentată în Figura 5.1, constă în menținerea în contact a extractantului dizolvat în prealabil în apă distilată sau apă distilată acidulată, cu suportul macroporos, timp de 24 h, urmat de uscare la temperatura de 323 K, timp de 24 h [294].

Pentru a stabili raportul masic optim suport : extractant s-au efectuat studii de adsorbție a Au(III) și Pd(II). Concentrația inițială a soluțiilor a fost de 10 mg Meⁿ⁺/L. Soluțiile utilizate au fost soluții uzate care provin din băile de galvanizare de la fabricarea componentele electrice și electronice.

Soluția de Au(III) utilizată a fost obținută prin „spargerea” matricii complexului cianuric de aur dintr-o soluție uzată cu un conținut de 2000 mg Au(III)/L, iar soluția de Pd(II) a fost diluată în vederea obținerii concentrației dorite. Materialele obținute prin funcționalizare cu acid L-glutamic (AcLG) sunt prezentate în Tabel 5.1, iar cele obținute prin funcționalizare cu L-cisteină (LCys) sunt prezentate în Tabel 5.2.

52 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

Tabel 5.1. Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizarea prin impregnare a suporturilor solide cu acid L-glutamic

Capacitatea de adsorbție , q [mg/g]									
Nr. crt.	Raport masic suport : AcLG [g/g]	Suportul							
		Amberlite XAD4		Amberlite XAD7		MgSiO ₃		Celuloză	
		Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)
1.	1:0,05	1,93	0,98	2,49	0,21	0,83	0,27	0,94	0,23
2.	1:0,10	2,35	1,02	2,50	0,22	0,83	0,31	1,06	0,45
3.	1:0,15	2,36	1,03	2,50	0,23	0,85	0,32	1,07	0,45
4.	1:0,20	2,38	1,23	2,50	0,24	0,87	0,33	1,07	0,47
5.	1:0,30	2,39	1,24	2,52	0,24	0,68	0,34	0,87	0,47

Tabel 5.2. Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizarea prin impregnare a suporturilor solide cu L-cisteină

Capacitatea de adsorbție , q [mg/g]									
Nr. crt.	Raport masic suport: LCys [g/g]	Suportul							
		Amberlite XAD4		Amberlite XAD7		MgSiO ₃		Celuloză	
		Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)
1.	1:0,05	1,97	1,23	1,30	0,35	1,64	2,27	1,44	0,05
2.	1:0,10	2,08	1,22	1,37	0,49	1,72	2,33	1,43	1,50
3.	1:0,15	2,08	1,23	1,37	0,52	1,72	2,34	1,45	1,50
4.	1:0,20	2,08	1,22	1,38	0,52	1,71	2,34	1,46	1,51
5.	1:0,30	2,08	1,22	1,38	0,52	1,71	2,34	1,46	1,51

Din datele experimentale obținute se observă faptul că odată cu creșterea raportului masic suport : extractant crește capacitatea de adsorbție. De la raportul masic suport : extractant = 1 g : 0,1 g, capacitatea de adsorbție rămâne aproximativ constantă, fapt pentru care, pentru **studiile ulterioare s-au ales materialele obținute prin metoda SIR la raportul masic suport : extractant = 1 g : 0,1 g.**

De asemenea, se constată faptul că materialul XAD7-AcLG prezintă afinitate mai bună pentru Au(III) și materialul MgSiO₃-LCys prezintă afinitate mai bună pentru Pd(II).

5.1.2. Obținerea materialelor prin funcționalizare prin impregnare, utilizând ultrasonarea

Undele ultrasonice sunt utilizate pentru a se realiza dispersia extractantului în porii suportului. Parametrii procesului - amplitudinea ultrasunetelor, timpul de dispersie și cantitatea de material - au fost variați sistematic în scopul realizării unui proces optim de dispersie [295].

Ultrasunetele de intensitate mare sunt lansate în lichidul pus în contact cu materialul solid, dezvoltându-se bule de cavitație care cresc pe parcursul mai multor cicluri până când ating un diametru critic, ceea ce le induce implozia. Aceasta cauzează o creștere a presiunii locale și a temperaturii, având drept consecință divizarea

5.1 – OBȚINEREA MATERIALELOR PRIN FUNCȚIONALIZARE 53

aglomerărilor de particule și îmbunătățirea dispersiei, practic, mărirea suprafeței de contact [296].

Pe decursul studiilor a fost utilizată o baie de ultrasonare în care s-a realizat dispersia ultrasunetelor la frecvența de 20 kHz, timp de 10 min, menținându-se temperatura de 298 K, urmată de uscarea materialelor la temperatura de 323 K timp de 24 h.

Pentru a stabili raportul masic optim suport : extractant s-au efectuat studii de adsorbție a Au(III) și Pd(II) pe materialul preparat anterior. Concentrația inițială a soluțiilor a fost de 10 mg Meⁿ⁺/L. Materialele obținute prin funcționalizarea prin impregnare prin ultrasonare a suporturilor solide cu acid L-glutamic sunt prezentate în Tabel 5.3, iar materialele obținute prin impregnare prin ultrasonare a suporturilor solide cu L-cisteină, sunt prezentate în Tabel 5.4.

Tabel 5.3. Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizarea prin impregnare prin ultrasonare a suporturilor solide cu acid L-glutamic

Capacitatea de adsorbție , q [mg/g]									
Nr. crt.	Raport masic suport: AclG [g/g]	Suportul							
		Amberlite XAD4		Amberlite XAD7		MgSiO ₃		Celuloză	
		Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)
1.	1:0,05	1,96	1,04	2,51	0,25	0,99	0,30	1,75	0,95
2.	1:0,10	1,99	1,20	2,53	0,32	1,23	0,32	1,88	0,98
3.	1:0,15	2,01	1,21	2,54	0,33	1,24	0,33	2,30	0,98
4.	1:0,20	2,01	1,22	2,54	0,33	1,25	0,33	2,34	0,97
5.	1:0,30	2,01	1,22	2,54	0,33	1,25	0,33	2,48	0,76

Tabel 5.4. Capacitatea de adsorbție a materialelor obținute prin funcționalizarea prin impregnare prin ultrasonare a suporturilor solide cu L-cisteină

Capacitatea de adsorbție , q [mg/g]									
Nr. crt.	Raport masic suport: LCys [g/g]	Suportul							
		Amberlite XAD4		Amberlite XAD7		MgSiO ₃		Celuloză	
		Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)
1.	1:0,05	1,99	1,81	2,15	1,00	1,65	2,33	2,13	1,00
2.	1:0,10	2,18	1,85	2,32	1,16	1,72	2,38	2,28	1,58
3.	1:0,15	2,18	1,86	2,31	1,16	1,72	2,38	2,34	1,58
4.	1:0,20	2,18	1,86	2,33	1,16	1,72	2,38	2,33	1,58
5.	1:0,30	2,03	1,86	2,00	1,06	1,72	2,38	2,33	1,58

Din datele experimentale obținute se observă faptul că odată cu creșterea raportului masic suport : extractant crește capacitatea de adsorbție a materialelor obținute. Începând cu raportul masic suport : extractant = 1 g : 0,1 g, capacitatea de adsorbție rămâne aproximativ constantă, fapt pentru care **studiile ulterioare s-au efectuat cu materialele obținute prin funcționalizare prin ultrasonare la raportul masic suport : extractant = 1 g : 0,1 g.**

54 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

De asemenea, s-a constatat faptul că materialul XAD7-AcLG prezintă afinitate mai bună pentru Au(III), iar materialul MgSiO₃-LCys prezintă afinitate mai bună pentru Pd(II).

Concluzii. S-au obținut **80 materiale** prin funcționalizarea prin impregnare, utilizând metoda SIR și prin ultrasonare. Ca suport solid s-au utilizat două rășini comerciale de tipul Amberlite XAD4 (matrice de stiren-divinil-benzen) și Amberlite XAD7 (matrice acrilică), un suport anorganic - silicatul de magneziu, MgSiO₃, un biopolimer – celuloza, iar ca extractanți s-au utilizat aminoacizii: acidul L-glutamic (AcLG) și L-cisteina (LCys). S-a variat raportul masic suport : extractant și anume 1 g suport : (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 și 0,30) g extractant.

Pentru a stabili raportul masic optim suport : extractant s-au efectuat studii de adsorbție a Au(III) și Pd(II). Totodată, unul dintre obiective a fost de a stabili care este metoda cea mai eficientă pentru funcționalizare prin impregnare, dar și materialul cu afinitatea cea mai mare pentru Au(III), respectiv pentru Pd(II).

Astfel, raportul masic suport : extractant optim pentru a obține cea mai mare capacitate de adsorbție a fost raportul suport : extractant = 1 g : 0,1 g, atât pentru funcționalizarea prin impregnare utilizând metoda SIR, cât și pentru funcționalizarea prin ultrasonare. Comportarea materialelor în timpul adsorbției este asemănătoare, însă întrucât ultrasonarea este un procedeu mai rapid (timp de funcționalizare prin impregnare este de 10 min) față de metoda SIR (timp de funcționalizare prin impregnare este de 24h), sintezele ulterioare s-au realizat prin funcționalizarea prin ultrasonare. S-a constatat faptul că Au(III) prezintă afinitate mai mare pentru materialul XAD7-AcLG și Pd(II) prezintă afinitate mai mare pentru materialul MgSiO₃-LCys. Materialele XAD4-AcLG, XAD4-LCys, Celuloza-AcLG, Celuloza-Lcys, MgSiO₃-AcLG și XAD7-LCys prezintă afinitate pentru ionii de aur și paladiu, dar nesemnificativă.

5.2. Caracterizarea fizico-chimică a materialelor obținute prin funcționalizare prin impregnare

Pentru a se evidenția prezența grupărilor active specifice celor doi aminoacizi pe suprafața suporturilor, s-au efectuat o serie de investigații fizico-chimice.

Astfel, materialele obținute prin funcționalizare, selectate pentru studiile ulterioare, au fost caracterizate prin diferite metode fizico-chimice, și anume: (i) microscopie electronică de baleiaj, SEM, (ii) spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX, (iii) spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR și (iv) microscopie de forță, AFM. S-a determinat suprafața specifică și volumul porilor prin metoda BET (Brunauer-Emmet-Teller). Totodată s-a stabilit pH-ul de sarcină nulă, pH_{pZc} [297].

5.2.1. Analiza morfologică și structurală prin microscopie electronică de baleiaj, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX

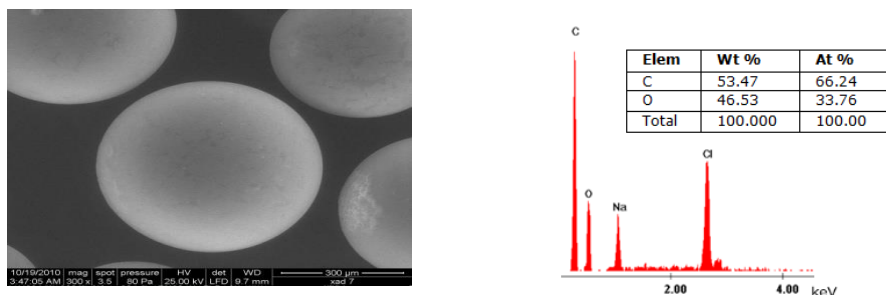
În vederea caracterizării din punct de vedere morfologic a materialelor, imaginile la nivel micro- și respectiv nano- se obțin prin utilizarea microscopiei electronice de baleiaj, SEM. Această metodă oferă informații topografice și chimice [298, 299].

Din punct de vedere al compoziției, analiza probelor a fost obținută cu ajutorul spectroscopiei de raze X cu dispersie de energie, EDX. Principiul metodei se bazează pe

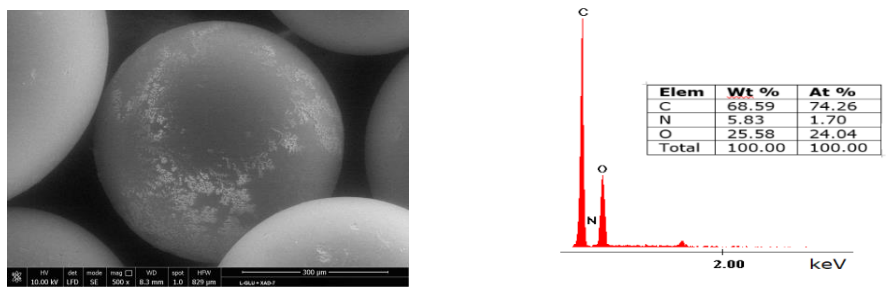
5.2 – CARACTERIZAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE 55

interacțiunea dintre radiația electromagnetică și material, analizându-se radiațiile X emise de către material după ce acesta a fost bombardat de particule încărcate [300 - 302]. Pentru obținerea imaginilor SEM s-a utilizat echipamentul de microscopie electronică FEI Quanta FEG 250 care include și modulul EDAX cu ajutorul căruia au fost realizate analizele de spectroscopie de raze X cu dispersie de energie.

Astfel, s-a efectuat microscopie electronică de baleiaj, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX pentru cele două materiale XAD7-AcLG și $MgSiO_3$ -LCys (Figura 5.2.b și Figura 5.3.b). Totodată s-au efectuat și imagini SEM și spectroscopie EDX pentru suporturile solide Amberlite XAD7 (Figura 5.2.a) și $MgSiO_3$ (Figura 5.3.a) înainte de funcționalizare.



(a) Imaginea SEM și spectrul EDX pentru suportul solid Amberlite XAD7



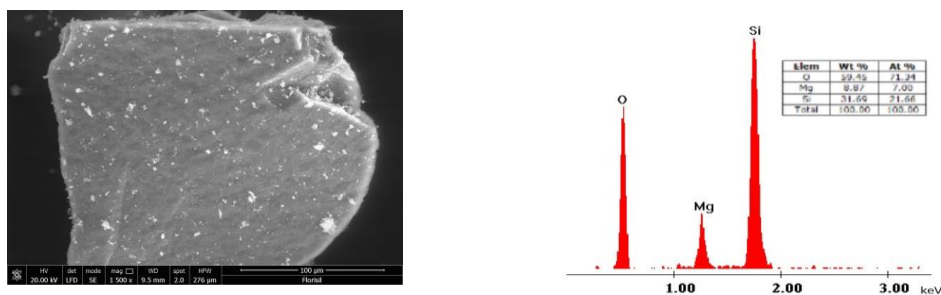
(b) Imaginea SEM și spectrul EDX pentru materialul XAD7-AcLG

Figura 5.2. Microscopie electronică de baleiaj, SEM [337] și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX pentru suportul solid XAD7 (a) și pentru materialul XAD7-AcLG (b) [297]

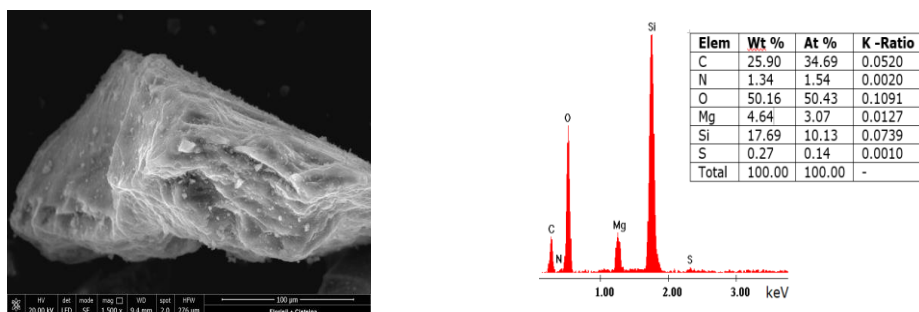
După funcționalizarea prin impregnare s-a observat faptul că pe suprafața particulelor de rășină de tip Amberlite XAD7 apar modificări morfologice specifice prezenței acidului L-glutamic, iar din analiza semicantitativă (EDX) a materialului XAD7-AcLG se observă prezența unei cantități de azot (5,83%) specifică grupării $-NH_2$, ceea ce confirmă funcționalizarea suportului polimeric cu acidul L-glutamic (Figura 5.2.b) [297].

În cazul materialului $MgSiO_3$ -LCys, imaginea SEM prezintă mici modificări morfologice după funcționalizare (Figura 5.3.b), modificări care pot fi puse pe seama prezenței aminoacidului L-cisteină. Totodată spectrele EDX confirmă prezența picurilor specifice extractantului: S, N, C din grupările funcționale $-SH$, $-NH_2$ și $-COOH$ și specifice suportului utilizat: Si, O și Mg (ale $MgSiO_3$) [303].

56 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE



(a) Imaginea SEM și spectrul EDX pentru suportul solid MgSiO₃



(b) Imaginea SEM și spectrul EDX pentru materialul MgSiO₃-LCys

Figura 5.3. Microscopie electronică de baleiaj, SEM și spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX pentru suportul MgSiO₃ (a) și pentru materialul MgSiO₃-LCys (b) [303]

5.2.2. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR

O altă metodă de caracterizare a materialelor utilizată a fost spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR). Această metodă permite identificarea grupărilor chimice specifice extractanților și suportului [297].

Spectrele au fost efectuate cu ajutorul spectrometrului FT-IR de tip Bruker Platinum ATR-QL Diamond în intervalul 4000-400 cm⁻¹.

În Figura 5.4 sunt prezentate spectrele FT-IR pentru rășina Amberlite XAD7 (Figura 5.4 a) și pentru materialul XAD7-AcLG (Figura 5.4.b).

Din spectrul FT-IR înregistrat pentru materialul suport de tip Amberlite-XAD7 reprezentat în Figura 5.4.a), se poate observa faptul că în jurul numărului de undă de 3440 cm⁻¹ apare o bandă de adsorbție specifică vibrației de întindere a grupării -OH, apoi la numerele de undă 2969 cm⁻¹, 2890 cm⁻¹, 1469 cm⁻¹ și 1389 cm⁻¹ apar vibrații specifice grupării -CH alifatic, iar la numerele de undă 1732 cm⁻¹, 1263 cm⁻¹ cu umeri la 1294 cm⁻¹ și 1317 cm⁻¹ și la 1151 cm⁻¹ apar vibrații specifice legăturii =CO, toate aceste vibrații fiind specifice rășinii Amberlite XAD7 [297, 304, 305].

5.2 – CARACTERIZAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE 57

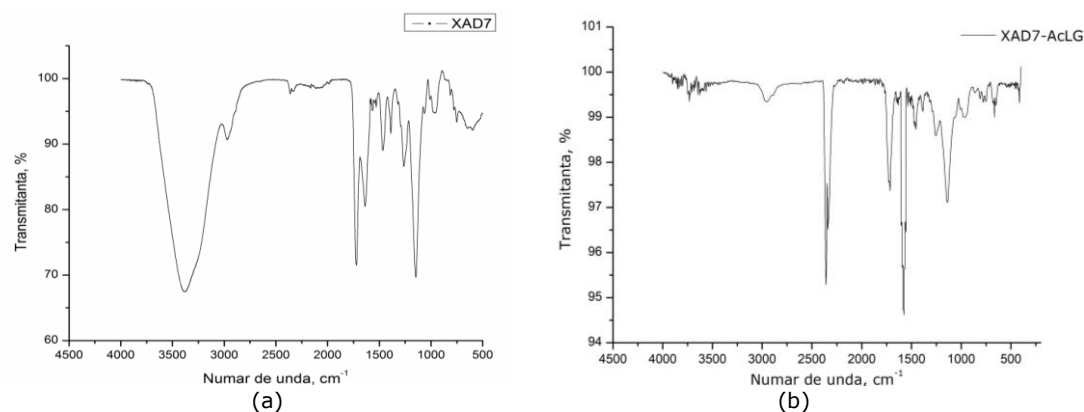


Figura 5.4. Spectrul FT-IR înregistrat pentru suportul XAD7 (a) și pentru materialul XAD7-AcLG (b) [297]

Din spectrul FT-IR reprezentat în Figura 5.4.b), înregistrat pentru materialul XAD7-AcLG la numărul de undă 3540 cm⁻¹ se observă vibrații specifice grupării –NH. În jurul numărului de undă 3000 cm⁻¹ apar vibrații specifice grupării –OH, iar în intervalul 1641-1353 cm⁻¹ apar vibrații specifice legăturii =CO din gruparea -COOH sau vibrații asimetrice ale grupării =CO din -COOH, specifice aminoacidului L-glutamic [209, 297].

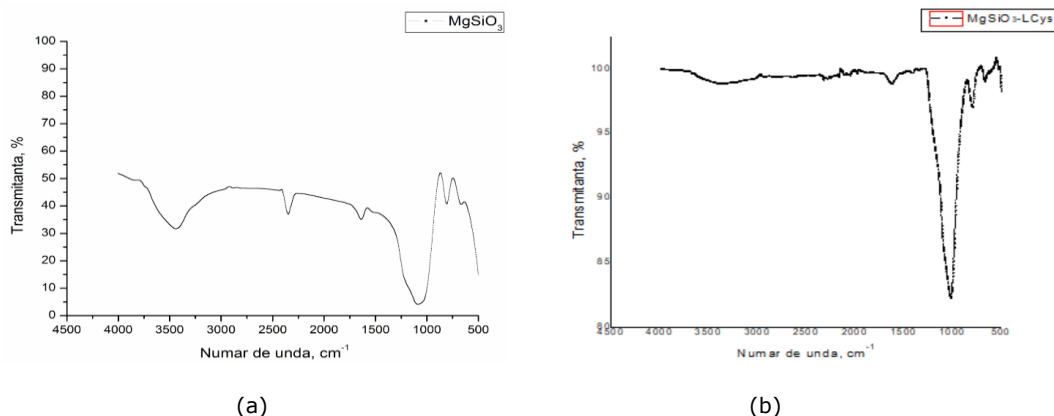


Figura 5.5. Spectru FT-IR înregistrat pentru suportul MgSiO₃ (a) și materialul MgSiO₃-LCys (b) [303]

Se observă faptul că în locul vibrației de la numărul de undă 1559 cm⁻¹ apar două benzi de intensitate scăzută la 1560 cm⁻¹ și la 1541 cm⁻¹ care pun în evidență funcționalizarea suportului polimeric XAD7 cu grupările specifice aminoacidului L-glutamic.

Spectrele FT-IR pentru suportul MgSiO₃ și pentru materialul MgSiO₃-LCys sunt prezentate în Figura 5.5.a) și în Figura 5.5.b).

58 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

Din spectrul FT-IR reprezentat în Figura 5.5.a) pentru MgSiO_3 se poate observa faptul că în jurul numărului de undă 1032 cm^{-1} apare o bandă de absorbție specifică vibrației de întindere a grupării O-Si-O [307].

Din spectrul FT-IR reprezentat în Figura 5.5.b) pentru materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ se poate observa faptul că în jurul numărului de undă 1395 cm^{-1} apar vibrații specifice legăturii C=O din gruparea -COOH, la numărul de undă 1380 cm^{-1} apar vibrații specifice grupării C-H alifatic, la numărul de undă 2550 cm^{-1} apar vibrații specifice grupării S-H, iar la numărul de undă 1600 cm^{-1} se observă vibrații specifice grupării N-H care pun în evidență funcționalizarea suportului MgSiO_3 cu grupările specifice L-cisteinei.

5.2.3. Izoterme de adsorbție-desorbție cu N_2 , BET

Pentru determinarea suprafeței specifice s-a utilizat metoda BET (Brunauer-Emmet-Teller). S-a determinat dimensiunea medie a microporilor și mezoporilor cu metoda DFT (Density Functional Theory – teoria funcțională a densității). Dimensiunea medie a mezoporilor din ramura de adsorbție cât și din ramura de desorbție s-a determinat cu metoda BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Există șase tipuri de izoterme de adsorbție-desorbție, cel mai des întâlnite fiind izotermele de tipul I, tipul II și tipul IV. Pentru materialele microporoase este specifică izoterma de adsorbție-desorbție de tipul I, limitată la câteva straturi moleculare, fiind concavă la axa P/Po și prezentând pori de formă cilindrică. Pentru materialele neporoase sau macroporoase este specifică izoterma reversibilă de adsorbție-desorbție de tipul II. Pentru materialele mezoporoase este specifică izoterma de adsorbție-desorbție de tipul IV caracterizată prin histerază și având ca și forme uzuale izotermele de tip „ink-bottle”, cilindrică, conică și fantă [308].

Materialele analizate au fost degazate, timp de 6 ore, în vid, la temperatura de 298 K și analizate cu aparatul Quantachrome Nova 1200e în mediu de azot la temperatura de 77 K. Aria suprafeței și volumul total al porilor pentru suporturi și materialele obținute sunt prezentate în Tabel 5.5.

Tabel 5.5. Aria suprafeței și volumul total al porilor pentru XAD7, XAD7-AcLG, MgSiO_3 și $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$

Materialul	Suprafața, $[\text{m}^2/\text{g}]$	Volumul total al porilor, $[\text{cm}^3/\text{g}]$
XAD7	300,00	0,44
XAD7-AcLG	275,00	0,48
MgSiO_3	289,00	0,33
$\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$	166,00	0,43

Din datele prezentate în Tabel 5.5 se observă faptul că aria suprafeței după funcționalizare scade. Astfel, se deduce faptul că funcționalizarea se realizează prin pătrunderea extractantului AcLG, respectiv LCys în porii suporturilor XAD7 și respectiv, MgSiO_3 .

Volumul total al porilor pentru materialele XAD7-AcLG și $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ crește în urma funcționalizării suporturilor, ceea ce confirmă faptul că extractanții pătrund în interiorul porilor suporturilor.

În figurile 5.6 și 5.7 sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție pentru cele două materiale preparate.

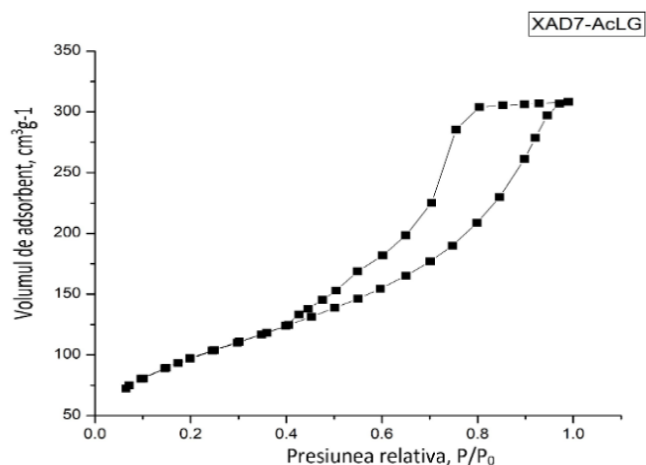


Figura 5.6 Izoterma de adsorbție-desorbție pentru materialul XAD7-AcLG

Din Figura 5.6 se constată faptul că pentru materialul XAD7-AcLG izoterma specifică este de tip IVa în combinație de H3 cu histerezis H2b, ceea ce înseamnă că: (i) ramura de adsorbție seamănă cu o izotermă de tip II [308]; (ii) limita inferioară a ramurii de desorbție este situată în mod normal la P/P_0 indusă de cavitație; (iii) buclele de acest tip sunt date de agregate non-rigide de particule asemănătoare plăcilor și totodată de rețeaua de pori care este alcătuită din macropori și care nu sunt complet umpluți.

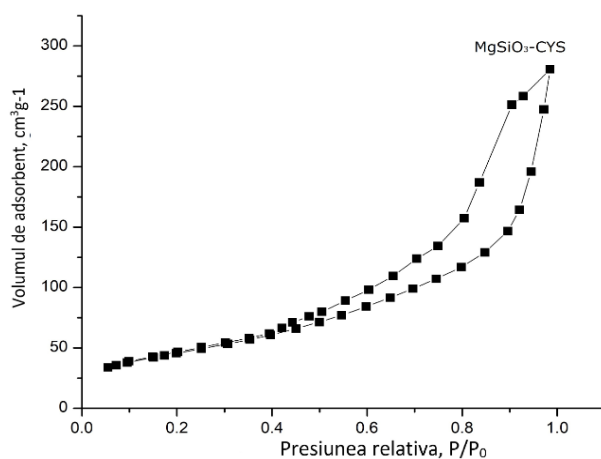


Figura 5.7. Izoterma de adsorbție-desorbție pentru materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$

60 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

Din Figura 5.7 se constată faptul că izoterma specifică este de tip IVa cu histerezis H2b care este asociată cu blocarea porilor și creșterea distribuției dimensiunilor buclei.

5.2.4. Microscopia de forță atomică, AFM

Materialele sintetizate (XAD7-AcLG și MgSiO₃-LCys) au fost caracterizate și cu ajutorul microscopiei de forță atomică (AFM). Imaginile AFM au fost obținute cu ajutorul „Scanning Probe Microscopy Platform” (echipamentul Multi View-2000, Nanonics Imaging Ltd., Israel), utilizând doar modulul intermitent în condiții normale de temperatură (298 K). Analiza a utilizat un vârf dopat cu crom cu o rază de 20 nm și rezonanță între 30-40 kHz.

AFM generează imagini tridimensionale ale suprafețelor de ordin nano- pe axele laterale (mai exact pe axele x și y) și rezoluție sub-angstrom pe axa verticală (pe axa z). Avantajul analizei AFM este că se poate realiza în aer, vid și lichide la diferite temperaturi.

a. Materialul XAD7-AcLG

Utilizând microscopia de forță atomică s-a caracterizat materialul XAD7-AcLG realizându-se imagini 2D, 3D, imagini topografice pe arii selectate și distribuția înălțimilor pe suprafața analizată. S-a analizat o zonă de (25 μm x 25 μm) și imaginile AFM sunt prezentate în Figura 5.8 și în Figura 5.9.

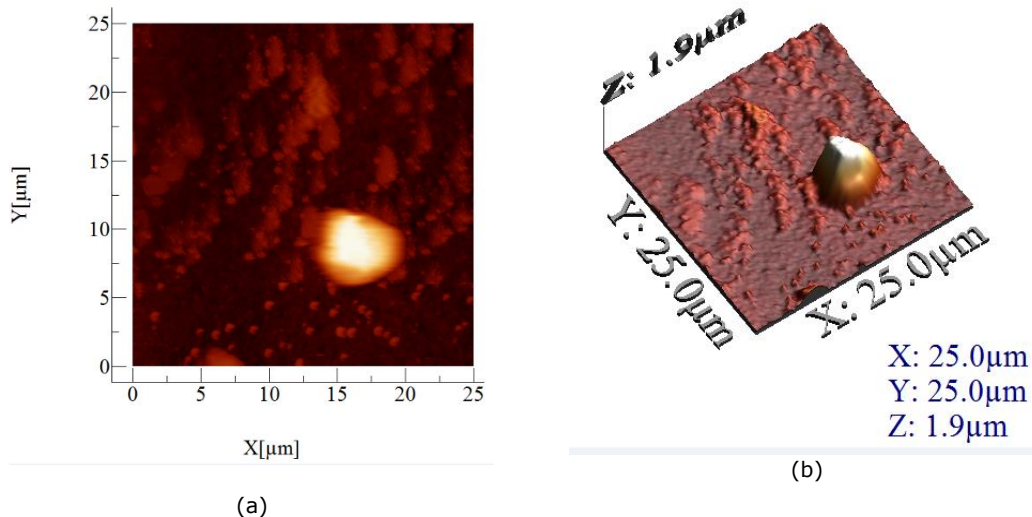


Figura 5.8. Imagini 2D (a) și 3D (b) pentru materialul XAD7-AcLG pe o suprafață de (25 μm x 25 μm); Z = 1,9 μm în reprezentarea 3D [310]

Din imaginea 2D (Figura 5.8.a) pentru materialul XAD7-AcLG se observă prezența unor particule de formă sferică aglomerate. Din imaginea 3D (Figura 5.8.b) se obțin detalii cu privire la înălțimea particulei (Z=1,9 μm), ceea ce nu este vizibil în imaginea 2D.

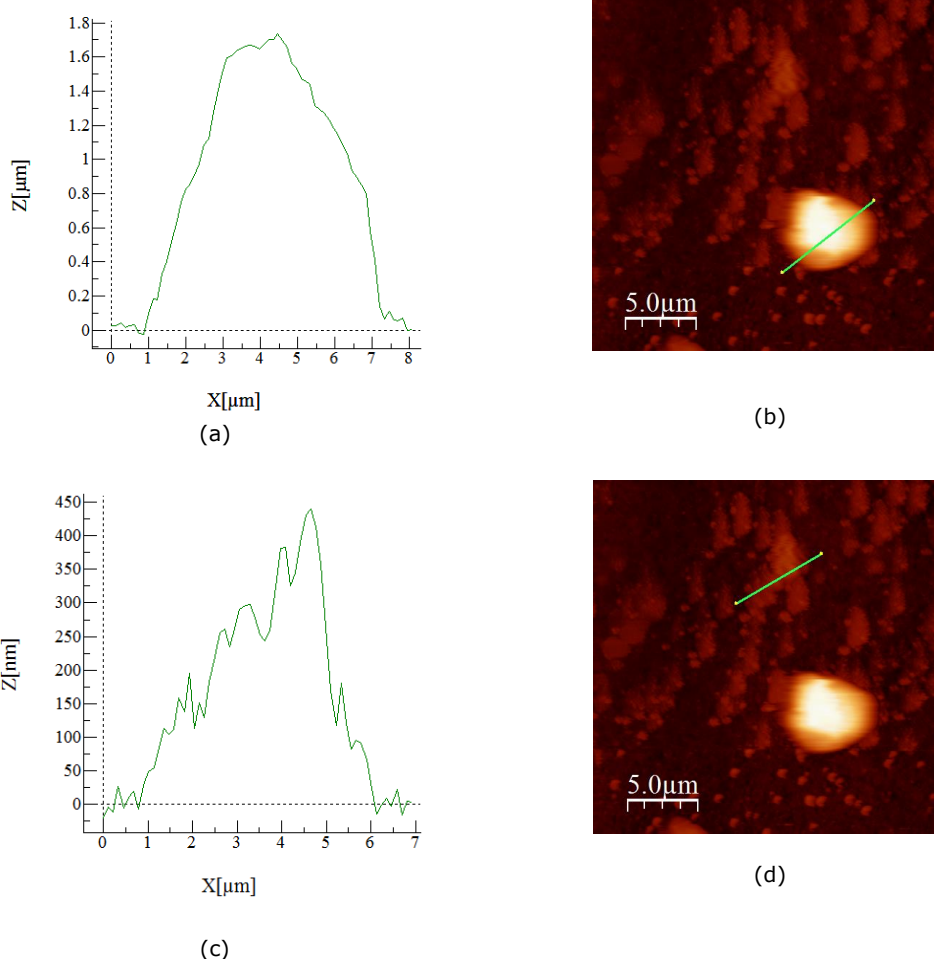


Figura 5.9. Imagini topografice AFM pe o arie selectată (a, b, c și d) pentru materialul XAD7-ALG [310]

Figura 5.9 a), b), c), d) prezintă morfologii asemănătoare (cu o înălțime de $0,45 \mu\text{m}$) împreună cu niște formațiuni rotunjite cu valori ale înălțimii semnificativ mai mari (de $\approx 1,70 \mu\text{m}$), văzută în imaginea cu analiza rugozității pe o zonă selectată. Materialul prezintă prevalența vârfurilor (valoare S_p mai mare comparativ cu valoarea S_v), rezultând S_y pozitiv confirmat și de valoarea S_{sk} . Valoarea S_{sk} este un indicator excelent pentru porozitatea materialului, în timp ce asimetria negativă ($S_{sk} < 0$) indică prezența suprafețelor poroase. În acest caz, valoarea S_{sk} pentru materialul XAD7-AcLG indică un nivel scăzut de porozitate, o caracteristică care este vizibilă și în imaginea secțiunii transversale prezentată în Figura 5.8 [310].

62 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

În aceeași imagine, analiza rugozității este selectată pe două zone distincte, demonstrând suprafața diferită a materialului, vizibilă în imaginea 2D. Un alt aspect al parametrului S_{sk} care poate fi luat în considerare este coeficientul static mai mic al prezentului material (valoare S_{ku} ridicată și valoare S_{sk} pozitivă) în comparație cu suprafețele cu o distribuție gaussiană ($S_{ku} = 3$, $S_{sk} = 0$).

Figura 5.10 prezintă grafic distribuția înălțimilor / văilor pe întreaga suprafață analizată, iar din analiza datelor prezentate în această figură se poate observa că majoritatea acestor puncte este cuprinsă în intervalul $0,1 \div 0,25 \mu\text{m}$.

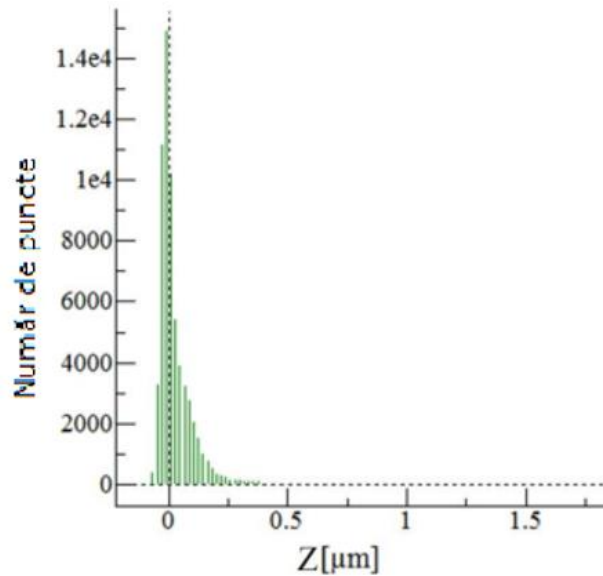


Figura 5.10. Punctele de distribuție ale înălțimilor / văilor a ariei analizate pentru materialul XAD7-AcLG [310]

Valorile statistice de bază calculate din imaginile AFM: rugozitate medie (S_a), rugozitate medie a rădăcinii pătrate (S_q), înălțimea maximă a vârfului (S_p), adâncimea maximă a văii (S_v), înălțimea maximă de la vârf la vale (S_y), kurtosis-ul (asprimea) suprafeței (S_{ku}), asimetria suprafeței (S_{sk}) sunt prezentate în Tabel 5.6.

Tabel 5.6. Valorile statistice de bază calculate din imaginile AFM pentru materialul XAD7-AcLG

Material	Aria [μm^2]	S_a [μm]	S_q [μm]	S_p [μm]	S_v [μm]	S_y [μm]	S_{ku} [μm]	S_{sk} [μm]
XAD7-AcLG	677,900	0,108	0,238	1,825	-0,101	1,926	28,832	4,925

Atât S_a cât și S_q sunt utilizate pentru a evalua rugozitatea medie a materialului, în timp ce S_a este utilizat în general pentru a afișa rugozitatea suprafeței. S_q reprezintă valoarea rădăcinii pătratice medii ordonate din zona definită [311, 312].

5.2 – CARACTERIZAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE 63

Un alt parametru, asimetria (S_{sk}), este un indicator al văilor adânci ocazionale sau vârfurilor ridicate în profil datorită capacității sale de a măsura simetria variației într-un profil pe linia medie. În acest caz s-a observat o asimetrie pozitivă ($S_{sk} > 0$), indicând prezența vârfurilor înalte care ies peste media mai plată. S_{ku} descrie claritatea densității profilului; mai exact, prezența atât a vârfurilor înalte, cât și a văilor joase, care se reflectă într-o asprime cu o valoare mai mică de 3, în timp ce o asprime cu o valoare mai mare de 3 confirmă prezența a numeroase vârfuri înalte și văi joase. Înălțimea celui mai înalt vârf din cadrul definit al ariei a fost determinată din valoarea S_p , în timp ce valoarea S_v a confirmat înălțimea celor mai mari văi din aceeași zonă definită. S_y este definit ca suma valorii maxime a înălțimii vârfului (S_p) și cea mai mare valoare a adâncimii văii (S_v) în zona definită [313].

b. Materialul $MgSiO_3$ -LCys

AFM este una dintre cele mai utilizate tehnici a microscopiei cu sondă de scanare, (SPM- Scanning Probe Microscopy) și s-a utilizat pentru analiza topografică a suprafețelor materialelor obținute prin funcționalizare XAD7-AcLG și $MgSiO_3$ -LCys, evidențiindu-se în acest fel modificările morfologice datorate funcționalizării chimice ale acestor materiale noi.

Pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys s-au analizat 3 zone și anume, o zonă de ($10 \mu m \times 10 \mu m$) și 2 zone (nr.1 și nr.2) de ($25 \mu m \times 25 \mu m$) (Figura 5.11 și Figura 5.12). Valorile calculate din imaginile AFM ale materialului $MgSiO_3$ -LCys pentru cele 3 zone selectate pentru analiză sunt: rugozitatea medie (S_a), rugozitatea medie a rădăcinii pătrate (S_q), înălțimea maximă a vârfului (S_p), adâncimea maximă a văii (S_v), înălțimea maximă a vârfului până la vale (S_y), asprimea suprafeței (S_{ku}) și asimetria suprafeței (S_{sk}), valori care sunt prezentate în Tabel 5.7, Tabelul 5.8 și Tabelul 5.9.

Tabel 5.7. Valorile statistice de bază calculate din imaginile AFM pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys zona de ($10 \mu m \times 10 \mu m$)

Material	Aria [μm^2]	S_a [μm]	S_q [μm]	S_p [μm]	S_v [μm]	S_y [μm]	S_{ku} [μm]	S_{sk} [μm]
$MgSiO_3$ -LCys ($10 \mu m \times 10 \mu m$)	105,720	0,023	0,032	0,348	-0,036	0,385	16,042	2,754

Tabel 5.8. Valorile statistice de bază calculate din imaginile AFM pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys zona nr. 1 de ($25 \mu m \times 25 \mu m$)

Material	Aria [μm^2]	S_a [μm]	S_q [μm]	S_p [μm]	S_v [μm]	S_y [μm]	S_{ku} [μm]	S_{sk} [μm]
$MgSiO_3$ -LCys ($25 \mu m \times 25 \mu m$) zona nr. 1	712,900	0,305	0,436	1,845	-0,901	2,746	5,494	1,500

Tabel 5.9. Valorile statistice de bază calculate din imaginile AFM pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys zona nr. 2 de ($25 \mu m \times 25 \mu m$)

Material	Aria [μm^2]	S_a [μm]	S_q [μm]	S_p [μm]	S_v [μm]	S_y [μm]	S_{ku} [μm]	S_{sk} [μm]
$MgSiO_3$ -LCys ($25 \mu m \times 25 \mu m$) zona nr. 2	666,190	0,109	0,188	0,944	-0,957	1,902	8,084	0,557

64 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

Parametrii S_a și S_q sunt folosiți pentru evaluarea rugozității suprafeței, în timp ce S_q este reprezentat de valoarea pătrată medie a rădăcinii valorilor ordonate în zona definită. S_p reprezintă valoarea maximă a celui mai înalt vârf, în timp ce S_v reprezintă valoarea maximă a celei mai adânci gropi din zona analizată. Ea este definită ca suma valorilor S_p și S_v .

S_{sk} descrie asperitatea suprafeței. Valoarea S_{ku} măsoară claritatea profilului de rugozitate, mai exact oferă informații legate de densitatea înălțimilor proeminente. Astfel, distribuția înălțimii poate fi considerată „spiked” (ghimpată) în condițiile în care $S_{ku} > 3$ și distribuția înălțimii este înclinată în jos, când $S_{sk} > 0$ [314].

În toate cele trei cazuri, pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys analizat în zona de $(10 \mu m \times 10 \mu m)$, în zona nr. 1 de $(25 \mu m \times 25 \mu m)$ și în zona nr. 2 de $(25 \mu m \times 25 \mu m)$ sunt prezente valorile $S_{ku} > 3$ și $S_{sk} > 0$.

Pe eșantionul suprafeței $MgSiO_3$ -LCys pentru zona de $(10 \mu m \times 10 \mu m)$ prezentat în Figura 5.11 se observă formațiuni rotunde care prezintă dimensiuni aproape uniforme.

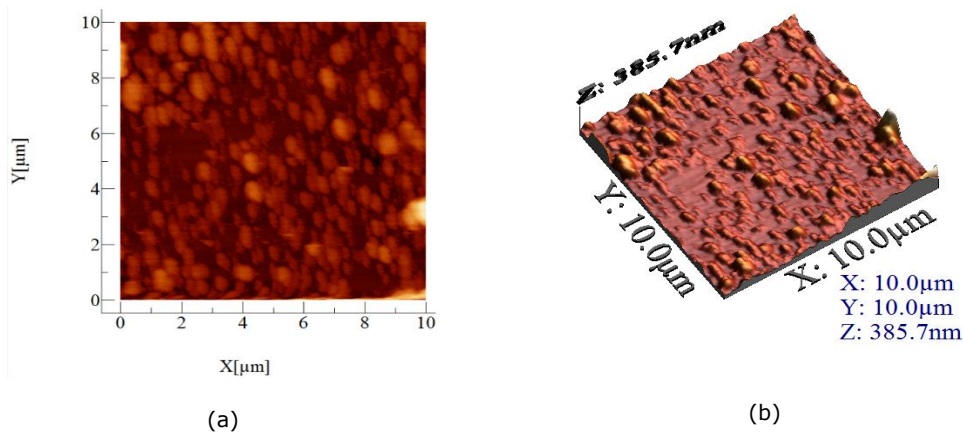


Figura 5.11. Imagini 2D (a) și 3D (b) pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys pe o suprafață de $(10 \mu m \times 10 \mu m)$; $Z = 0,3857 \mu m$ în reprezentarea 3D

Dimensiunea și înălțimea formațiunilor particulare sunt măsurate și prezentate în Figura 5.12.a) - d) cu valori cuprinse între $100 \div 120$ nm înălțime și 1 nm lățime. În comparație cu celelalte două măsurători, aceste formațiuni rotunde sunt foarte mici. Această diferență este rezultatul măsurătorilor la scară, în timp ce în cazul formațiunilor mai mari de la suprafață, formațiunile mai mici sunt mai puțin vizibile.

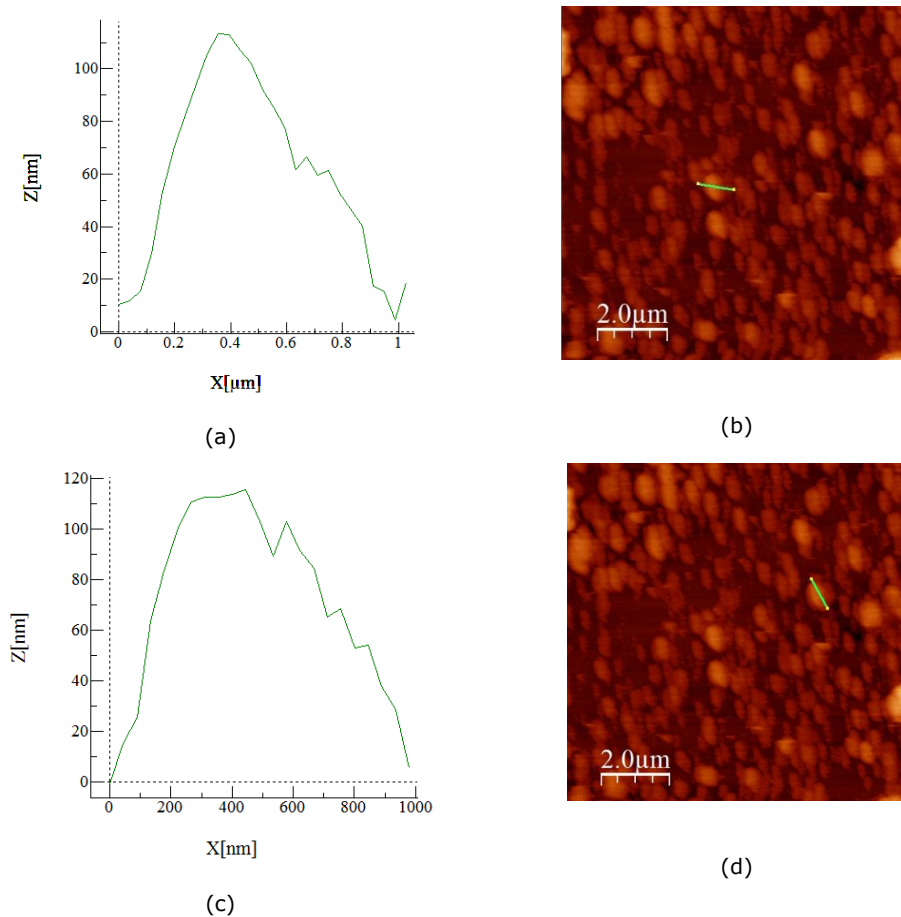


Figura 5.12. Imagini topografice AFM (a, b, c, d) pe o arie selectată de $(10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m})$, pentru materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$

Tendința către înălțimi mai mici este vizibilă în Figura 5.13 în care este prezentată distribuția majoritară a înălțimilor pentru $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ din zona selectată de $(10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m})$.

66 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

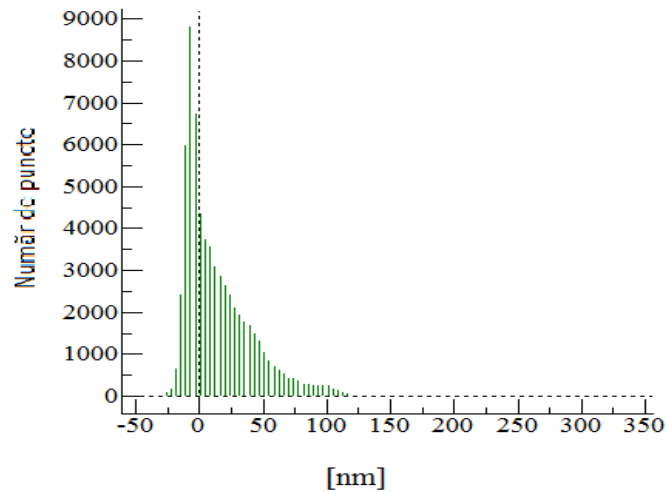


Figura 5.13. Distribuția înălțimilor / vâilor pe suprafața analizată a materialului $MgSiO_3-LCys$ din zona selectată de $(10 \mu m \times 10 \mu m)$

În Figura 5.14 sunt prezentate imaginile 2D (a) și imaginile 3D (b) pentru materialul $MgSiO_3-LCys$ pentru zona nr.1 ($25 \mu m \times 25 \mu m$).

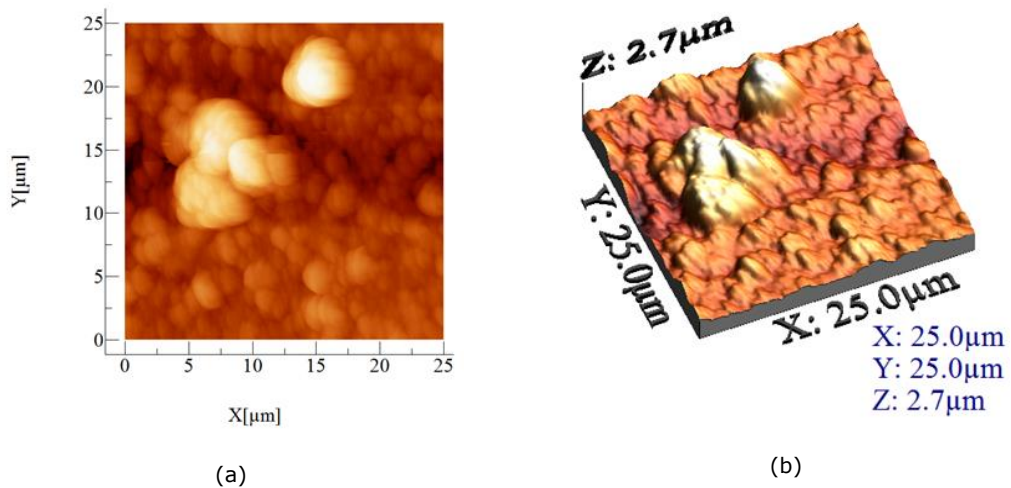


Figura 5.14. Imaginile 2D (a) și 3D (b) pentru materialul $MgSiO_3-LCys$ zona nr. 1 ($25 \mu m \times 25 \mu m$)

În Figura 5.15 sunt prezentate imaginile topografice AFM pentru materialul $MgSiO_3-LCys$, pentru aceeași zona nr.1 cu o arie selectată de $(25 \mu m \times 25 \mu m)$.

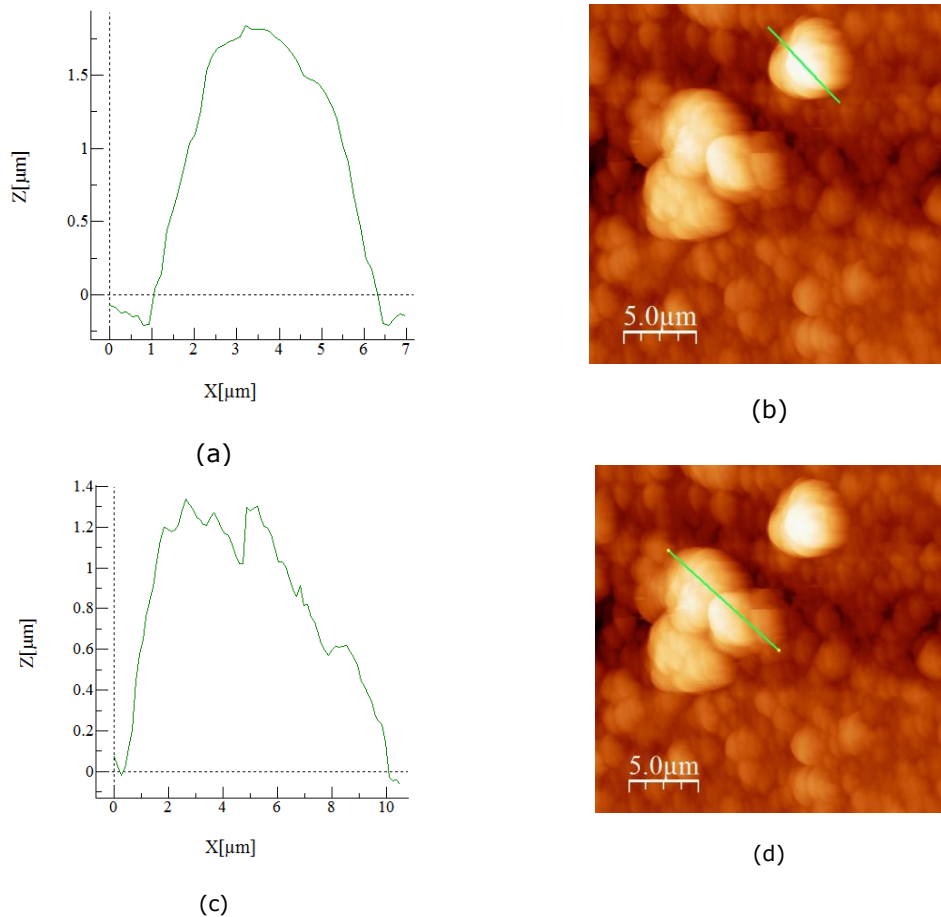


Figura 5.15. Imagini topografice AFM pe o arie selectată de (25 μm x 25 μm), zona nr. 1, pentru materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$

În Figura 5.16 este prezentată distribuția înălțimilor/văilor pe suprafața analizată a materialului $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ din zona nr. 1 de (10 μm x 10 μm).

68 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

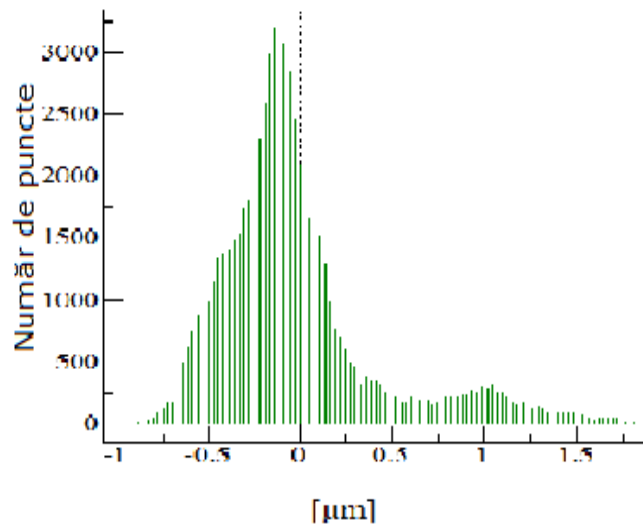


Figura 5.16. Distribuția înălțimilor/văilor pe suprafața analizată a materialului $MgSiO_3-LCys$ din zona nr. 1 de $(10 \mu m \times 10 \mu m)$

În Figura 5.17 sunt prezentate imaginile 2D (a) și imaginile 3D (b) pentru materialul $MgSiO_3-LCys$ pentru zona nr.1 $(10 \mu m \times 10 \mu m)$.

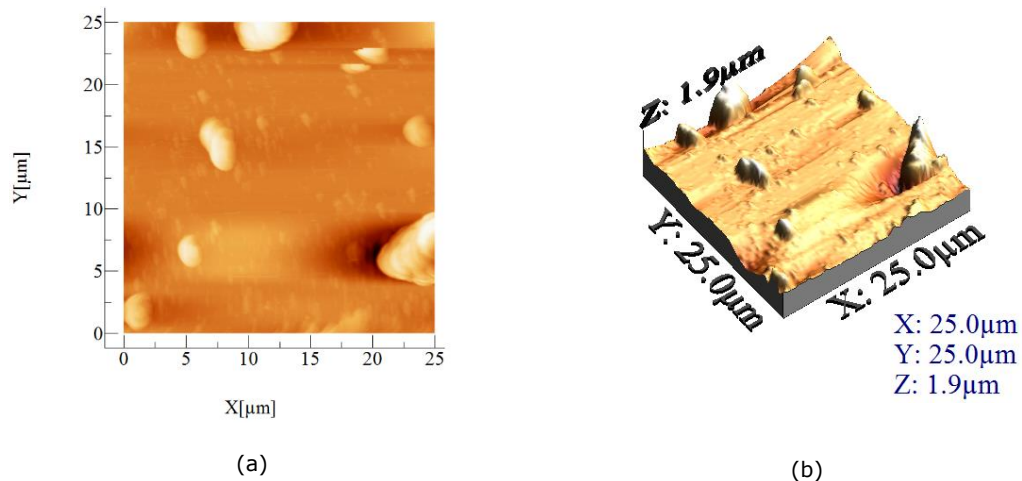


Figura 5.17. Imagini 2D (a) și 3D (b) pentru $MgSiO_3-LCys$, proba din zona 2 de $(25 \mu m \times 25 \mu m)$

În Figura 5.18 sunt prezentate imaginile topografice AFM pentru materialul $MgSiO_3-LCys$, pentru aceeași zonă nr.2 cu o arie selectată de $(25 \mu m \times 25 \mu m)$.

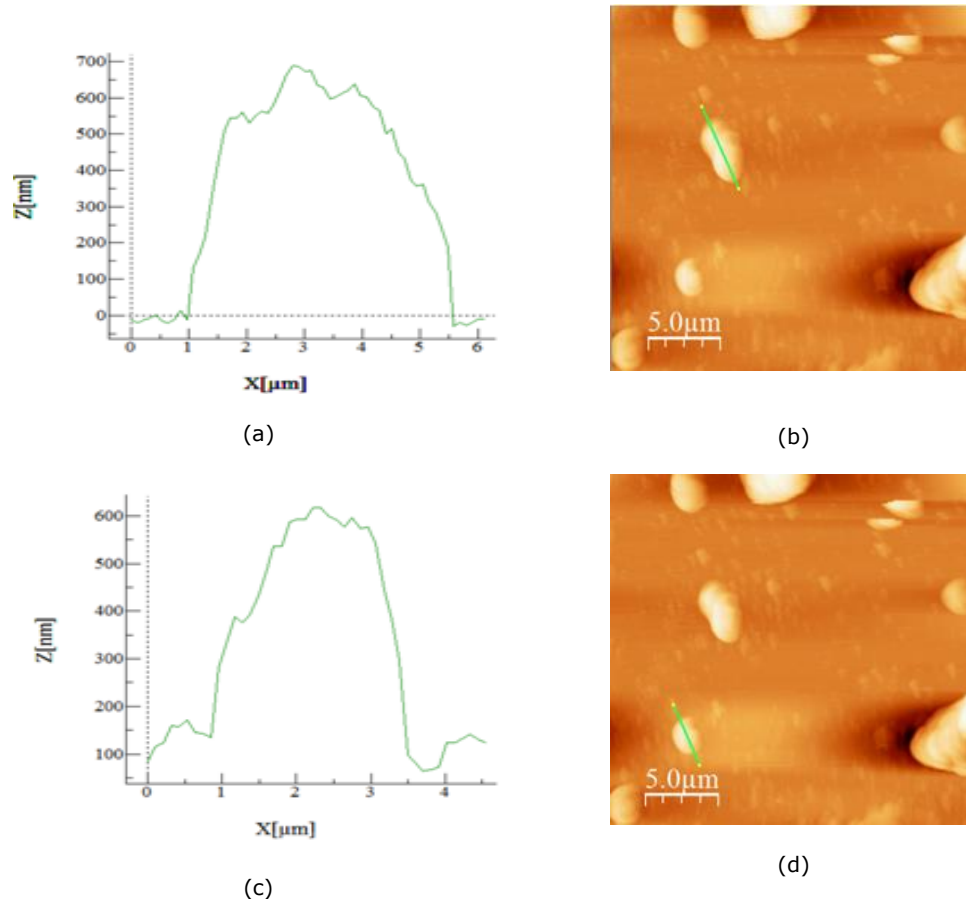


Figura 5.18. Imagine topografică AFM (a, b, c, d) pe o arie selectată/zona nr. 2 de (25 μm x 25 μm), pentru materialul MgSiO₃-Lcys

În Figura 5.19 este prezentată distribuția înălțimilor/văilor pe suprafața analizată a materialului MgSiO₃-LCys din zona nr. 2 de (25 μm x 25 μm).

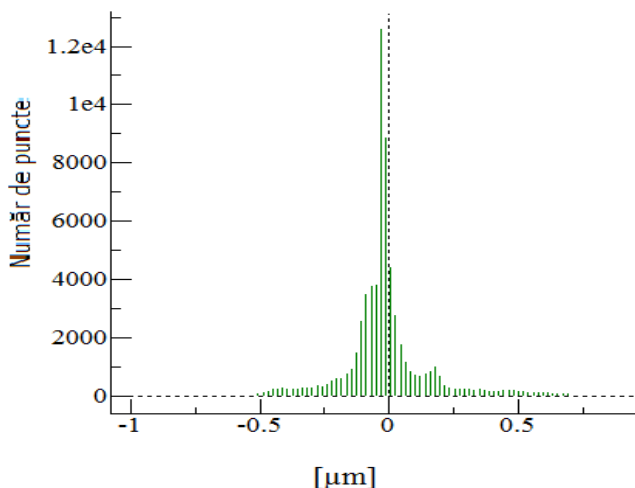


Figura 5.19. Distribuția înălțimilor/văilor pe suprafața analizată a materialului MgSiO₃-LCys din zona nr. 2 de (25 μm x 25 μm)

5.2.5. Determinarea pH-ului de sarcină nulă, pH_{pzc}

Capacitatea de adsorbție a unui material cu proprietăți adsorbante este influențată de pH, deoarece variația pH-ului generează variația gradului de ionizare a moleculelor adsorbite [315].

Există și materiale adsorbante pentru care capacitatea de adsorbție a suprafeței și tipurile centrilor activi de pe suprafață sunt influențate și de punctul izoelectric sau punctul de sarcină electrică nulă, pH_{pzc} [316]. pH_{pzc} este cunoscut ca fiind pH-ul la care încărcarea electrică a suprafeței materialului este zero și este utilizat pentru a defini proprietățile electrocinetice ale acestei suprafețe. Pentru valori ale pH < pH_{pzc}, suprafața adsorbantului este încărcată pozitiv, având loc protonarea, favorizând astfel adsorbția speciilor anionice prin forțe electrostatice de atracție.

Atunci când valoarea pH-ului > pH_{pzc}, are loc deprotonarea suprafeței materialului adsorbant, astfel încât această suprafață se încarcă negativ și favorizează adsorbția speciilor cationice prin forțe electrostatice de atracție [316].

Pentru faptul că procesul de adsorbție este un proces de echilibru (adsorbție-desorbție), prin modificarea pH-ului se pot realiza cicluri complete de adsorbție-desorbție care permit reutilizarea adsorbantului și recuperarea ionilor metalelor prețioase de pe suprafața acestuia, reducându-se astfel cheltuielile tehnologice.

Cunoașterea proprietăților acido-bazice ale materialelor adsorbante XAD7-AcLG și MgSiO₃-LCys generează informații privind utilizarea acestora. Cuplul H⁺/HO⁻ generează un potențial la nivelul interfeței sistemului, pH_{pzc}, care se determină prin aducerea la echilibru a sistemului aflat în studiu.

5.2 – CARACTERIZAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE 71

Cationii aminoacizilor se comportă ca și acizi bibazici care prezintă două trepte de ionizare, cu formare de amfion în treapta I de ionizare și cu trecerea amfionului în anion în a II-a treaptă de ionizare [309].

Punctul izoelectric al acestor materiale reprezintă concentrația ionilor de hidrogen la care soluțiile respective conțin speciile anionice și cationice în proporții egale:

$$[\text{cation}] = \frac{[\text{amfion}][\text{H}^+]}{K_1} = [\text{anion}] = \frac{K_2[\text{amfion}]}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = K_1 \cdot K_2 \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \Rightarrow \text{pH}_i = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \quad (5.1)$$

în care:

K_1 = constanta de aciditate în treapta I de ionizare

K_2 = constanta de aciditate în treapta a II-a de ionizare

pH_i = pH izoelectric sau punct izoelectric (notat uneori și cu pI)

Modul de lucru

Din fiecare material, XAD7-AcLG și respectiv, MgSiO₃-LCys s-au cântărit câte 0,1 g peste care s-au adăugat câte 25 mL soluție de KCl 0,01 M căreia i s-a ajustat $\text{pH}_{\text{inițial}}$ în intervalul 1÷14 utilizând soluții de NaOH și/sau soluții de HCl ale căror concentrații au variat între 0,05 N ÷ 2 N.

Determinarea pH-ului s-a realizat utilizând pH-metrul Mettler Toledo. Probele au fost ținute în contact, într-o baie de apă cu termostatare de tip Julabo SW23, timp de 60 min, la temperatura de 298 K și frecvența de 200 rot/min.

După filtrare, probelor li s-a determinat pH_{final} , rezultatele obținute fiind prezentate în Tabel 5.10 și Figura 5.19 pentru materialul XAD7-AcLG și în Tabelul 5.11 și Figura 5.20 pentru materialul MgSiO₃-LCys.

Tabel 5.10. Dependența pH_{final} de $\text{pH}_{\text{inițial}}$ pentru materialul XAD7-AcLG

$\text{pH}_{\text{inițial}}$	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00
pH_{final}	1,50	2,20	2,90	3,92	4,20	4,25	4,30	4,55	8,02	9,06	10,80	12,05	13,05	14,06

72 OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A MATERIALELOR OBȚINUTE PRIN FUNCȚIONALIZAREA PRIN IMPREGNARE

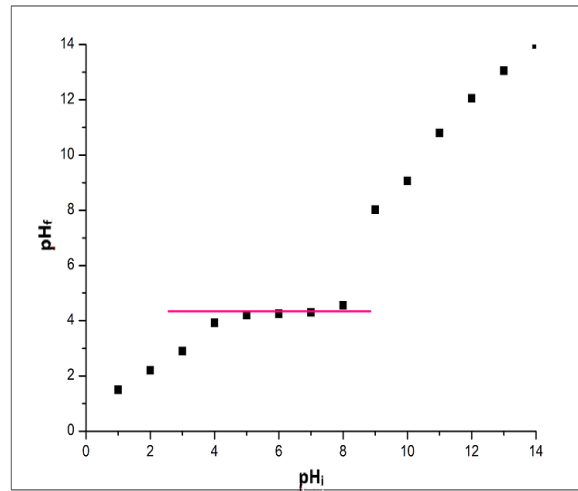


Figura 5.20. Dependența pH_{final} de $pH_{inițial}$ pentru materialul XAD7-AcLG

Tabel 5.11. Dependența pH_{final} funcție de $pH_{inițial}$ pentru materialul $MgSiO_3$ -Lcys

$pH_{inițial}$	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00
pH_{final}	2,02	3,47	4,90	6,15	6,20	6,29	6,32	6,62	7,02	9,20	10,20	11,87	12,90	13,40

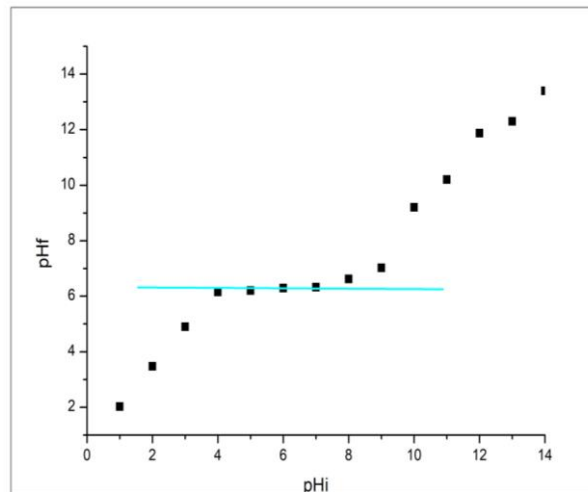


Figura 5.21 Dependența pH_{final} de $pH_{inițial}$ pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys

5.2 – CARACTERIZAREA MATERIALELOR FUNCȚIONALIZATE 73

Urmărind dependența $pH_{final} = f(pH_{inițial})$ pentru materialul XAD7-AcLG se observă faptul că pH_{pZc} este ~ 4 și faptul că în intervalul de $pH = 4 \div 8$ suprafața materialului va avea un caracter neutru, putând să adsorbă atât anioni cât și cationi.

În cazul materialului $MgSiO_3$ -LCys se poate observa din dependența $pH_{final} = f(pH_{inițial})$, faptul că pH_{pZc} este $\sim 6,2$ și faptul că în intervalul de $pH = 4 \div 9$ suprafața materialului va avea un caracter neutru, putând să adsorbă atât anioni cât și cationi.

Concluzii. Materialele sintetizate prin funcționalizarea prin impregnare, selectate pentru studiile ulterioare pentru recuperarea prin adsorbție a Au(III), respectiv a Pd(II), și anume, materialele XAD7-AcLG și $MgSiO_3$ -LCys, au fost caracterizate prin metodele fizico-chimice: (i) microscopie electronică de baleiaj, SEM, (ii) spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX (iii) spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR și (iv) microscopie de forță atomică, AFM, pentru a investiga suprafața materialelor. S-a determinat suprafața specifică și volumul porilor prin metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller). Totodată s-a stabilit punctul de sarcină nulă, pH_{pZc} pentru a se stabili intervalul de pH în care sarcina suprafeței materialelor este zero.

Grupările active ($-NH_2$, $-SH$, $-COOH$) ale extractanților AcLG și LCys îmbunătățesc semnificativ capacitatea de adsorbție a noilor materiale, XAD7-AcLG și $MgSiO_3$ -LCys. Imaginile SEM confirmă prezența extractanților pe suprafața materialelor și EDX indică din punct de vedere calitativ prezența peak-urilor specifice atomilor din grupările active ale aminoacizilor. Vibrațiile specifice legăturilor cu grupări active sunt confirmate utilizând microscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR).

Grupările active ($-NH_2$, $-SH$, $-COOH$) ale extractanților AcLG și LCys îmbunătățesc semnificativ capacitatea de adsorbție a noilor materiale, XAD7-AcLG și $MgSiO_3$ -LCys. Imaginile SEM confirmă prezența extractanților pe suprafața materialelor și EDX indică din punct de vedere calitativ prezența peak-urilor specifice atomilor din grupările active ale aminoacizilor. Vibrațiile specifice legăturilor cu grupări active sunt confirmate utilizând microscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR).

S-au determinat suprafețele specifice ale materialelor (BET) înainte și după modificarea prin funcționalizarea acestora cu grupările active specifice aminoacizilor avuți în vedere. S-a constatat faptul că suprafața specifică se micșorează de la $300 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru XAD7 la $275 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru materialul XAD7-AcLG și de la $289 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru $MgSiO_3$ la $166 \text{ m}^2/\text{g}$ pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys, ceea ce confirmă faptul că porii materialelor sunt ocupați de către extractanți.

Pentru ambele materiale volumul total al porilor crește, de la $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$ pentru XAD7 la $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$ pentru materialul XAD7-AcLG și respectiv, de la $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ pentru $MgSiO_3$ la $0,43 \text{ cm}^3/\text{g}$ materialul pentru $MgSiO_3$ -LCys, ceea ce confirmă faptul că funcționalizarea suporturilor s-a realizat fie prin pătrunderea aminoacizilor în porii acestora, fie prin adsorbția la suprafața lor.

Imaginile tridimensionale ale suprafețelor materialelor XAD7-AcLG și $MgSiO_3$ -LCys obținute prin funcționalizarea prin impregnare, generate prin AFM, evidențiază modificările morfologice datorate funcționalizării.

Pe baza determinării pH_{pZc} -ului s-a stabilit faptul că materialul XAD7-AcLG are $pH_{pZc} \sim 4$, iar materialul $MgSiO_3$ -LCys are $pH_{pZc} \sim 6,2$; adsorbția cationilor este favorizată la valori ale $pH > pH_{pZc}$ și adsorbția anionilor este favorizată la valori ale $pH < pH_{pZc}$.

6. APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

6.1. Recuperarea Au(III) din soluții uzate prin adsorbție în regim static

6.1.1. Parametrii studiați în procesul de adsorbție în regim static

a) Raportul solid : lichid

În procesul de adsorbție, cantitatea de material utilizată este un parametru important în raport cu volumul de soluție care conține ionul metalic care urmează a fi adsorbit. Astfel, pentru început s-a stabilit care este raportul optim solid : lichid (S : L), care se recomandă a fi utilizat în studiile ulterioare, astfel încât eficacitatea procesului de adsorbție să fie maximă.

Modul de lucru

S-au cântărit cantități diferite de material: (0,05; 0,10; 0,20 și 0,30) g; acestea au fost puse în contact timp de 60 min cu 25 mL soluție care conține 5 mg Au(III)/L. Soluția a fost obținută, prin diluție, prin „spargerea” matricii complexului cianuric de aur cu apă regală dintr-o soluție uzată a cărei concentrație inițială de Au(III) a fost de 2000 mg Au(III)/L. Procesul de adsorbție a fost efectuat într-o baie termostată la 298 K și la 200 rot/min. La finalizarea timpului de contact probele au fost filtrate, determinându-se concentrația reziduală de Au(III) prin spectroscopie de adsorbție atomică, utilizând spectrofotometrul de adsorbție atomică Varian SpecrAA 280 FS.

Datele experimentale sunt prezentate în Tabel 6.1 și în Figura 6.1.

Tabel 6.1. Dependența eficacității procesului de adsorbție a Au(III) de raportul S : L

Raport S:L, [g:mL]	0,05:25	0,1:25	0,2:25	0,3:25	0,4:25
Eficiența procesului de adsorbție, [%]	53,2	99,4	99,4	99,4	99,4

6.1 – RECUPERARE Au(III) – REGIM STATIC 75

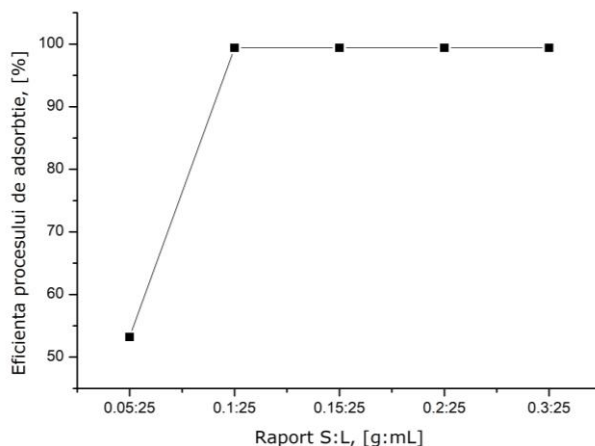


Figura 6.1. Dependența eficacității procesului de adsorbție a Au(III) de raportul S : L

Din datele experimentale prezentate se observă faptul că odată cu creșterea raportului S : L crește eficacitatea procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG până la raportul S : L = 0,1 g : 25 mL, după care eficacitatea procesului rămâne aproximativ constantă indiferent de valoarea raportului S : L.

Astfel, **eficacitatea maximă de adsorbție a Au(III)** la raportul S : L = 0,1 g : 25 mL este ~94%. Acest raport **S : L = 0,1 g : 25 mL** este raportul optim la care s-au efectuat studiile ulterioare.

b) pH-ul

pH-ul soluțiilor este un parametru semnificativ în ceea ce privește afinitatea materialului pentru un anumit ion. Această influență a pH-ului este dată de forma ionică a metalului în soluție și de natura grupării funcționale a extractantului. De pH-ul soluției depinde eficiența procesului de adsorbție, deoarece variația pH-ului duce la variația gradului de ionizare al moleculelor adsorbite și a proprietăților suprafeței adsorbantului [315].

Modul de lucru

Pentru studiile efectuate s-au cântărit probe din materialul adsorbant (0,1 g) peste care s-au adăugat câte 25 mL soluție de Au(III) de concentrație 5 mg Au(III)/L.

Pentru studiul efectului pH-ului asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG, acesta a fost variat în intervalul 2 ÷ 14, fiind ajustat cu ajutorul soluțiilor de HNO₃/HCl care au concentrații în intervalul 0,1 N ÷ 2 N. Timpul de contact a fost de 60 min, iar temperatura a fost de 298 K. Probele au fost filtrate și s-a determinat concentrația reziduală de Au(III) prin spectroscopie de absorbție atomică.

76 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Datele experimentale obținute sunt prezentate în Tabel 6.2 și Figura 6.2.

Tabel 6.2. Efectul pH-ului soluțiilor de Au(III) asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG

pH-ul	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	10,00	12,00	14,00
Capacitatea de adsorbție, q, [mg/g]	1,12	1,04	0,87	0,69	0,40	0,19	0,01	0,01	0,01	0,01

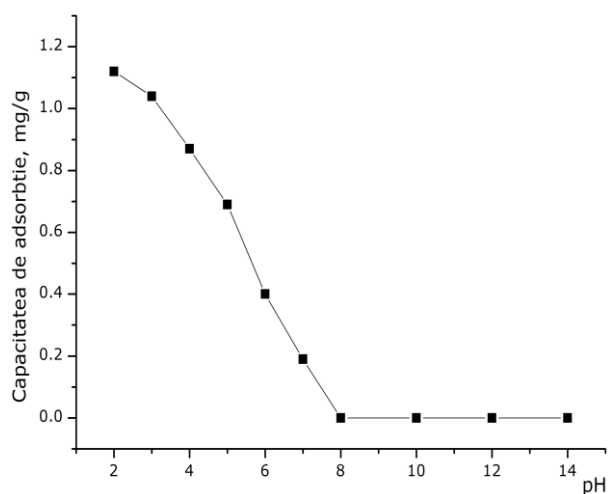
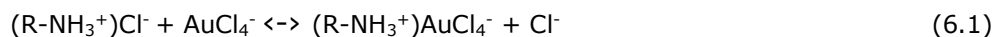


Figura 6.2. Efectul pH-ului soluțiilor de Au(III) asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG [297]

Datele experimentale indică faptul că odată cu creșterea pH-ului capacitatea de adsorbție a materialului scade, astfel încât procesul de adsorbție decurge cu rezultate bune la pH acid, **pH < 4** [297].

La pH > 4 scăderea capacității de adsorbție este majoră, ajungând ca la pH > 8 materialul să nu mai adsorbă Au(III). La pH scăzut, când pH-ul soluției a fost controlat cu HCl, cantitatea de clorură din soluție este suficient de crescută pentru a putea favoriza formarea speciilor cloro-anionice de Au(III) care sunt adsorbite de grupările aminice protonate ale aminoacidului L-glutamic [317]. Mai mult, protonarea grupării aminice prezente în materialul adsorbant studiat induce o atracție electrostatică asupra complexului anionic al Au(III), crescând numărul legăturilor libere disponibile legării complexului ionului metalic [209]. În prezența ionilor de AuCl_4^- interacțiunile dintre complexul Au(III) și centrul activi pot fi prezentate astfel:



Rezultatele obținute indică faptul că **adsorbția Au(III) decurge cu capacitate de adsorbție bună în intervalul de pH 1÷4**. Conform Figura 6.3 în care sunt prezentate speciile aurului în funcție de pH, se deduce faptul că întrucât studiile decurg cu rezultate bune la pH < 4, specia preponderentă care se adsorbă este AuCl_4^- [209, 306, 318 - 322].

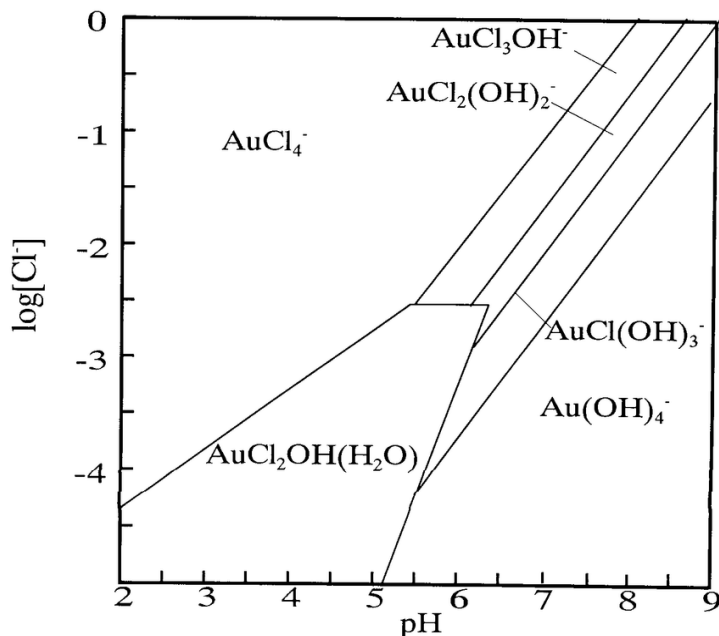


Figura 6.3. Distribuția speciilor Au(III) funcție de pH [306]

c) Timpul de contact și temperatura

Timpul de contact și temperatura afectează procesul de adsorbție și influențează capacitatea de adsorbție a materialului cu proprietăți adsorbante, XAD7-AcLG.

Modul de lucru

S-au cântărit cu precizie câte 0,1 g material XAD7-AcLG peste care s-au adăugat 25 mL soluție de Au(III) de concentrație 5 mg Au(III)/L. Aceste probe s-au menținut în contact timpi diferiți (15, 30, 45, 60, 90 și 120) min la temperaturi diferite (298, 308 și 318) K într-o baie termostată, care are frecvența 200 rot/min.

Probele au fost filtrate și apoi s-a determinat concentrația reziduală a Au(III) prin spectroscopie de absorbție atomică.

Efectul timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG sunt prezentate în Tabel 6.3 și Figura 6.4 [322].

Tabel 6.3. Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție materialului XAD7-AcLG

Timp de contact, [min]	Capacitatea de adsorbție, q, [mg/g]		
	298 K	308 K	318 K
15	0,39	0,45	0,50
30	0,93	0,97	1,00
45	1,12	1,13	1,20
60	1,23	1,24	1,24
90	1,23	1,24	1,25
120	1,23	1,24	1,25

78 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

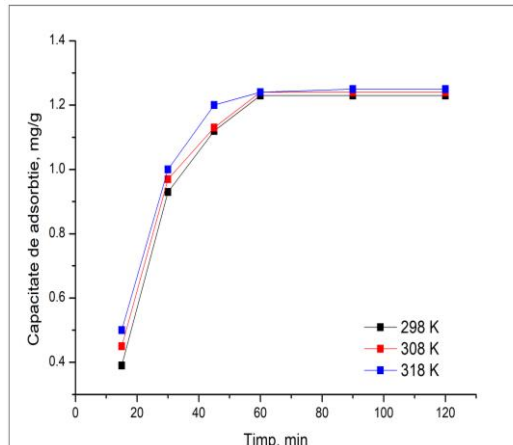


Figura 6.4. Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG [297]

Din Figura 6.4 se observă faptul că odată cu creșterea timpului de contact, capacitatea de adsorbție a materialului crește, rămânând constantă după un timp de contact de 60 minute, când se atinge echilibrul. Astfel, după **60 de minute** capacitatea de adsorbție este $\sim 1,2$ mg Au(III)/g.

Totodată se observă faptul că odată cu creșterea temperaturii, capacitatea de adsorbție a materialului crește, procesul de adsorbție fiind influențat de temperatură. Totuși, din punct de vedere economic, creșterea temperaturii pentru recuperarea Au(III) prin adsorbție este nejustificată [297].

Pe baza datelor prezentate în Figura 6.4 (și Tabel 6.3) s-a decis ca în continuare, studiile s-au realizat la o **temperatură de 298 K** și la un timp de contact **de 60 minute**.

d) Concentrația inițială

Pentru a stabili echilibrul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG, este foarte important să se cunoască care este concentrația maximă a adsorbitului.

Modul de lucru

Pentru a determina efectul concentrației inițiale a Au(III) asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG, au fost preparate soluții cu diferite concentrații de Au(III): (5, 10, 25, 50, 75, 100 și 125) mg Au(III)/L. Adsorbțiile au fost efectuate la pH = 2, timp de contact de 60 min, temperatura de 298 K, punându-se în contact câte 0,1 g material XAD7-AcLG de diferite concentrații, cu câte un volum de 25 mL soluție care conține Au(III).

După filtrarea probelor s-a determinat concentrația reziduală de Au(III), utilizând spectroscopia de adsorbție atomică.

Datele experimentale sunt prezentate în Tabel 6.4 și în Figura 6.5.

6.1 – RECUPERARE Au(III) – REGIM STATIC 79

Tabel 6.4. Influența concentrației inițiale a soluției de Au(III) asupra capacității de adsorbție pe materialul XAD7-AcLG

Concentrația inițială a Au(III), C_i , [mg/L]	5,00	10,00	25,00	50,00	75,00	100,00	125,00
Capacitatea de adsorbție, q , [mg/g]	1,06	2,12	5,51	10,44	14,23	14,41	14,41

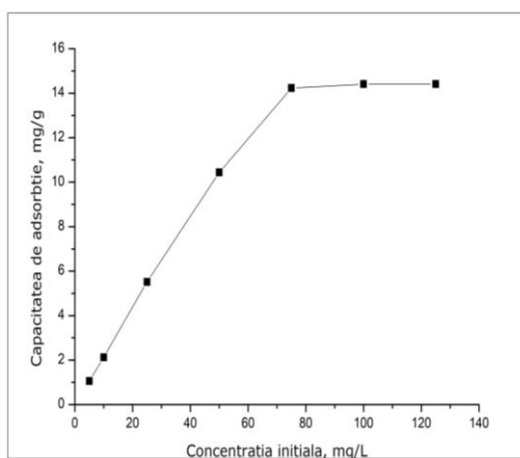


Figura 6.5. Influența concentrației inițiale a soluției de Au(III) asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG [297]

Rezultatele obținute au demonstrat faptul că odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor de Au(III), crește capacitatea de adsorbție a materialului XAD7-AcLG, până în momentul în care acesta se saturează, capacitatea de adsorbție rămânând constantă.

Astfel, **capacitatea maximă de adsorbție a materialului XAD7-AcLG este de 14,23 mg Au(III)/g, pentru o concentrația inițială a Au(III) de ~75 mg Au(III)/L** [297].

6.1.2. Studii cinetice

Cinetica procesului de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG a fost studiată utilizându-se două modele cinetice și anume: modelul cinetic de pseudo-ordin unu și modelul cinetic de pseudo-ordin doi. Pentru modelarea datelor experimentale se utilizează formele liniarizate ale celor două modele cinetice.

Constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu se determină din reprezentarea liniarizată a dependenței:

$$\ln(q_e - q_t) = f(t) \quad (6.1)$$

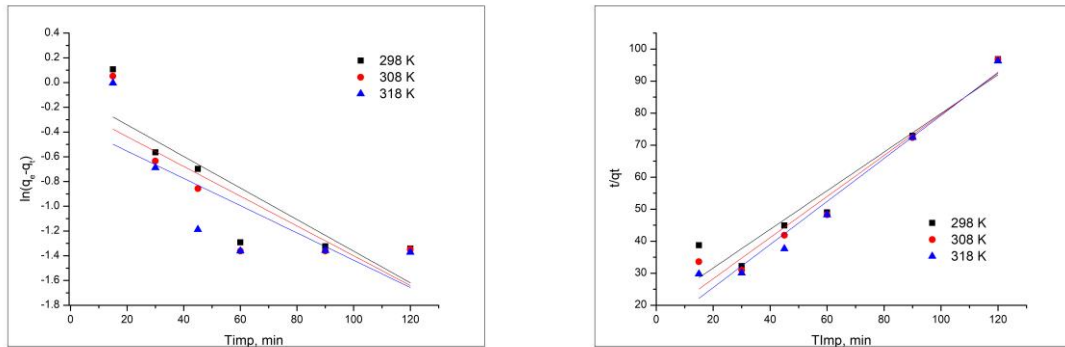
în care q_e și q_t reprezintă cantitățile adsorbite de ioni metalici pe unitate de masă de material la echilibru (q_e) și respectiv, la timpul t (q_t).

80 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin doi este estimată din reprezentarea liniarizată a dependenței:

$$t/q_t = f(t). \quad (6.2)$$

Pentru adsorbția Au(III) pe materialul XAD7-AcLG, modele cinetice rezultate, la cele trei temperaturi studiate sunt prezentate în Figura 6.6 și valorile parametrilor cinetici sunt prezentați în Tabel 6.5.



a) modelul cinetic de pseudo-ordin unu

b) modelul cinetic de pseudo-ordin doi

Figura 6.6. Modelele cinetice pentru procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG [297]

Tabel 6.5. Datele cinetice obținute în procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG

Temperatura [K]	Modelul cinetic pseudo-ordin-unu				Modelul cinetic pseudo-ordin-doi			
	q_{exp} [mg/g]	k_1 [min^{-1}]	q_{calc} [mg/g]	R^2	q_{exp} [mg/g]	k_2 [g/mg·min]	q_{calc} [mg/g]	R^2
298	14,2300	0,0047	5,4500	0,7626	14,2300	36,7400	11,8200	0,9309
308	14,2400	0,0061	5,2400	0,7125	14,2400	41,9300	12,2500	0,9561
318	14,2500	0,0069	5,2500	0,6372	14,2500	47,4600	12,2500	0,9680

Din datele prezentate în Tabel 6.5 se observă faptul că modelul cinetic de pseudo-ordin doi este cel care modelează cel mai bine datele experimentale. Acest fapt reiese din valorile coeficienților de regresie, R^2 , valori care sunt apropiate de valoarea 1. Totodată, se constată faptul că valoarea capacității de adsorbție obținută din calcul în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin doi (~ 12 mg/g) este mai apropiată de valoarea capacității de adsorbție obținută experimental (~ 14 mg/g). În cazul modelului cinetic de pseudo-ordin unu capacitatea de adsorbție obținută din calcul este ~ 5 mg/g.

6.1.3. Energia de activare (E_a)

Valoarea energiei de activare (E_a) furnizează informații despre natura procesului de adsorbție. Energia de activare (E_a) este energia minimă a reactanților necesară formării produșilor de reacție și se calculează din dependența $\ln k_2 = f(1/T)$. Energia de activare pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG se obține din dependența $\ln k_2 = f(1/T)$, prezentată în Figura 6.7.

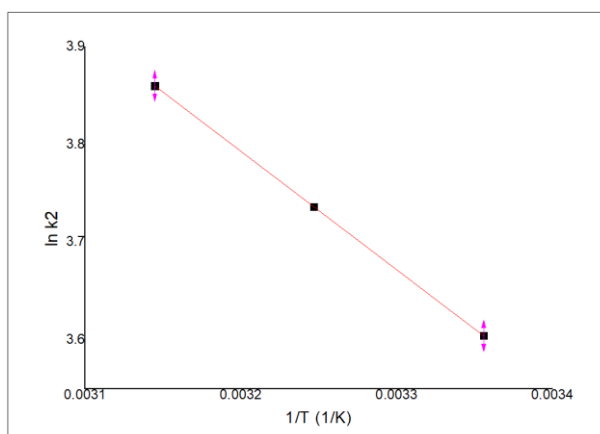


Figura 6.7. Relația dintre $\ln k_2$ și $1/T$ pentru procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG [297]

Pe baza datelor experimentale s-a calculat energia de activare, aceasta fiind de 10,07 kJ/mol, coeficientul de determinare fiind $R^2=0,999$. Deoarece energia de activare pentru recuperarea Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG este mai mare de 8 kJ/mol, procesul de adsorbție este de natură fizico-chimică, forțele de atracție fiind de natură electrostatică [297, 323, 324].

6.1.4. Studii termodinamice

Cei trei parametri termodinamici principali includ entalpia (ΔH°), energia liberă (ΔG°) și entropia (ΔS°).

Acești parametri termodinamici specifici s-au calculat conform ecuației 3.14, pentru:

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (6.3)$$

$$\log K_d = \frac{\Delta S^\circ}{2.3 R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT} \quad (6.4)$$

unde: R = constanta gazelor

K_d = constanta de echilibru (utilizată în cadrul ecuației Van't Hoff)

T = temperatura (K)

C_{Ae} = concentrația la echilibru a Au(III) pe adsorbant, mg/L

C_e = concentrația la echilibru a Au(III) în soluție, mg/L.

82 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Parametrii termodinamici în cazul adsorbției ionilor de Au(III) pe materialul XAD7-AcLG au fost determinați din panta dreptei definite de ecuația $\ln K_d = f(1/T)$, reprezentați în Figura 6.8. Valorile pentru ΔG° , ΔH° și ΔS° sunt prezentate în Tabel 6.6.

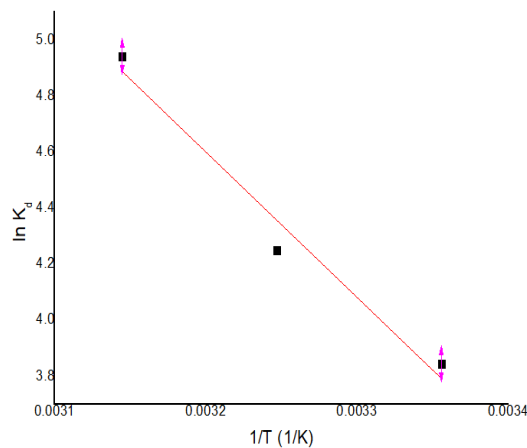


Figura 6.8. Dependența $\ln K_d = f(1/T)$ pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe XAD7-AcLG [297]

Tabel 6.6. Parametrii termodinamici pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au (III) pe materialul XAD7-AcLG

ΔH° , [kJ/mol]	ΔS° , [J/mol·K]	ΔG° , [kJ/mol]			R^2
		298 K	308 K	318 K	
15,43	55,8	-1,22	-1,77	-2,33	0,9718

Valoarea pozitivă a variației entalpiei de adsorbție confirmă faptul că procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG este un proces endoterm [297]. Deoarece odată cu creșterea temperaturii crește energia de adsorbție, în valoare absolută, se consideră faptul că procesul este termodinamic spontan (Tabelul 6.6).

Valoarea pozitivă a entropiei (ΔS°) indică o micșorare a spațiilor libere la interfața solid-lichid în timpul adsorbției ionilor de Au(III) pe material și sugerează faptul că sistemul prezintă o adsorbție dezordonată [325]. Entalpia fiind mai mică de 80 kJ/mol se poate afirma faptul că procesul de adsorbție studiat este un proces fizico-chimic [326].

6.1.5. Studii de echilibru

La interfața fazelor sistemelor eterogene au loc modificări ale concentrațiilor adsorbitului, deoarece la suprafața materialelor adsorbante există un câmp de forțe, acestea au tendința de a reține molecule, atomi sau ioni. Funcție de caracterul fizic sau chimic al asocierii dintre adsorbant și adsorbit, sunt două tipuri de procese de adsorbție și anume: (i) adsorbție fizică (fiziosorbție), atunci când sunt implicate forțe

intermoleculare de același tip și (ii) adsorbție chimică (chemosorbție), atunci când forțele implicate sunt forțe de valență de același tip, asemănătoare cu cele care intervin la formarea combinațiilor chimice [327]. În procesul de adsorbție, materialul solid poros este o variabilă care influențează major procesul. Eficacitatea procesului de adsorbție depinde de modul în care materialul solid prezintă performanțe în ceea ce privește atât echilibrul chimic cât și echilibrul cinetic.

Mecanismul procesului de adsorbție al Au(III) pe materialul XAD7-AcLG a fost stabilit prin modelarea datelor experimentale obținute cu ajutorul modelele Langmuir, Freundlich și Sips.

Izoterma Langmuir se aplică pentru explicarea proceselor de adsorbție pe suprafețe omogene [328 - 330] și se bazează pe trei ipoteze: (i) adsorbția pe suprafața materialului adsorbant are loc întotdeauna într-un singur strat; (ii) toate siturile active prezente pe suprafața materialului adsorbant sunt similare putând găzdui un singur ion metallic și (iii) capacitatea unei particule (moleculă, atom sau ion) de a fi adsorbită pe o suprafață este independentă de siturile adiacente ocupate [331]. Izoterma Freundlich presupune faptul că suprafața materialului adsorbant este eterogenă [332]. Izoterma Sips (Sips, 1948) a fost derivată din izotermele Langmuir și Freundlich [333].

Izotermele de adsorbție au fost obținute prin reprezentarea grafică a $q_e = f(C_e)$, unde q_e reprezintă cantitatea de ioni metalici adsorbită pe unitate de masă de adsorbant la echilibru și C_e reprezintă concentrația la echilibru.

Datele experimentale obținute pentru procesul de adsorbție a ionilor de Au(III) pe materialul XAD7-AcLG au fost modelate, utilizând ecuațiile 3.6 - 3.8 și sunt prezentate în Figura 6.9, iar parametrii specifici izotermelor studiate sunt prezentați în Tabelul 6.7.

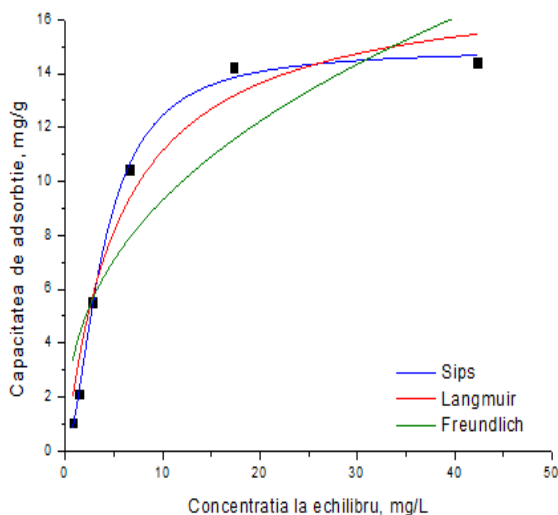


Figura 6.9. Izoterme de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [297]

84 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Tabel 6.7. Parametrii izotermelor de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

q_{exp} , [mg/g]		14,2300
Izotermele	Parametrii izotermelor de adsorbție	
Langmuir	q_L [mg/g]	17,6000
	K_L [L/mg]	0,1700
	R^2	0,9557
Freundlich	K_F [mg/g]	3,7600
	$1/n_F$	0,3900
	R^2	0,8004
Sips	q_s [mg/g]	14,9000
	K_s	0,3200
	$1/n_s$	0,7100
	R^2	0,9972

Se observă faptul că cel mai mare coeficient de determinare R^2 , aparține modelului Sips (0,9972), spre deosebire de modelul Langmuir (0,9557) și modelul Freundlich (0,8004). Se consideră faptul că procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG este descris de modelul Sips. De asemenea, se observă faptul că materialul studiat are o capacitate maximă de adsorbție obținută experimental de 14,23 mg Au(III)/g (determinări experimentale efectuate plecând de la o concentrație inițială de 75 mg Au(III)/L), iar capacitatea de adsorbție stabilită teoretic în urma modelării datelor experimentale utilizând modelul Sips este de 14,90 mg Au(III)/g, valoare foarte apropiată de valoarea experimentală, fiind o confirmare în plus a faptului că acest model descrie cel mai bine procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul studiat [297].

Concluzii. Pentru a se stabili condițiile în care se poate recupera Au(III) din soluțiile uzate, prin adsorbție, s-a studiat rolul parametrilor specifici procesului și anume: raportul S : L; pH-ul soluției care conține Au(III); timpul de contact; temperatura și concentrația inițială de Au(III). Astfel:

- ✓ s-a constatat faptul că odată cu creșterea raportului S : L crește eficiența procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG până la raportul S : L = 0,1 g : 25 mL, ulterior eficiența procesului rămânând constantă indiferent de raportul S : L;
- ✓ eficiența maximă a procesului de adsorbție a Au(III) la raportul S : L = 0,1 g : 25 mL este de ~94 %; acest raport S : L = 0,1 g : 25 mL este raportul la care s-au efectuat studiile ulterioare;
- ✓ din studiul efectului pH-ului asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG s-a constatat faptul că adsorbția Au(III) decurge cu capacitate de adsorbție bună doar în intervalul de pH = 1÷4, astfel că studiile ulterioare s-au efectuat la pH < 4;
- ✓ timpul de contact afectează procesul de adsorbție și influențează capacitatea de adsorbție a materialului XAD7-AcLG, observându-se faptul că odată cu creșterea timpului de contact, capacitatea de adsorbție a materialului crește până la un timp de contact de 60 de min, după care rămâne constantă; după 60 min, capacitatea de adsorbție este de ~ 1,2 mg Au(III)/g; studiile ulterioare s-au realizat la un timp de contact de 60 min;
- ✓ temperatura influențează procesul de adsorbție pozitiv, crescând capacitatea de adsorbție a materialului, însă din punct de vedere economic nu se justifică o creștere a temperaturii; studiile ulterioare s-au realizat la temperatura de 298 K;

- ✓ capacitatea maximă de adsorbție a materialului XAD7-AcLG este de 14,23 mg Au(III)/g pentru o concentrația inițială a Au(III) de ~ 75 mg Au(III)/L.
Totodată, pentru a descrie mecanismul procesului de adsorbție s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și de echilibru. De asemenea, s-a stabilit valoarea energiei de activare și în special s-a stabilit care este capacitatea maximă de adsorbție a materialului XAD7-AcLG și concentrația maximă a Au(III). Astfel:
- ✓ din studiile cinetice s-a constatat faptul că modelul cinetic de pseudo-ordin doi modelează cel mai bine datele experimentale; acest fapt reiese din valoarea coeficientului de determinare R^2 , care este apropiat de valoarea 1; totodată, se constată faptul că, prin utilizarea modelului Sips pentru modelarea datelor experimentale, valoarea capacității de adsorbție obținută din calcul (12 mg Au(III)/g) este apropiată de valoarea capacității de adsorbție obținută experimental (14 mg Au(III)/g);
- ✓ pe baza datelor experimentale s-a calculat energia de activare, aceasta fiind de 10,07 kJ/mol pentru procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG;
- ✓ din studiile termodinamice s-a stabilit faptul că procesul de recuperare a Au(III), prin adsorbție este un proces spontan, endoterm, de natură fizico-chimică și are loc la interfața solid-lichid.

6.2. Recuperarea Au(III) din soluții uzate prin adsorbție în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix

Adsorbția în regim dinamic în coloana de adsorbție cu pat fix prezintă ca și avantaj faptul că: (i) sistemul presupune adsorbția continuă, adsorbantul fiind continuu în contact cu adsorbitul; (ii) este o tehnică ușoară și ieftină; (iii) poate fi utilizată la scară industrială.

Dezavantajele procesului de adsorbție în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix, sunt reprezentate de faptul că în timpul procesului de adsorbție se pot forma trasee preferențiale, adsorbția fiind neuniformă, dar și de faptul că pot să apară forțe de interacțiune puternice care reduc timpul și spațiul de adsorbție, ceea ce face dificilă o posibilă optimizare și o proiectare corespunzătoare a procesului de adsorbție [334, 335].

Pentru studiile de recuperare a Au(III) prin adsorbție în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix a fost utilizat materialul XAD7-AcLG [297]. Parametrii importanți pentru evaluarea eficienței unui material adsorbant utilizat în regim dinamic sunt: debitul efluentului în coloana de adsorbție, înălțimea stratului fix și timpul de contact [240, 336].

Coloana de adsorbție este supusă fenomenelor de dispersie axială, rezistenței exterioare a filmului și rezistenței la difuzia intraparticulă. Corelarea matematică a dispersiei axiale, a transferului de masă și a difuziei intraparticulă este redată prin modele matematice.

Astfel, pentru a determina mecanismul de adsorbție a Au(III) și pentru a proiecta procesul de adsorbție în regim dinamic este necesar să se cunoască evoluția concentrației reziduale a efluentului la un moment dat.

86 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Modul de lucru

Pentru adsorbția Au(III) pe materialul XAD7-AcLG în regim dinamic s-a utilizat o coloană de adsorbție cu frită cu diametrul de 20 mm și lungimea de 300 mm. Concentrația inițială a soluției de Au(III) a fost de 60 mg Au(III)/L și a fost obținută prin prepararea dintr-o soluție uzată a cărei concentrație de aur a fost de 2000 mg Au(III)/L, prin „spargerea” matricii complexului cianuric de aur. În cazul procesului de recuperare a Au(III) prin adsorbție, coloana de adsorbție a fost încărcată cu straturi de material XAD7-AcLG de înălțimi diferite: 100 mm, 50 mm și 30 mm, înălțimi care corespund la diferite mase de material XAD7-AcLG și anume: 10 g, 5 g și 3 g.

Soluția care conține Au(III) s-a trecut peste stratul de material adsorbant cu ajutorul unei pompe peristaltice (Heidolph PD5206 SP Quick) cu un debit de 8 mL/min.

Pentru a determina concentrația reziduală de Au(III) s-au prelevat secvențe de probe de câte 25 mL soluție, din care a fost determinată concentrația reziduală a Au(III) prin spectroscopie de absorbție atomică.

Schematic procesul este prezentat în Figura 6.10.

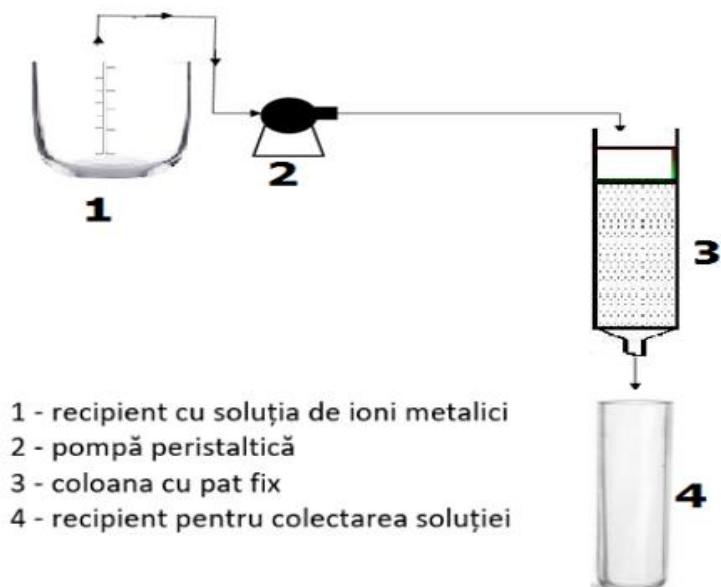


Figura 6.10. Schema procesului de adsorbție în regim dinamic, în coloană cu pat fix

Datele experimentale obținute urmăresc corelarea volumului de efluent trecut peste cantități, respectiv, înălțimi diferite de material adsorbant cu timpul necesar pentru a străpunge coloana. Datele experimentale corespunzătoare curbelor de străpungere obținute au fost modelate cu ajutorul a trei modele matematice empirice și anume, modelele Bohart-Adams, Yoon-Nelson și Thomas [337].

În timpul procesului de adsorbție, la suprafața materialului adsorbant, respectiv la interfața dintre cele două faze, se concentrează un număr mare de ioni metalici, având loc un proces de acumulare a acestora. Ionii metalici sunt adsorbiți pe suprafața materialului adsorbant; procesul de adsorbție realizându-se cu eficiență maximă dacă (i)

6.2 – RECUPERARE Au(III) – REGIM DINAMIC 87

se realizează adecvat transportul ionilor metalici la suprafața stratului imobil, transport care se poate realiza prin difuzie sau dispersie; (ii) se realizează transferul ionilor metalici la nivelul interfaței adsorbantului și în final (iii) are loc difuzia intraparticulă prin deplasarea ionilor din soluție în porii adsorbantului [338].

6.2.1. Curbele de străpungere funcție de volumul de soluție trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix

Performanțele procesului de adsorbție în coloana de adsorbție cu pat fix sunt puse în evidență prin studiul curbelor de străpungere, adică evoluția concentrației reziduale de Au(III) raportată la concentrația inițială a acestuia (C_{rez}/C_0) funcție de volumul de efluent trecut prin coloana de adsorbție, pentru trei cantități distincte de material (3 g, 5 g și 10 g), redate în Figura 6.11 și Tabel 6.8.

Tabel 6.8. Concentrația reziduală de Au(III) raportată la concentrația inițială a acestuia, (C_{rez}/C_0), funcție de volumul de efluent trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix

Nr. proba	Volum [mL]	C_{rez} / C_0			Nr. proba	Volum [mL]	C_{rez} / C_0		
		m=10g	m=5g	m=3g			m=10g	m=5g	m=3g
1	0	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	48	1175	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$3,53 \cdot 10^{-1}$	$9,98 \cdot 10^{-1}$
2	25	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	49	1200	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-1}$	$9,98 \cdot 10^{-1}$
3	50	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	50	1225	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$4,21 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-1}$
4	75	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	51	1250	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-1}$	1,00
5	100	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	52	1275	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-1}$	1,00
6	125	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	53	1300	$4,80 \cdot 10^{-3}$	$5,20 \cdot 10^{-1}$	1,00
7	150	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	54	1325	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-1}$	-
8	175	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	55	1350	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$5,93 \cdot 10^{-1}$	-
9	200	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	56	1375	$5,70 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-1}$	-
10	225	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	57	1400	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$6,70 \cdot 10^{-1}$	-
11	250	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	58	1425	$6,00 \cdot 10^{-3}$	$7,05 \cdot 10^{-1}$	-
12	275	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$9,66 \cdot 10^{-3}$	59	1450	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$7,78 \cdot 10^{-1}$	-
13	300	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	60	1475	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$8,30 \cdot 10^{-1}$	-
14	325	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-2}$	61	1500	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$8,53 \cdot 10^{-1}$	-
15	350	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-2}$	62	1525	$7,20 \cdot 10^{-3}$	$8,81 \cdot 10^{-1}$	-
16	375	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$3,90 \cdot 10^{-2}$	63	1550	$7,20 \cdot 10^{-3}$	$8,90 \cdot 10^{-1}$	-
17	400	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$4,73 \cdot 10^{-2}$	64	1575	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$9,08 \cdot 10^{-1}$	-
18	425	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$5,63 \cdot 10^{-2}$	65	1600	$7,80 \cdot 10^{-3}$	$9,26 \cdot 10^{-1}$	-
19	450	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$6,90 \cdot 10^{-2}$	66	1625	$8,50 \cdot 10^{-3}$	$9,83 \cdot 10^{-1}$	-
20	475	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$7,15 \cdot 10^{-2}$	67	1650	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$9,99 \cdot 10^{-1}$	-
21	500	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-1}$	68	1675	$1,28 \cdot 10^{-2}$	9,99	-
22	525	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$	69	1700	$1,62 \cdot 10^{-2}$	1,00	-
23	550	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-1}$	70	1725	$1,82 \cdot 10^{-2}$	1,00	-
24	575	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-1}$	71	1750	$2,08 \cdot 10^{-2}$	1,00	-
25	600	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,09 \cdot 10^{-1}$	72	1775	$2,33 \cdot 10^{-2}$	1,00	-
26	625	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-1}$	73	1800	$2,52 \cdot 10^{-2}$	-	-
27	650	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-1}$	74	1825	$2,70 \cdot 10^{-2}$	-	-
28	675	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-1}$	75	1850	$3,07 \cdot 10^{-2}$	-	-
29	700	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-1}$	76	1875	$3,52 \cdot 10^{-2}$	-	-
30	725	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,76 \cdot 10^{-1}$	77	1900	$3,68 \cdot 10^{-2}$	-	-
31	750	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,89 \cdot 10^{-1}$	78	1925	$3,63 \cdot 10^{-2}$	-	-
32	775	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$3,02 \cdot 10^{-1}$	79	1950	$4,13 \cdot 10^{-2}$	-	-
33	800	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-1}$	80	1975	$4,37 \cdot 10^{-2}$	-	-
34	825	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$3,65 \cdot 10^{-1}$	81	2000	$4,62 \cdot 10^{-2}$	-	-
35	850	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-1}$	82	2025	$5,22 \cdot 10^{-2}$	-	-
36	875	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$3,97 \cdot 10^{-1}$	83	2050	$5,38 \cdot 10^{-2}$	-	-
37	900	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$4,05 \cdot 10^{-1}$	84	2075	$5,73 \cdot 10^{-2}$	-	-
38	925	0,00	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$4,15 \cdot 10^{-1}$	85	2100	$5,97 \cdot 10^{-2}$	-	-

88 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Continuare Tabel 6.8

Nr. proba	Volum [mL]	C _{rez} / C ₀			Nr. proba	Volum m [mL]	C _{rez} / C ₀		
		m=10g	m=5g	m=3g			m=10g	m=5g	m=3g
39	950	0,00	$3,83 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-1}$	86	2125	$6,18 \cdot 10^{-2}$	-	-
40	975	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$4,45 \cdot 10^{-1}$	87	2150	$6,48 \cdot 10^{-2}$	-	-
41	1000	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-2}$	$5,78 \cdot 10^{-1}$	88	2175	$6,58 \cdot 10^{-2}$	-	-
42	1025	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$6,43 \cdot 10^{-1}$	89	2200	$6,77 \cdot 10^{-2}$	-	-
43	1050	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-1}$	$6,76 \cdot 10^{-1}$	90	2225	$7,12 \cdot 10^{-2}$	-	-
44	1075	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-1}$	$7,02 \cdot 10^{-1}$	91	2250	$7,18 \cdot 10^{-2}$	-	-
45	1100	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$	$7,34 \cdot 10^{-1}$	92	2275	$9,67 \cdot 10^{-2}$	-	-
46	1125	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-1}$	$8,65 \cdot 10^{-1}$	93	2300	$1,04 \cdot 10^{-1}$	-	-
47	1150	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$3,53 \cdot 10^{-1}$	$9,98 \cdot 10^{-1}$	94	2325	$1,30 \cdot 10^{-1}$	-	-
95	2350	$1,72 \cdot 10^{-1}$	-	-	109	2700	$7,39 \cdot 10^{-1}$	-	-
96	2375	$2,11 \cdot 10^{-1}$	-	-	110	2725	$7,98 \cdot 10^{-1}$	-	-
97	2400	$2,59 \cdot 10^{-1}$	-	-	111	2750	$8,10 \cdot 10^{-1}$	-	-
98	2425	$2,85 \cdot 10^{-1}$	-	-	112	2775	$8,71 \cdot 10^{-1}$	-	-
99	2450	$3,17 \cdot 10^{-1}$	-	-	113	2800	$9,10 \cdot 10^{-1}$	-	-
100	2475	$3,34 \cdot 10^{-1}$	-	-	114	2825	$9,93 \cdot 10^{-1}$	-	-
101	2500	$3,74 \cdot 10^{-1}$	-	-	115	2850	$9,96 \cdot 10^{-1}$	-	-
102	2525	$4,04 \cdot 10^{-1}$	-	-	116	2875	1,00	-	-
103	2550	$4,22 \cdot 10^{-1}$	-	-	117	2900	1,00	-	-
104	2575	$4,69 \cdot 10^{-1}$	-	-	118	2925	1,00	-	-
105	2600	$5,03 \cdot 10^{-1}$	-	-	119	2950	1,00	-	-
106	2625	$5,47 \cdot 10^{-1}$	-	-	120	2975	1,00	-	-
107	2650	$6,59 \cdot 10^{-1}$	-	-	121	3000	1,00	-	-
108	2675	$6,94 \cdot 10^{-1}$	-	-					

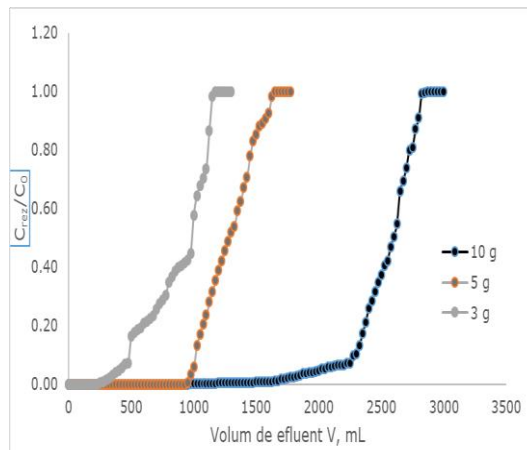


Figura 6.11. Reprezentarea grafică a curbelor de străpungere pentru adsorbția Au(III) pe XAD7-AcLG funcție de volumul de efluent [337]

Pentru o mai bună înțelegere a procesului de adsorbție în regim dinamic, în Figura 6.12 este exemplificat cazul coloanei de adsorbție în care sunt 10 g de material adsorbant funcționalizat XAD7-AcLG peste care este trecut un volum de 3000 mL efluent.

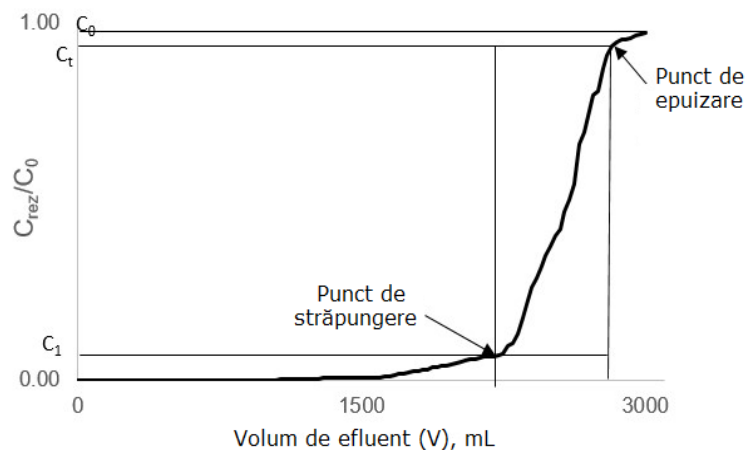


Figura 6.12. Reprezentarea grafică a curbei de străpungere funcție de volumul de efluent, în cazul utilizării a 10 g de material XAD7-AcLG [337]

Din datele prezentate în Figura 6.12 se observă faptul că variația concentrației adsorbatului urmează o curbă în formă de S cu capete asimptotice care se apropie la capete de valoarea zero și de concentrația inițială (dată de concentrația în ioni metalici a soluției uzate cu care se alimentează coloana de adsorbție).

Sunt disponibile diverse modele pentru proiectarea coloanei de adsorbție cu pat fix, însă cel mai utilizat este modelul zonei de transfer de masă, MTZ [339]. În Figura 6.12 se observă faptul că zona de transfer de masă este suprafața activă a patului de material adsorbant unde are loc adsorbția Au(III). Soluția cu Au(III) trece peste un pat de material adsorbant inițial. În partea de sus a coloanei, materialul adsorbant rapid adsorbă Au(III) din soluție, imediat ce intră în contact cu acesta, aceasta fiind denumită zonă de adsorbție primară (PSZ). Zona PSZ este delimitată între concentrația reziduală a Au(III) la momentul 1 (unu), C_1 și concentrația reziduală a Au(III) la momentul t, C_t . Astfel, prima parte a lichidului care se colectează după trecerea prin coloana cu pat fix este fără Au(III), fiind zona în care concentrația reziduală de Au(III) tinde spre zero. Pe măsură ce secvența de volum de soluție cu Au(III) trecută peste patul fix de material adsorbant crește, începe să se definească o zonă de adsorbție în care apare transferul de masă (MTZ), reprezentată în Figura 6.13.

MTZ nu se formează instantaneu, fiind necesar un anumit timp de formare. În această zonă conținutul de Au(III) în faza fluidă variază de la concentrația inițială spre zero, saturația materialului adsorbant fiind totală. Această zonă corespunde materialului curat (inițial). Această zonă de adsorbție se deplasează de-a lungul coloanei de adsorbție în funcție de timpul de contact.

90 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

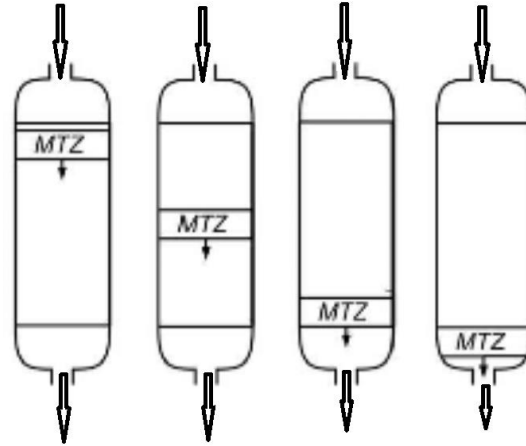


Figura 6.13. Progresul zonei de transfer de masă (MTZ) printr-o coloană de adsorbție cu pat fix [339]

Înălțimea și viteza cu care se deplasează MTZ sunt doi factori importanți pentru proiectarea coloanelor de adsorbție cu pat fix [339]. Concentrația reziduală la un moment dat C_{rez} , este zero și prin urmare raportul dintre C_{rez}/C_0 este zero. Când materialul adsorbant este parcurs de soluția de ioni metalici, ajungând la partea inferioară a stratului de material, ionii de metal nu mai pot fi adsorbiți total din cauza saturației materialului. Acest moment este cunoscut sub numele de punct de străpungere („breakpoint”). Suprafața obținută corespunde curbei de străpungere. Cu timpul, coloana este complet saturată sau epuizată și nu mai are loc adsorbția Au(III) din soluție. În acest caz, raportul C_{rez}/C_0 este 1 (unu) [340 - 342].

6.2.2. Modele matematice empirice care descriu procesul de adsorbție în regim dinamic

Pentru proiectarea riguroasă a unui proces dinamic de adsorbție este necesară o predicție fiabilă a corelației dintre concentrație și timp sau a curbei de străpungere a efluenților. Astfel, datele experimentale au fost modelate utilizând modelele matematice empirice Bohart-Adams, Yoon-Nelson și Thomas, modele care îndeplinesc acest scop.

Modelul Bohart-Adams este utilizat pentru a descrie prima parte a curbei de străpungere a coloanei. În Figura 6.14 s-a reprezentat grafic dependența $\ln(C_1/C_0) = f(\text{timp})$ pentru studiul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG. Acest model furnizează informații privind caracterizarea materialului utilizat, ceea ce generează informații referitoare la concentrația maximă de Au(III) la care coloana poate fi străpunsă.

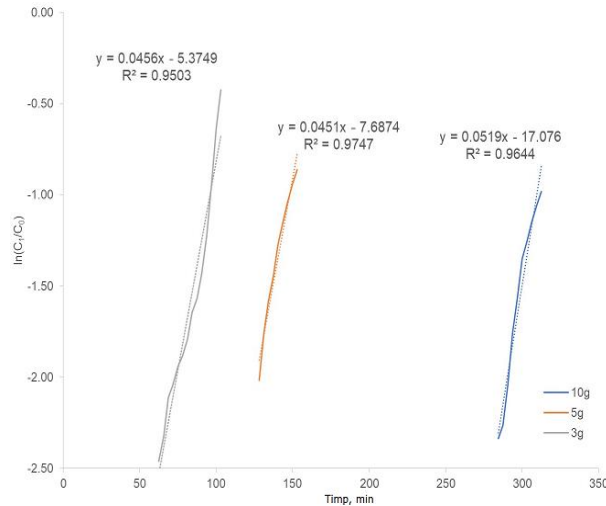


Figura 6.14. Modelul Bohart-Adams pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [337]

Din reprezentarea grafică (și Tabelul 6.9) se constată faptul că odată cu creșterea înălțimii stratului de material adsorbant, respectiv a creșterii cantității de material adsorbant, are loc o scădere a valorii lui N_0 (concentrația de saturație), ceea ce indică faptul că din punct de vedere cinetic procesul este dominat de transferul de masă în prima parte a procesului de străpungere. De altfel și valorile coeficienților de regresie R^2 sunt relativ mici, modelul nefiind cel mai potrivit pentru a descrie mecanismul procesului de adsorbție în regim dinamic a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [343].

Modelul Yoon-Nelson este utilizat pentru a descrie curba de străpungere a coloanei, fiind un model utilizat în special pentru sistemul monocomponent. În Figura 6.15 s-a reprezentat grafic dependența $\ln[C_t/(C_0 - C_t)] = f(\text{timp})$ pentru studiul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG, ceea ce generează calculul parametrilor τ (timpul până la care coloana este strapunsă) și k_{YN} (constanta de viteză Yoon-Nelson).

Acest model oferă informații privind caracterizarea coloanei de adsorbție, mai ales prin parametrul τ .

Se constată faptul că odată cu creșterea înălțimii stratului de material adsorbant (Tabelul 6.9), crește timpul necesar procesului până la străpungere însă crește și constanta k_{YN} . Coeficientul de determinare R^2 este mai apropiat de valoarea 1, dar nu putem spune că modelul ales descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [344].

92 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

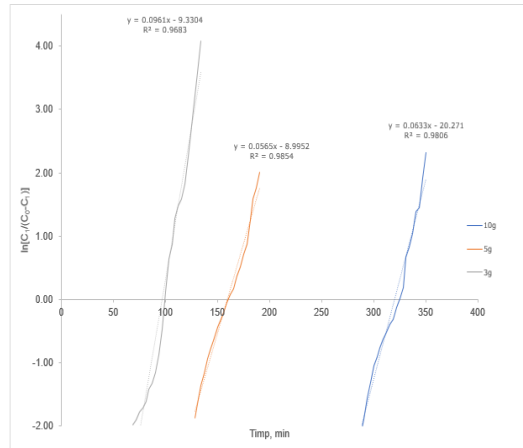


Figura 6.15. Modelul Yoon-Nelson pentru studiul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [337]

Modelul Thomas este modelul cel mai frecvent utilizat pentru procesul de adsorbție multicomponent. Se utilizează pentru a stabili capacitatea de adsorbție la echilibru a materialului adsorbant.

În Figura 6.16 s-a reprezentat dependența $\ln[(C_0/C_t - 1)] = f(t)$ și s-a determinat constanta de viteză Thomas, k_{Th} și capacitatea de adsorbție la echilibru conform modelului Thomas, q_{Th} , pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG.

Acest model oferă informații privind caracterizarea materialului adsorbant, mai ales prin parametrul q_{Th} .

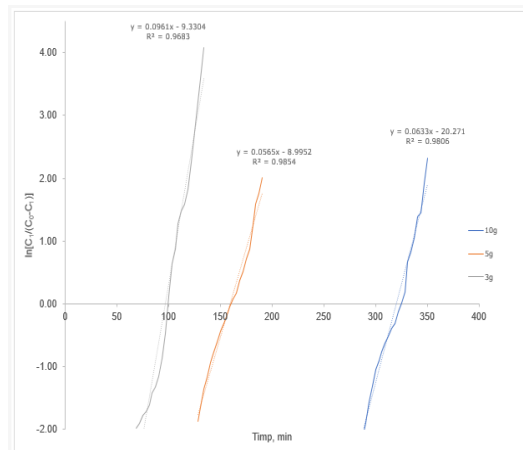


Figura 6.16. Modelul Thomas pentru studiul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [337]

6.2 – RECUPERARE Au(III) – REGIM DINAMIC 93

Din rezultatele obținute (Tabelul 6.9) se poate constata faptul că odată cu creșterea înălțimii stratului de material în coloana de adsorbție, constanta K_{Th} scade. Motivul asociat acestei scăderi este reprezentat de forța motrice necesară procesului de adsorbție, dată de diferența dintre concentrația metalului adsorbit pe material și concentrația Au(III) din soluție [345, 346]. De asemenea, se observă faptul că scade și coeficientul de determinare, R^2 , însă valorile sunt apropiate de 1, fiind însă **modelul care descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție a Au(III) în regim dinamic pe materialul XAD7-AcLG** [347]. Capacitatea de adsorbție are aproximativ aceeași valoare, pentru toate cazurile studiate (~ 13 mg Au(III)/g).

Parametrii modelelor pentru procesul de adsorbție în regim dinamic sunt prezentați centralizat în Tabel 6.9.

Tabel 6.9. Parametrii procesului de adsorbție a Au(III) în regim dinamic în coloană de adsorbție cu pat fix

Masa de material, m_{material} [g]	Modelul			Concentrația de saturație, N_0 , [mg/L]	Timpul teoretic, τ , [min]	Capacitatea de adsorbție teoretică, q_{Th} , [mg/g]
	K_{B-A} [L/mg·min]	K_{Y-N} [1/min]	K_{Th} [L/mg·min]			
10	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	1099,6	320,23	13,37
5	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	1141,9	159,20	13,37
3	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	1146,2	97,09	13,52
Coeficientul de determinare, R^2				Timpul experimental, [min]	Capacitatea de adsorbție experimentală, [mg/g]	
10	0,9644	0,9806	0,9836		281,25	12,53
5	0,9747	0,9854	0,9869	118,75	11,35	
3	0,9803	0,9883	0,99 47	87,50	11,07	

Se observă faptul că toate cele trei modele aplicate au descris satisfăcător adsorbția Au(III) pe materialul XAD7-AcLG în coloana de adsorbție cu pat fix, funcție de variația cantității de material adsorbant, respectiv, de variația înălțimii stratului acestuia. Pentru toate modelele matematice utilizate, coeficientul de determinare R^2 are valori apropiate de valoarea 1, ceea ce demonstrează validitatea datelor obținute în urma modelării matematice. Totuși, în cazul modelului Thomas capacitatea de adsorbție stabilită din model este aproximativ aceeași cu valoarea capacității de adsorbție stabilită experimental. Prin urmare, se deduce faptul că acest model descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție a Au(III) în regim dinamic pe coloana de adsorbție cu pat fix [347].

Concluzii. S-au efectuat studii de recuperare a Au(III) în regim dinamic, în coloana de adsorbție cu pat fix.

Datele experimentale obținute urmăresc corelarea volumului de efluent trecut peste cantități, respectiv, înălțimi diferite de material adsorbant cu timpul necesar pentru a străpunge coloana de adsorbție.

94 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

S-au constatat următoarele:

- odată cu scăderea cantității de material adsorbant, respectiv a înălțimii stratului acestuia, volumul de efluent trecut peste material, respectiv timpul necesar până în momentul străpungerii scade;
- concentrația adsorbatului urmează o curbă în formă de „S” cu capete asimptotice care se apropie la capete de valoarea zero și de concentrația inițială;
- zona de transfer de masă (MTZ) este suprafața activă a patului de material adsorbant unde are loc adsorbția Au(III). Soluția cu Au(III) trece peste un pat de material adsorbant inițial. În partea de sus a coloanei de adsorbție, materialul adsorbant rapid ionii de metal din soluție, imediat ce intră în contact cu acesta, aceasta fiind denumită zonă de adsorbție primară (PSZ); zona PSZ este delimitată între concentrația reziduală a Au(III) la momentul 1 (unu), C_1 și concentrația reziduală a Au(III) la momentul t , C_t . Astfel, prima parte a lichidului care se colectează după trecerea prin coloana cu pat fix este fără Au(III) (este zona în care concentrația reziduală a Au(III) tinde spre zero). Pe măsură ce secvența de volum de soluție cu Au(III) trecută peste patul fix de material adsorbant crește, începe să se definească o zonă de adsorbție în care apare transferul de masă (MTZ).

Pentru o proiectare judicioasă a procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG în regim dinamic în coloană cu pat fix, datele experimentale corespunzătoare curbelor de străpungere obținute au fost modelate cu ajutorul a trei modele matematice și anume modelul Bohart-Adams, Yoon-Nelson și Thomas, stabilindu-se faptul că modelul Thomas este cel care descrie cel mai bine procesul de recuperare a Au(III) prin adsorbție în regim dinamic, în coloana de adsorbție cu pat fix.

6.3. Studii privind capacitatea de regenerare a materialului XAD7-AcLG. Stabilirea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție

Pentru un material adsorbant este foarte important numărul de cicluri de adsorbție-desorbție la care acesta poate fi supus. Rentabilitatea, fezabilitatea și sustenabilitatea unui proces de adsorbție sunt în esență influențate de posibilitățile de regenerare ale materialului adsorbant. Studiile de desorbție dovedesc aplicabilitatea practică a procesului de adsorbție în ceea ce privește re folosirea stratului fix de material adsorbant în coloană, după epuizare [348, 349].

În studiul privind procesul de desorbție a Au(III) de pe materialul XAD7-AcLG s-a utilizat ca agent de desorbție HNO_3 5% în 5 cicluri de adsorbție-desorbție. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabel 6.10 și Figura 6.11.

6.3 – REGENERAREA MATERIALULUI XAD7-AcLG 95

Tabel 6.10. Cicluri de adsorbție-desorbție în procesul de recuperare al Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

CICLUL I				CICLUL II			
Adsorbție		Desorbție		Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]
0	60,00	0	0,00	0	60,00	0	0,00
25	0,73	25	49,97	25	0,73	25	47,12
50	0,19	50	33,78	50	0,19	50	43,22
75	0,09	75	31,29	75	0,09	75	39,31
100	0,07	100	30,05	100	0,07	100	35,42
125	0,07	125	26,19	125	0,07	125	31,65
150	0,07	150	24,70	150	0,07	150	27,63
175	0,04	175	23,56	175	0,04	175	23,58
200	0,04	200	21,13	200	0,04	200	19,81
225	0,04	225	20,40	225	0,04	225	16,21
250	0,04	250	19,50	250	0,04	250	15,21
275	0,02			275	0,02		
300	0,02			300	0,02		
325	0,02			325	0,02		
350	0,02			350	0,02		
375	0,01			375	0,01		
400	0,01			400	0,01		
425	0,01			425	0,01		
450	0,00			450	0,00		
475	0,00			475	0,00		
500	0,00			500	0,00		
525	0,00			525	0,00		
550	0,00			550	0,00		
575	0,00			575	0,00		
600	0,00			600	0,00		
625	0,00			625	0,00		
650	0,00			650	0,00		
675	0,00			675	0,00		

96 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Continuare Tabel 6.10

CICLUL I				CICLUL II			
Adsorbție		Desorbție		Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]
700	0,00			700	0,00		
725	0,00			725	0,00		
750	0,00			750	0,00		
775	0,00			775	0,00		
800	0,00			800	0,00		
825	0,00			825	0,00		
850	0,00			850	0,00		
875	0,00			875	0,00		
900	0,00			900	0,00		
925	0,00			925	0,00		
950	0,00			950	0,00		
975	0,01			975	0,01		
1000	0,01			1000	0,01		
1025	0,02			1025	0,02		
1050	0,04			1050	0,04		
1075	0,08			1075	0,08		
1100	0,09			1100	0,09		
1125	0,11			1125	0,11		
1150	0,14			1150	0,14		
1175	0,18			1175	0,18		
1200	0,21			1200	0,21		
1225	0,22			1225	0,22		
1250	0,25			1250	0,25		
1275	0,25			1275	0,25		
1300	0,29			1300	0,29		
1325	0,33			1325	0,33		
1350	0,33			1350	0,33		
1375	0,34			1375	0,34		
1400	0,35			1400	0,35		

6.3 – REGENERAREA MATERIALULUI XAD7-AcLG 97

Continuare Tabel 6.10

CICLUL I				CICLUL II			
Adsorbție		Desorbție		Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]
1425	0,36			1425	0,36		
1450	0,39			1450	0,39		
1475	0,39			1475	0,39		
1500	0,41			1500	0,41		
1525	0,43			1525	0,43		
1550	0,43			1550	0,43		
1575	0,45			1575	0,45		
1600	0,47			1600	0,47		
1625	0,51			1625	0,51		
1650	0,63			1650	0,63		
1675	0,77			1675	0,77		
1700	0,97			1700	0,97		
1725	1,09			1725	1,09		
1750	1,25			1750	1,25		
1775	1,40			1775	1,40		
1800	1,51			1800	1,51		
1825	1,62			1825	1,62		
1850	1,84			1850	1,84		
1875	2,11			1875	2,11		
1900	2,21			1900	2,21		
1925	2,30			1925	2,30		
1950	2,48			1950	2,48		
1975	2,62			1975	2,62		
2000	2,77			2000	2,77		
2025	3,13			2025	3,13		
2050	3,23			2050	3,23		
2075	3,44			2075	3,44		
2100	3,58			2100	3,58		
2125	3,71			2125	3,71		
2150	3,89			2150	3,89		

98 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Continuare Tabel 6.10

CICLUL I				CICLUL II			
Adsorbție		Desorbție		Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]
2175	3,95			2175	3,95		
2200	4,00			2200	4,00		
2225	4,27			2225	4,27		
2250	4,31			2250	4,31		
2275	5,80			2275	5,80		
2300	6,25			2300	6,25		
2325	7,84			2325	7,84		
2350	10,35			2350	10,35		
2375	12,65			2375	12,65		
2400	15,54			2400	15,54		
2425	17,15			2425	17,15		
2450	19,05			2450	19,05		
2475	20,87			2475	20,87		
2500	22,46			2500	22,46		
2525	24,26			2525	24,26		
2550	25,32			2550	25,32		
2575	28,14			2575	28,14		
2600	30,23			2600	30,23		
2625	32,82			2625	32,82		
2650	39,57			2650	39,57		
2675	41,64			2675	41,64		
2700	44,35			2700	54,60		
2725	47,92			2725	59,80		
2750	48,60						
2775	52,30						
2800	54,60						
2825	59,60						
2850	59,80						

6.3 – REGENERAREA MATERIALULUI XAD7-AcLG 99

Continuare Tabel 6.10

CICLUL III				CICLUL IV			
Adsorbție		Desorbție		Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]
0	60,00	0	0,00	0	60,00	0	0,00
25	20,07	25	33,35	25	33,44	25	25,73
50	15,63	50	27,54	50	29,04	50	18,05
75	14,00	75	26,63	75	23,14	75	16,38
100	13,79	100	26,05	100	22,75	100	14,77
125	13,71	125	25,19	125	21,34	125	13,13
150	13,60	150	23,40	150	20,04	150	11,35
175	13,45	175	22,10	175	20,51	175	11,03
200	13,51	200	18,60	200	20,59		
225	13,45	225	14,50	225	20,60		
250	13,17	250	13,20	250	20,64		
275	12,31			275	21,72		
300	14,85			300	21,84		
325	15,55			325	22,06		
350	16,03			350	22,83		
375	15,15			375	23,76		
400	17,22			400	24,62		
425	21,11			425	25,10		
450	25,07			450	25,26		
475	28,56			475	26,38		
500	29,11			500	26,79		
525	28,79			525	27,13		
550	30,42			550	27,32		
575	30,47			575	28,76		
600	32,07			600	29,77		
625	32,14			625	30,41		
650	32,65			650	31,05		
675	32,92			675	31,67		
700	32,95			700	32,29		
725	34,86			725	33,19		

100 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Continuare Tabel 6.10

CICLUL III				CICLUL IV			
Adsorbție		Desorbție		Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]
750	35,00			750	33,80		
775	35,38			775	34,53		
800	35,46			800	34,88		
825	36,44			825	35,55		
850	37,01			850	36,28		
875	37,04			875	36,95		
900	38,30			900	37,72		
925	38,74			925	38,42		
950	39,41			950	38,48		
975	39,61			975	38,72		
1000	40,70			1000	39,35		
1025	40,77			1025	39,62		
1050	41,09			1050	39,88		
1075	41,34			1075	40,58		
1100	41,81			1100	40,76		
1125	41,75			1125	50,17		
1150	42,21			1150	53,29		
1175	43,13			1175	53,65		
1200	43,35			1200	53,83		
1225	44,16			1225	53,85		
1250	44,35			1250	54,93		
1275	45,64			1275	55,16		
1300	47,11			1300	58,28		
1325	49,11			1325	59,33		
1350	49,73			1350	60,00		
1375	50,72			1375	60,00		
1400	50,54						
1425	51,27						
1450	51,61						

6.3 – REGENERAREA MATERIALULUI XAD7-AcLG 101

Continuare Tabel 6.10

CICLUL III				CICLUL IV			
Adsorbție		Desorbție		Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]
1475	52,19						
1500	53,16						
1525	43,24						
1550	49,08						
1575	51,62						
1600	51,64						
1625	53,26						
1650	53,53						
1675	53,92						
1700	54,12						
1725	54,69						
1750	56,93						
1775	57,15						
1800	57,33						
1825	60,00						
1850	60,00						

CICLUL V			
Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]
0	60,00	0	0,00
25	38,41	25	19,45
50	35,26	50	15,83
75	34,02	75	12,27
100	33,13	100	8,64
125	38,54	125	5,18
150	42,39		
175	44,44		
200	45,31		

102 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

Continuare Tabel 6.10

CICLUL V			
Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Au(III), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația de Au(III) desorbit, [mg/L]
225	46,57		
250	47,33		
275	48,48		
300	49,19		
325	50,82		
350	51,48		
375	52,63		
400	53,72		
425	54,28		
450	55,79		
475	56,19		
500	56,67		

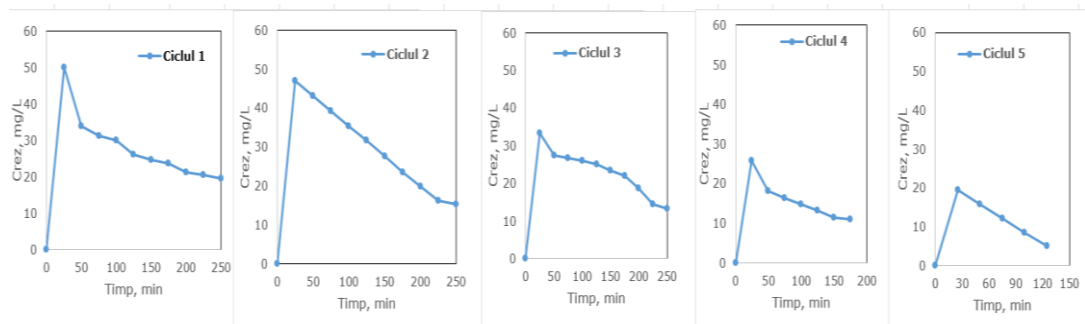


Figura 6.17. Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialul XAD7-AcLG utilizat pentru recuperarea Au(III) [337]

În Figura 6.18 se prezintă gradul de desorbție a Au(III) de pe materialul XAD7-AcLG funcție de numărul de cicluri de adsorbție-desorbție.

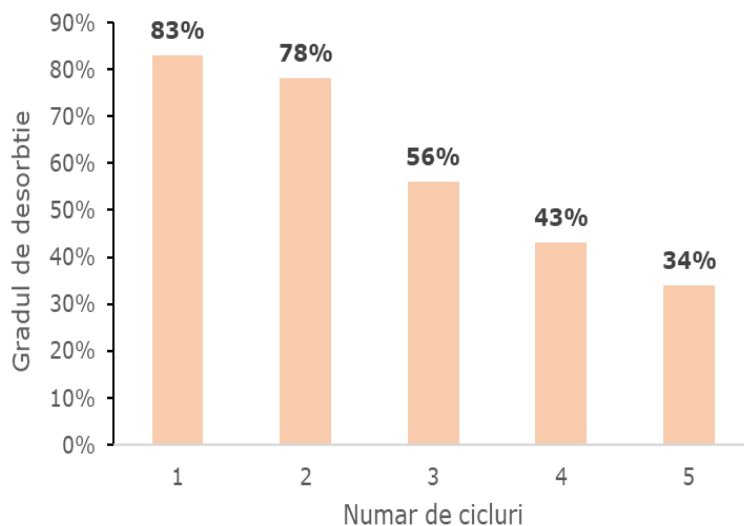


Figura 6.18. Gradul de desorbție a Au(III) de pe materialul XAD7-AcLG [337]

Rezultatele obținute indică faptul că odată cu creșterea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție există pierderi ulterioare în masa adsorbantă, astfel încât gradul de desorbție variază între 83% și 34% de la ciclul 1 la ciclul 5.

Concluzii. Pentru a stabili gradul de reutilizare al materialului XAD7-AcLG utilizat pentru recuperarea Au(III) s-au efectuat studii de adsorbție-desorbție și s-a stabilit numărul de cicluri de adsorbție-desorbție.

Astfel, materialul XAD7-AcLG se pretează la 5 cicluri de adsorbție-desorbție. Gradul de desorbție al materialului XAD7-AcLG care reține ionii de Au(III) variază între 83% și 34%.

6.4. Recuperarea Au(III) sub formă metalică prin calcinarea materialului XAD7-AcLG epuizat

Materialul XAD7-AcLG epuizat în urma recuperării Au(III) prin adsorbție poate fi calcinat pentru a îndepărta partea organică și a obține aur metalic. Calcinarea s-a realizat în aer, la o temperatură de 600°C, timp de 240 min, cu o rată de încălzire a cuptorului de 5°C/min [297, 350].

Pentru a pune în evidență obținerea aurului metalic, proba obținută după calcinare a fost caracterizată prin microscopie electronică de baleiaj SEM, imagini prezentate în Figura 6.19 și prin spectroscopie de raze X prin dispersie de energie EDX, analiză prezentată în Figura 6.20.

104 APLICAȚII ALE MATERIALULUI XAD7-AcLG PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Au(III) DIN SOLUȚII UZATE

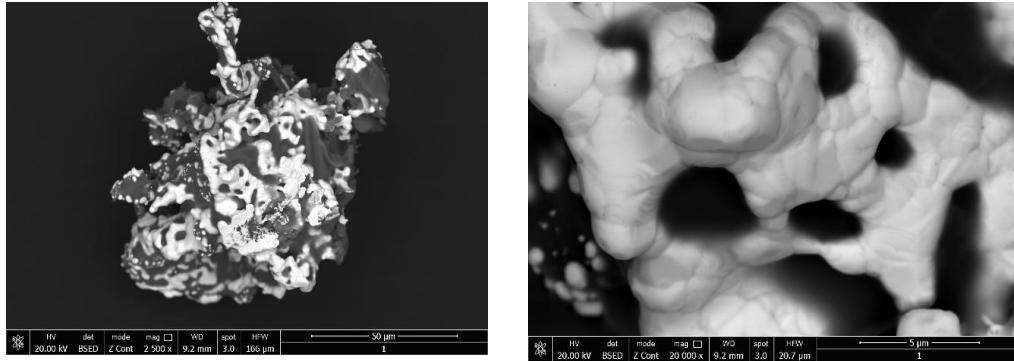


Figura 6.19. Imagini SEM obținute în urma calcinării materialului XAD7-AcLG epuizat, în vederea recuperării aurului metalic [297]

Imaginile obținute prin microscopie electronică de baleiaj SEM oferă informații despre morfologia particulelor și distribuția particulelor de aur în reziduul de la calcinare. Se observă o relativă uniformitate a distribuției aurului.

Proba a fost analizată prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX, prezentată în Figura 6.20, compoziția chimică fiind prezentată în Tabel 6.11.

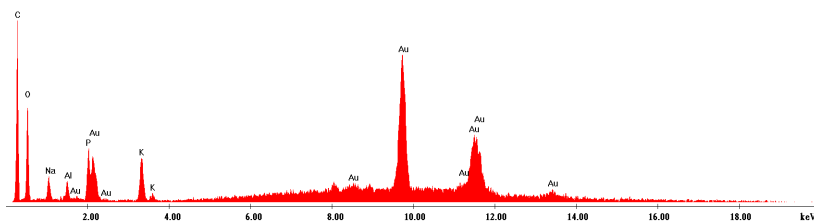


Figura 6.20. EDX obținut în urma calcinării materialului XAD7-AcLG epuizat, în vederea recuperării aurului metalic [297]

Tabel 6.11. Compoziția chimică a rezidului rezultat la calcinarea materialului XAD7-AcLG epuizat

Element	C	O	Na	Si	P	K	Au	Total
Wt, [%]	23,18	39,20	8,59	1,10	9,02	9,19	9,72	100,00

Pe baza spectroscopiei de raze X cu dispersie de energie, EDX, s-a pus în evidență prezența atomilor de Au în cenușa rezultată după descompunerea materialului epuizat. Elementele prezente în compoziție alături de aur sunt elemente specifice cenușii. Din datele prezentate se poate concluziona faptul că aurul poate fi recuperat din materialul epuizat.

Un proces de recuperare a Au(III) metalic, provenit din soluțiile uzate, prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG, urmat de calcinarea acestuia după epuizare, este prezentat schematic în Figura 6.21. Aurul metalic obținut poate fi reintrodus ulterior în procese tehnologice specifice.

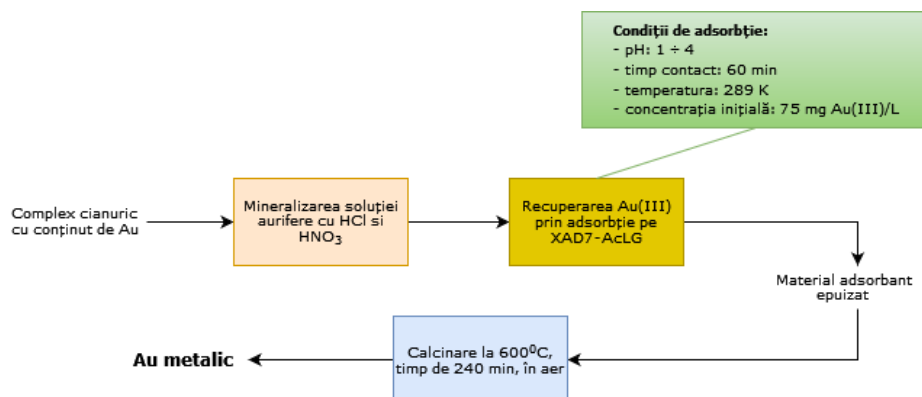


Figura 6.21. Proces de recuperare a aurului metallic din soluțiile uzate [297]

7. APLICAȚII ALE MATERIALULUI $MgSiO_3$ -LCys PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Pd(II) DIN SOLUȚII UZATE

7.1. Recuperarea Pd(II) din soluții uzate prin adsorbție în regim static

7.1.1. Parametrii studiați în procesul de adsorbție în regim static

a) Raportul solid : lichid

În procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție pe materialul $MgSiO_3$ -LCys s-a stabilit care este raportul optim solid : lichid (S : L) recomandat a se utiliza în studiile ulterioare, astfel încât eficiența procesului de adsorbție să fie maximă.

Modul de lucru

S-au cântărit cantități diferite de material (0,05; 0,10; 0,20 și 0,30) g; acestea au fost puse în contact timp de 60 min cu câte 25 mL soluție care conține 5 mg Pd(II)/L. Procesul de adsorbție s-a efectuat într-o baie termostată la o temperatură de 298 K și cu o frecvență de 200 rot/min. După finalizarea timpului de contact probele au fost filtrate, iar în filtrat s-a determinat concentrația reziduală de Pd(II) prin spectroscopie de absorbție atomică, utilizând spectrofotometrul de absorbție atomică Varian SpectrAA 280FS.

106 APLICAȚII ALE MATERIALULUI $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Pd(II) DIN SOLUȚII UZATE

Datele experimentale sunt prezentate în Tabel 7.1 și Figura 7.1.

Tabel 7.1. Dependența eficienței procesului de adsorbție a Pd(II) de raportul S : L

Raport S:L, [g:mL]	0,05:25	0,1:25	0,2:25	0,3:25	0,4:25
Eficiența procesului de adsorbție, [%]	19,6	64,4	64,4	64,4	64,4

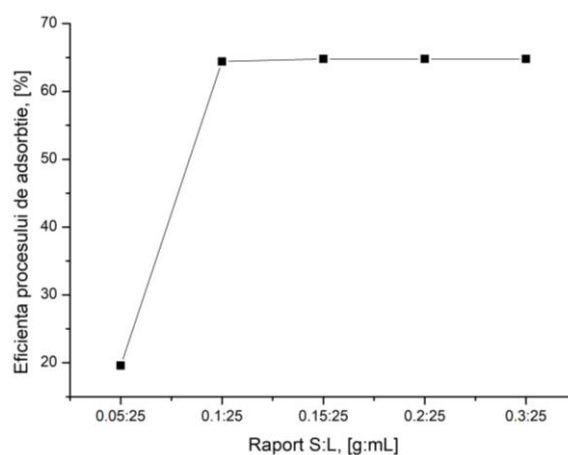


Figura 7.1. Dependența eficienței procesului de adsorbție a Pd(II) de raportul S : L

Din datele experimentale se observă faptul că odată cu creșterea raportului S:L crește eficiența procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ până la raportul S : L = 0,1 g : 25 mL, după care eficiența procesului rămâne constantă, indiferent de raportul S : L.

Astfel, eficiența maximă de adsorbție a Pd(II) la raportul S : L = 0,1 g : 25 mL este de ~64%. Acest raport S : L = 0,1 g : 25 mL este cel cu care s-au efectuat studiile ulterioare.

b) pH-ul

S-au efectuat studii în ceea ce privește influența pH-ului soluției de Pd(II) asupra procesului de adsorbție, respectiv asupra capacității de adsorbție a materialului $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$.

Modul de lucru

În cadrul studiilor efectuate s-au cântărit probe de 0,1 g din materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$, peste care s-au adăugat 25 mL soluție reziduală (ce conține specii de PdCl_3^- și/sau PdCl_4^{2-}) cu un conținut de 5 mg Pd(II) /L. Pentru studiul efectului pH-ului soluțiilor Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$, pH-ul a fost variat în intervalul 1 ÷ 10 cu soluții de HNO_3/HCl .

7.1 – RECUPERARE Pd(II) – REGIM STATIC 107

Timpul de contact a fost de 60 min și temperatura a fost de 298 K. Probele s-au filtrat și s-a determinat concentrația reziduală de Pd(II) prin spectroscopie de absorbție atomică.

Datele experimentale referitoare la studiul efectului pH-ului soluțiilor de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys sunt prezentate în Tabel 7.2 și Figura 7.2.

Tabel 7.2. Efectul pH-ului soluțiilor de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys

pH-ul	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
Capacitatea de adsorbție, q , [mg/g]	0,98	0,99	0,97	0,78	0,68	0,41	0,14	0,05	0,02	0,02

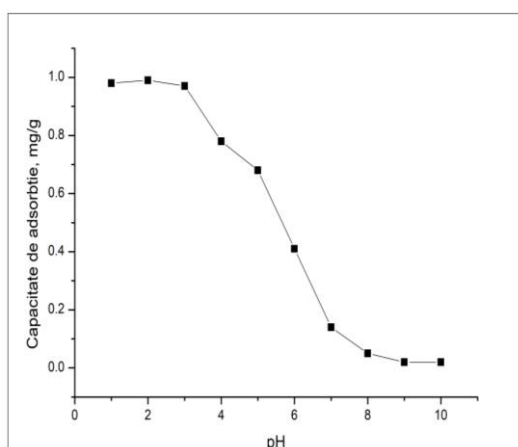


Figura 7.2. Efectul pH-ului soluțiilor de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys

Din datele experimentale s-a constatat faptul că în intervalul de pH = 1 ÷ 3, capacitatea de adsorbție a MgSiO₃-LCys este maximă pentru reținerea Pd(II). De la valori ale pH > 3 capacitatea de adsorbție scade ca urmare a faptului că numărul speciilor adsorbabile este mult mai scăzut.

Rezultatele obținute indică faptul că **adsorbția Pd(II) decurge cu o capacitate de adsorbție bună în intervalul de pH = 1 ÷ 3.**

Din distribuția speciilor paladiului funcție de pH prezentată în Figura 7.3 se constată faptul că singura stare de oxidare a paladiului aflat în soluțiile apoase este Pd(II) [351].

108 APLICAȚII ALE MATERIALULUI MgSiO₃-LCys PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Pd(II) DIN SOLUȚII UZATE

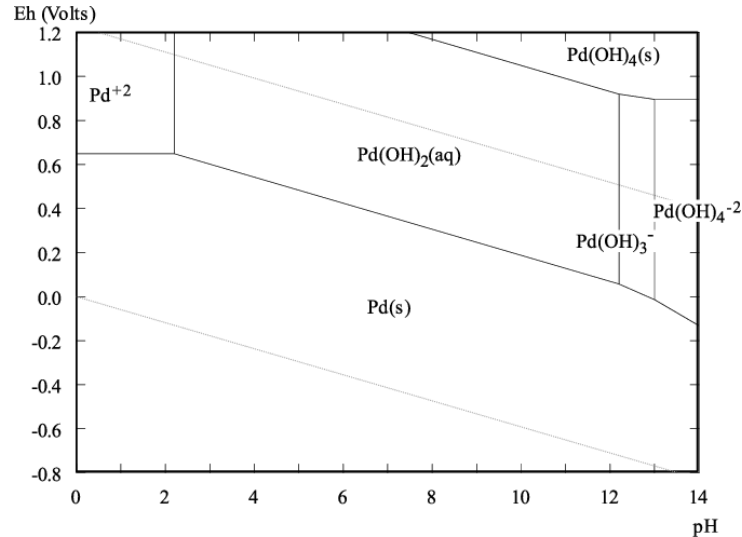


Figura 7.3. Distribuția speciilor Pd(II) funcție de pH [351]

c) Timpul de contact și temperatura

Timpul de contact și temperatura afectează procesul de adsorbție și influențează capacitatea de adsorbție a materialului adsorbant MgSiO₃-LCys.

Modul de lucru

S-au cântărit probe de 0,1 g din materialul MgSiO₃-LCys peste care s-au adăugat 25 mL soluție cu un conținut de 5 mg Pd(II)/L. Aceste probe s-au menținut în contact timpuri diferite (15, 30, 45, 60, 90 și 120) min la temperaturi diferite (298, 308 și 318) K într-o baie termostată, la o frecvență de 200 rot/min.

Probele au fost filtrate și apoi s-a determinat concentrația reziduală a Pd(II) prin spectrometrie de absorbție atomică.

Efectul timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialului sunt prezentate în Tabel 7.3 și în Figura 7.4.

Tabel 7.3. Influența temperaturii și a timpului de contact asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys

Timp de contact, [min]	Capacitatea de adsorbție, q, [mg/g]		
	298 K	308 K	318 K
15	0,51	0,84	1,00
30	0,75	0,96	1,24
45	0,87	1,08	1,44
60	0,99	1,20	1,48
90	1,00	1,21	1,55
120	1,02	1,22	1,59

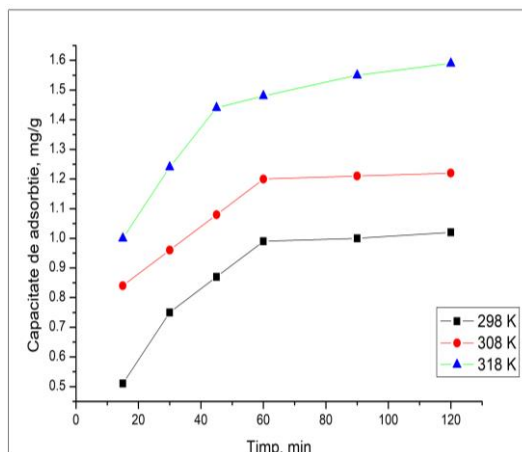


Figura 7.4. Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys

Din Figura 7.4 se observă faptul că odată cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție a materialului până la un timp de contact de 60 min, după care rămâne constantă. Astfel, după 60 min, capacitatea de adsorbție este de ~ 1,0 mg Pd(II)/g la 298 K și de ~ 1,5 mg Pd(II)/g la 318K.

De asemenea, din datele experimentale se observă faptul că temperatura influențează pozitiv procesul de adsorbție, ceea ce înseamnă că odată cu creșterea acesteia crește capacitatea de adsorbție a materialului. Din considerente economice nu se justifică faptul ca procesul de adsorbție să fie condus la temperaturi mai mari de 298K.

În continuare, studiile s-au efectuat la o temperatură de 298 K și la un timp de contact de 60 min.

d) Concentrația inițială

Pentru a se stabili echilibrul într-un proces de adsorbție, foarte important este să se cunoască care este concentrația maximă a adsorbitului pe care o poate adsorbi un material.

Modul de lucru

Pentru a determina efectul concentrației inițiale de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys au fost preparate soluții de Pd(II) de diferite concentrații (5, 10, 20, 30, 40, 50 și 60) mg Pd(II)/L prin diluarea unei soluții stoc de PdCl₂ cu o concentrație de 1000 mg Pd(II)/L. Adsorbțiile au fost efectuate la pH = 2, timp de 60 min, la temperatura de 298 K, punându-se în contact 0,1 g material MgSiO₃-LCys cu un volum de 25 mL soluție cu Pd(II).

După filtrarea probelor, în filtrat s-a determinat concentrația reziduală de Pd(II) prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

Datele experimentale sunt prezentate în Tabel 7.4 și Figura 7.5.

110 APLICAȚII ALE MATERIALULUI MgSiO₃-LCys PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Pd(II) DIN SOLUȚII UZATE

Tabel 7.4. Influența concentrației inițiale a soluției de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys

Concentrația inițială Pd(II), C _i , [mg/L]	5	10	20	30	40	50	60
Capacitatea de adsorbție, q, [mg/g]	0,85	0,99	4,16	5,99	9,23	9,23	9,28

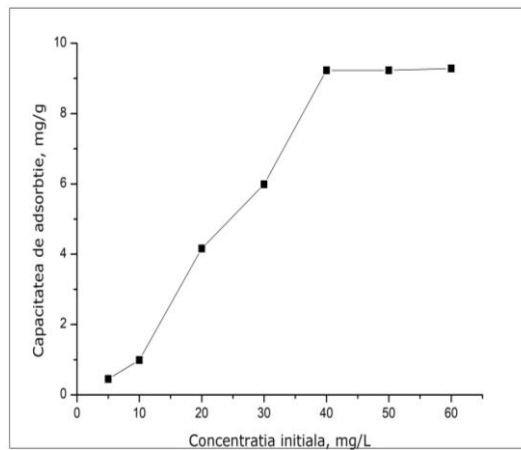


Figura 7.5. Influența concentrației inițiale a soluției de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys [303]

Rezultatele obținute demonstrează faptul că odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor de Pd(II) crește capacitatea de adsorbție a materialului până în momentul în care materialul se saturează, capacitatea de adsorbție rămânând constantă.

Astfel, capacitatea maximă de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys este de 9,23 mg Pd(II)/g pentru o concentrația inițială a Pd(II) de ~40 mg/L [303].

7.1.2. Studii cinetice

Cinetica procesului de recuperare prin adsorbție a Pd(II) pe materialul adsorbant MgSiO₃-LCys a fost studiată utilizându-se două modele cinetice care ar putea descrie procesul, și anume, modelul cinetic de pseudo-ordin-unu și modelul cinetic de pseudo-ordin doi.

Pentru modelarea datelor experimentale s-au utilizat formele liniare ale celor două modele. Constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu s-a determinat din reprezentarea liniară a $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ și constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin doi a fost estimată din reprezentarea liniară a $t/q_t = f(t)$.

Modelele cinetice specifice procesului de recuperare prin adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys sunt prezentate în Figura 7.6.

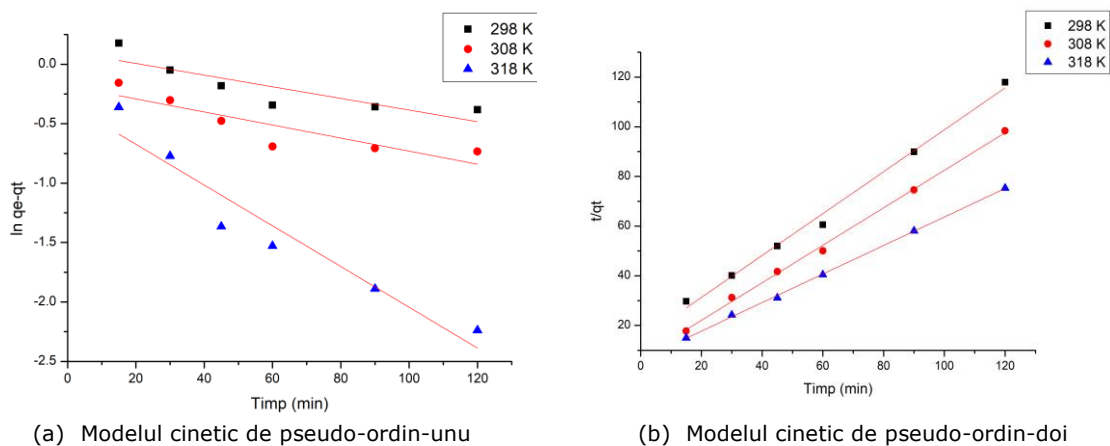


Figura 7.6. Modelele cinetice pentru procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys

Datele cinetice obținute în urma modelării datelor experimentale sunt prezentate în Tabel 7.5.

Tabel 7.5. Datele cinetice obținute în procesul de recuperare prin adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

Temperatura (K)	Modelul cinetic pseudo-ordin-unu				Modelul cinetic pseudo-ordin-doi			
	q _{exp} [mg/g]	k ₁ [min ⁻¹]	q _{calc} [mg/g]	R ²	q _{exp} [mg/g]	k ₂ [g/mg min]	q _{calc} [mg/g]	R ²
298	0,99	0,0049	1,18	0,7526	0,99	0,0974	1,11	0,9941
308	1,21	0,0055	1,32	0,7198	1,21	0,2515	1,19	0,9979
318	1,55	0,0171	1,74	0,9270	1,55	0,4894	1,40	0,9994

Din datele prezentate în Tabel 7.5 se observă faptul că modelul cinetic de pseudo-ordin-doi este cel care modelează cel mai bine datele experimentale. Acest fapt reiese din valorile coeficienților de determinare R², care sunt apropiați de valoarea 1. Totodată, se constată faptul că valoarea capacității de adsorbție obținută din calcul, în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin-doi (~1,11 mg/g) este mai aproape de valoarea capacității de adsorbție obținută experimental (~1,00 mg/g), decât în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin-unu (~1,18 mg/g).

7.1.3. Energia de activare (E_a)

Valoarea energiei de activare (E_a) se calculează din dependența $\ln k_2 = f(1/T)$.

Energia de activare pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Pd(II) prin adsorbția pe materialul MgSiO₃-LCys este prezentată în Figura 7.7.

112 APLICAȚII ALE MATERIALULUI MgSiO₃-LCys PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Pd(II) DIN SOLUȚII UZATE

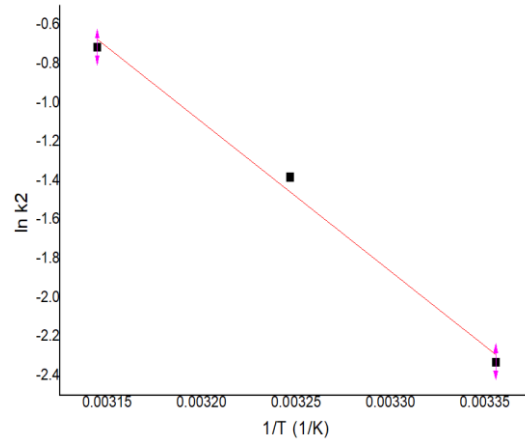


Figura 7.7. Relația între $\ln k_2$ și $1/T$ pentru recuperarea Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO₃-Lcys

Pe baza datelor experimentale s-a calculat energia de activare, aceasta fiind 15,6 kJ/mol, coeficientul de determinare fiind $R^2 = 0,993$. Deoarece energia de activare este mai mare de 8 kJ/mol, procesul de adsorbție este de natură fizico-chimică, forțele de atracție fiind mai mult de natură chimică decât de natură fizică [323, 324].

7.1.4. Studii termodinamice

Parametrii termodinamici în cazul recuperării Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys au fost determinați din reprezentarea liniară $\ln K_d = f(1/T)$, prezentați în Figura 7.8. Valorile energiei libere Gibbs, ΔG° , entalpiei ΔH° și entropiei ΔS° sunt prezentate în Figura 7.6.

Tabel 7.6. Parametrii termodinamici pentru recuperarea prin adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-Lcys

ΔH° , [kJ/mol]	ΔS° , [J/mol·K]	ΔG° , [kJ/mol]			R^2
		298 K	308 K	318 K	
15,4	81,06	-8,72	-9,53	-10,34	0,9963

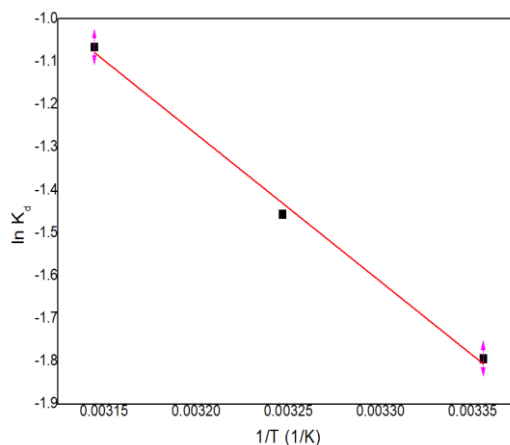


Figura 7.8. Dependenta $\ln K_d = f(1/T)$ pentru procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys

Creșterea în valoare absolută a energiei libere Gibbs (ΔG°) odată cu temperatura indică faptul că procesul de adsorbție depinde de temperatură și este spontan.

Valorile pozitive ale entalpiei (ΔH°) indică faptul că adsorbția Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys este un proces endoterm. Pentru că entalpia are o valoare mai mică de 80 kJ/mol se deduce faptul că procesul de adsorbție studiat este un proces fizico-chimic [326].

Valoarea pozitivă a entropiei (ΔS°) sugerează faptul că sistemul prezintă o adsorbție dezordonată.

7.1.5. Studii de echilibru

Mecanismul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys s-a stabilit utilizând modelele Langmuir, Freundlich și Sips, datele experimentale obținute fiind modelate cu programul OriginPro8, utilizând regresia neliniară. Izotermele de adsorbție sunt obținute prin reprezentarea grafică a $q_e = f(C_e)$.

Datele experimentale pentru adsorbția Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys modelate utilizând ecuațiile (3.6 - 3.8) sunt prezentate în Figura 7.9 și parametrii specifici izotermelor sunt prezentați în Tabel 7.7.

Având ca referință literatura de specialitate [352] se deduce faptul că majoritatea proceselor de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys sunt procese multistrat și suprafața este eterogenă. În același timp, mecanismul de adsorbție este controlat prin procese de chemosorbție, datorită chelării puternice dintre ionii de paladiu și grupări HO⁻ sau perechi libere de electroni ai sulfurii și/sau azotului pe care le conțin grupările active, prezente pe suprafața materialului.

114 APLICAȚII ALE MATERIALULUI MgSiO₃-LCys PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Pd(II) DIN SOLUȚII UZATE

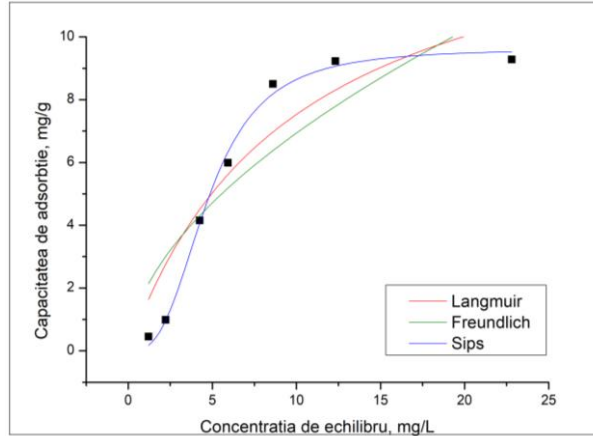


Figura 7.9. Izoterme de adsorbție pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys [303]

Tabel 7.7. Parametrii izotermelor de adsorbție pentru adsorbția Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

q_{exp} (mg/g)		9,23
Izotermele	Parametrii	
Langmuir	q_L , [mg/g]	14,9500
	K_L , [L/mg]	0,1010
	R^2	0,8688
Freundlich	K_F , [mg/g]	1,9300
	$1/n_F$	0,5500
	R^2	0,7599
Sips	q_s , [mg/g]	9,6700
	K_s	$7,03 \cdot 10^{-3}$
	$1/n_s$	2,2000
	R^2	0,9902

Din rezultatele obținute prin modelarea datelor experimentale, izoterma Sips este cea care modelează cel mai bine datele experimentale, coeficientul de determinare R^2 (0,9902) fiind cel mai aproape de valoarea 1. De asemenea, valoarea capacității maxime de adsorbție obținută prin modelarea datelor cu ajutorul izotermei Sips de 9,67 mg/g (determinări experimentale efectuate plecând de la o concentrație inițială de 40 mg Pd(II)/L) este cea mai apropiată de valoarea obținută experimental (de 9,23 mg/g).

Concluzii. Pentru a se stabili condițiile în care se poate recupera Pd(II) din soluțiile uzate prin adsorbție, s-a studiat influența parametrilor specifici procesului și anume: raportul S : L; pH-ul soluției; timpul de contact; temperatura și concentrația inițială de Pd(II). Astfel:

- ✓ s-a constatat faptul că odată cu creșterea raportului S : L, crește eficiența procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys până la raportul S : L = 0,1 g : 25 mL, după care eficiența procesului rămâne constantă indiferent de raportul S : L;
- ✓ eficiența maximă de adsorbție a Pd(II) este ~64%; acest raport S : L = 0,1 g : 25 mL fiind raportul la care s-au efectuat studiile ulterioare;

- ✓ din studiul efectului pH-ului soluțiilor de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys s-a constatat faptul că adsorbția Pd(II) decurge cu capacitate de adsorbție bună în intervalul de pH = 1 ÷ 3;
- ✓ timpul de contact afectează procesul de adsorbție și influențează capacitatea de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys, observându-se faptul că odată cu creșterea timpului de contact, capacitatea de adsorbție a materialului crește până la un timp de contact de 60 min, după care rămâne constantă, atingându-se echilibrul. După 60 min capacitatea de adsorbție este ~ 1,5 mg Pd(II)/g; studiile s-au realizat în continuare la un timp de contact de 60 min;
- ✓ temperatura influențează pozitiv procesul de adsorbție, ceea ce înseamnă că odată cu creșterea acesteia crește capacitatea de adsorbție a materialului. Întrucât creșterea capacității de adsorbție este nesemnificativă, din punct de vedere economic, nu se justifică faptul ca procesul de adsorbție să fie condus la temperaturi mai mari de 298 K;
- ✓ capacitatea maximă de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys este de 9,23 mg Pd(II)/g pentru o concentrația inițială a Pd(II) de ~40 mg Pd(II)/L.

Totodată, pentru a descrie mecanismul procesului de adsorbție a Pd(II) s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și de echilibru. De asemenea, s-a stabilit valoarea energiei de activare și s-a stabilit care este capacitatea maximă de adsorbție a materialului și concentrația de echilibru. Astfel:

- ✓ din studiile cinetice s-a constatat faptul că modelul cinetic de pseudo-ordin doi este cel care modelează cel mai bine datele experimentale; acest fapt reiese din valorile coeficientului de determinare R², care este apropiat de valoarea 1, spre deosebire de coeficientul de determinare R² al modelului cinetic de pseudo-ordin unu (între 0,7526 și 0,9270); totodată, s-a constatat faptul că în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin-doi, la temperatura de 298 K, valoarea pentru capacitatea de adsorbție obținută din calcul (de 0,99 mg/g) este mai apropiată de valoarea capacității de adsorbție obținută experimental (de 1,11 mg/g);
- ✓ pe baza datelor experimentale s-a calculat energia de activare, aceasta fiind de 15,6 KJ/mol pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys;
- ✓ din studiile termodinamice s-a stabilit faptul că procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție este proces spontan, endoterm, de natură fizico-chimică și are loc la interfața solid-lichid;
- ✓ din studiile de echilibru s-a constatat faptul că izoterma Sips este cea care modelează cel mai bine datele experimentale obținute.

7.2. Recuperarea Pd(II) din soluții uzate prin adsorbție în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix

Materialul MgSiO₃-LCys [303] a fost utilizat pentru studiile de adsorbție a Pd(II) în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix. Parametrii importanți pentru evaluarea eficienței materialului adsorbant utilizat în regim dinamic sunt: debitul efluentului în coloană, înălțimea stratului fix și timpul [240, 336]. Pentru a determina mecanismul de adsorbție a Pd(II) și pentru a proiecta procesul de adsorbție în regim dinamic este necesar să se cunoască evoluția concentrației reziduale a efluentului la un moment dat.

Modul de lucru

Pentru adsorbția Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys în regim dinamic s-a utilizat o coloană cu frită cu diametrul de 20 mm și lungimea de 300 mm (Figura 6.10). Concentrația inițială a Pd(II) a fost de 60 mg Pd(II)/L, fiind obținută prin prepararea dintr-o soluție stoc de 1000 mg Pd(II)/L.

În cazul procesului de recuperare a Pd(II) prin adsorbție, coloana de adsorbție a fost încărcată cu straturi de înălțimi diferite de material: 70 mm, 35 mm și 21 mm, cărora le corespund mase diferite de material MgSiO₃-LCys, și anume: 10 g, 5 g și 3 g.

Soluția care conține Pd(II) a fost trecută peste stratul de material adsorbant cu un debit de 7 mL/min, utilizând o pompă peristaltică Heidolph PD5206 SP Quick.

Pentru a determina concentrația reziduală de Pd(II) s-au prelevat secvențe de probe de câte 25 mL soluție. Concentrația reziduală a fost determinată prin spectroscopie de absorbție atomică.

Datele experimentale obținute urmăresc corelarea volumului de efluent trecut peste cantități, respectiv, înălțimi diferite de material adsorbant cu timpul necesar pentru a străpunge coloana de adsorbție. Datele experimentale corespunzătoare curbelor de străpungere, obținute, au fost modelate cu trei modele specifice și anume modelul Bohart-Adams, Yoon-Nelson și Thomas [303].

7.2.1. Curbele de străpungere funcție de volumul de soluție trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix

Performanțele procesului de adsorbție în coloana de adsorbție cu pat fix sunt puse în evidență prin studiul curbelor de străpungere, adică evoluția concentrației reziduale de Pd(II) raportată la concentrația inițială a acestuia (C_{rez}/C_0) funcție de volumul de efluent trecut prin coloană, pentru trei cantități distincte de material, redate în Tabelul 7.8 și Figura 7.10.

Tabel 7.8. Concentrația reziduală de Pd(II) raportată la concentrația inițială a acestuia (C_{rez}/C_0), funcție de volumul de efluent trecut prin coloana de adsorbție cu pat fix

Nr. probă	Volum [mL]	C_{rez} / C_0		
		m=10 g	m=5 g	m=3 g
1	0	0,00	0,00	0,00
2	25	0,00	0,00	0,00
3	50	0,00	0,00	$2,00 \cdot 10^{-2}$
4	75	0,00	0,00	$4,00 \cdot 10^{-2}$
5	100	0,00	0,00	$8,00 \cdot 10^{-2}$
6	125	0,00	0,00	$2,30 \cdot 10^{-1}$
7	150	0,00	0,00	$4,10 \cdot 10^{-1}$
8	175	0,00	$4,00 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-1}$
9	200	0,00	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$7,30 \cdot 10^{-1}$
10	225	0,00	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$8,10 \cdot 10^{-1}$
11	250	0,00	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$9,70 \cdot 10^{-1}$

Continuare Tabel 7.8

Nr. probă	Volum [mL]	C_{rez} / C_0		
		m=10 g	m=5 g	m=3 g
12	275	0,00	$2,90 \cdot 10^{-1}$	1,00
13	300	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$3,90 \cdot 10^{-1}$	-
14	325	$4,00 \cdot 10^{-2}$	$4,90 \cdot 10^{-1}$	-
15	350	$6,00 \cdot 10^{-2}$	$6,10 \cdot 10^{-1}$	-
16	375	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$7,60 \cdot 10^{-1}$	-
17	400	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$8,20 \cdot 10^{-1}$	-
18	425	$2,40 \cdot 10^{-1}$	$8,90 \cdot 10^{-1}$	-
19	450	$3,20 \cdot 10^{-1}$	$9,60 \cdot 10^{-1}$	-
20	475	$4,20 \cdot 10^{-1}$	$9,90 \cdot 10^{-1}$	-
21	500	$5,90 \cdot 10^{-1}$	-	-
22	525	$7,90 \cdot 10^{-1}$	-	-
23	550	$8,60 \cdot 10^{-1}$	-	-
24	575	$9,00 \cdot 10^{-1}$	-	-
25	600	$9,50 \cdot 10^{-1}$	-	-
26	625	1,00	-	-

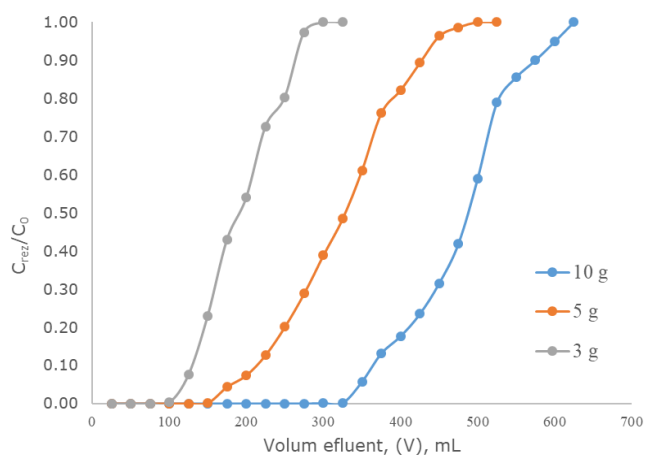


Figura 7.10. Repezentarea grafică a curbelor de străpungere pentru adsorbția Pd(II) pe MgSiO₃-LCys funcție de volumul de efluent [303]

În Figura 7.10 se observă faptul că, concentrația Pd(II) urmează o curbă în formă de S cu capete asimptotice care se apropie la capete de valoarea zero și de

concentrația inițială (dată de concentrația în Pd(II) a soluției uzate cu care se alimentează coloana de adsorbție). Sunt disponibile diverse modele pentru proiectarea coloanei de adsorbție cu pat fix, însă cel mai utilizat este modelul zonei de transfer de masă, MTZ.

De asemenea, în Figura 7.10 se observă și faptul că zona de transfer de masă este suprafața activă a patului de material MgSiO₃-LCys unde are loc adsorbția Pd(II). Soluția cu Pd(II) trece peste un pat de material adsorbant inițial. În partea de sus a coloanei, materialul adsoarbe rapid Pd(II) din soluție imediat ce intră în contact, aceasta fiind redenumită zonă de adsorbție primară (PSZ). Zona PSZ este delimitată între concentrația reziduală a Pd(II) la momentul 1 (unu), C_1 și concentrația reziduală a Pd(II) la momentul t , C_t . Astfel, prima parte a lichidului care se colectează după trecerea prin coloana cu pat fix este fără Pd(II), este zona în care concentrația reziduală de Pd(II) tinde spre zero.

Pe măsură ce secvența de volum de soluție cu Pd(II) trecută peste patul fix de material adsorbant crește, începe să se definească o zonă de adsorbție în care apare transferul de masă (MTZ), reprezentată în Figura 6.13.

7.2.2. Modelele matematice empirice care descriu procesul de adsorbție în regim dinamic

Datele experimentale au fost modelate utilizând modelele Bohart-Adams, Yoon-Nelson și Thomas.

Modelul Bohart-Adams este utilizat pentru a descrie prima parte a curbei de străpungere a coloanei. În Figura 7.11 s-a reprezentat grafic dependența $\ln(C_1/C_0) = f(\text{timp})$ pentru studiul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys.

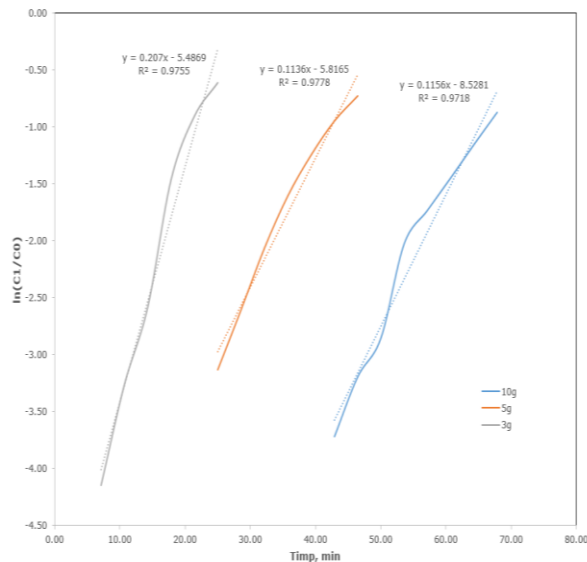


Figura 7.11. Modelul Bohart-Adams pentru studiul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys [303]

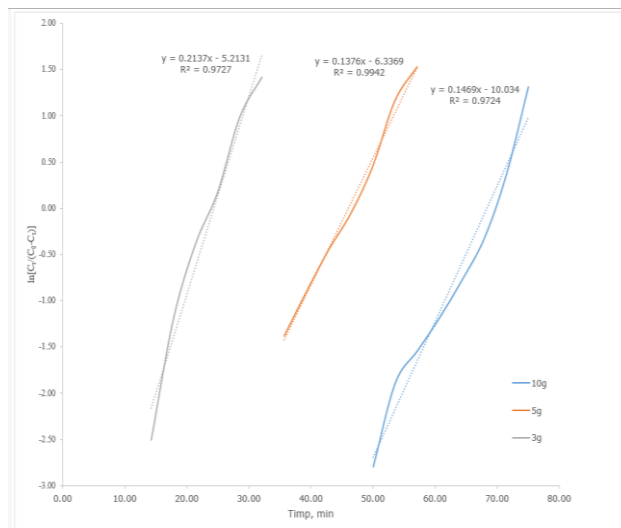


Figura 7.12. Modelul Yoon-Nelson pentru studiul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys [303]

Modelul Yoon-Nelson este utilizat pentru a descrie curba de străpungere a coloanei, fiind un model utilizat în special pentru sistemul monocomponent. În Figura 7.12 s-a reprezentat grafic dependența $\ln(C_1/C_0) = f(\text{timp})$ pentru studiul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys.

Se constată faptul că odată cu creșterea înălțimii stratului de material adsorbant, scade timpul necesar procesului până la străpungere, însă crește și constanta Yoon-Nelson, k_{YN} . Coeficientul de determinare R^2 este mai apropiat de valoarea 1, însă nu putem spune că descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție [344].

Modelul Thomas este modelul cel mai frecvent utilizat pentru procesul de adsorbție multicomponent. Se utilizează frecvent pentru a stabili capacitatea de adsorbție la echilibru a materialului.

În Figura 7.13 s-a reprezentat grafic dependența $\ln[(C_0/C_t - 1)] = f(t)$ și s-a determinat constanta Thomas, k_{Th} și capacitatea de adsorbție la echilibru conform modelului Thomas, q_{Th} .

Din rezultatele obținute se poate constata faptul că odată cu creșterea înălțimii stratului de material în coloană, constanta k_{Th} scade. Motivul este forța motrice necesară procesului de adsorbție dată de diferența dintre concentrația metalului adsorbit pe material și concentrația metalului din soluție [345, 346]. De asemenea, se observă faptul că scade și coeficientul de determinare, R^2 , valorile sunt apropiate de valoarea 1, fiind **modelul care descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție în regim dinamic** [347]. Capacitatea de adsorbție are aproximativ aceeași valoare și anume de ~ 2 mg Pd(II)/g. Parametrii modelelor pentru procesul de adsorbție în regim dinamic sunt prezentați centralizat în Tabel 7.9.

120 APLICAȚII ALE MATERIALULUI MgSiO₃-LCys PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Pd(II) DIN SOLUȚII UZATE

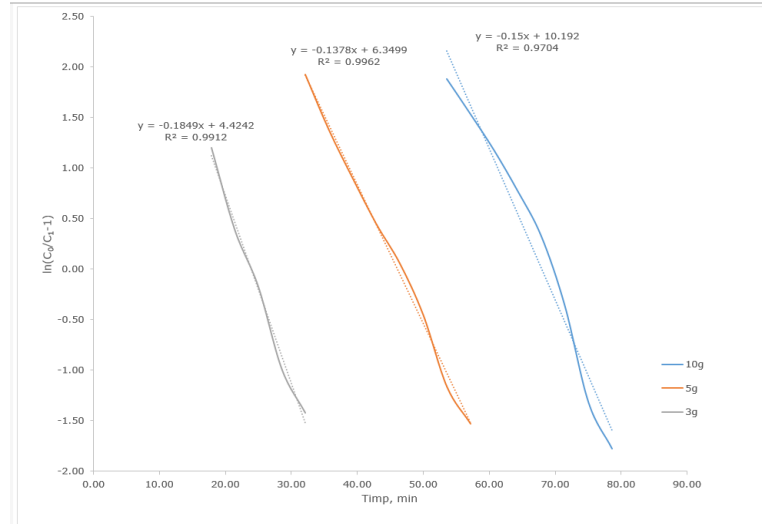


Figura 7.13. Modelul Thomas pentru studiul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys [303]

Tabel 7.9. Parametrii procesului de recuperare prin adsorbție a Pd(II) în regim dinamic, în coloană de adsorbție cu pat fix

Masa de material, m_{material} [g]	Modelul			Concentrația de saturație, N_0 [mg/L]	Timpul t teoretic, τ , [min]	Capacitatea de adsorbție teoretică, q_{Thr} [mg/g]
	K_{B-A} [L/mg·min]	K_{Y-N} [1/min]	K_{Th} [L/mg·min]			
10	$3,45 \cdot 10^{-3}$	0,2137	$2,50 \cdot 10^{-3}$	1688,8	24,40	3,33
5	$1,89 \cdot 10^{-3}$	0,1376	$2,29 \cdot 10^{-3}$	1960,8	46,05	3,88
3	$1,90 \cdot 10^{-3}$	0,1469	$2,99 \cdot 10^{-3}$	1407,7	68,30	2,85
Coeficientul de determinare, R^2				Timpul experimental, [min]		Capacitatea de adsorbție experimentală, [mg/g]
10	0,9717	0,9722	0,9704	89,285		1,97
5	0,9777	0,9941	0,9961	78,571		0,86
3	0,9755	0,9727	0,9911	57,142		0,19

Se observă faptul că toate cele trei modele aplicate au descris satisfăcător adsorbția Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys în coloana de adsorbție cu pat fix. Toate modelele au arătat valori bune ale coeficientului de determinare R², care demonstrează validitatea datelor experimentale în urma modelării. Totuși în cazul modelului Thomas, capacitatea de adsorbție stabilită din model (~3 mg/g) este aproximativ aceeași cu valoarea capacității de adsorbție stabilită experimental (~2 mg/g). Prin urmare, se poate presupune că acest model descrie cel mai bine mecanismul procesului de adsorbție a Pd(II) în regim dinamic pe coloana de adsorbție cu pat fix [347].

Concluzii. S-au efectuat studii de recuperare a Pd(II) în regim dinamic, în coloană cu pat fix.

Datele experimentale obținute urmăresc corelarea volumului de efluent trecut peste cantități, respectiv, înălțimi diferite de material adsorbant, cu timpul necesar pentru a străpunge coloana.

S-a constatat faptul că:

- ✓ odată cu scăderea cantității de material adsorbant, respectiv a înălțimii stratului acestuia, volumul de efluent trecut peste material, respectiv timpul necesar până în momentul străpungerii, scade;
- ✓ concentrația adsorbatului urmează o curbă în formă de S cu capete asimptotice care se apropie la capete de valoarea zero și de concentrația inițială;
- ✓ zona de transfer de masă (MTZ) este suprafața activă a patului de material adsorbant (MgSiO₃-LCys) unde are loc adsorbția Pd(II). Soluția cu Pd(II) trece peste un pat de material adsorbant inițial. În partea de sus a coloanei, materialul adsoarbe rapid Pd(II) din soluție, imediat ce intră în contact cu acesta, zona fiind denumită zonă de adsorbție primară (PSZ); zona PSZ este delimitată între concentrația reziduală a ionului metalic la momentul 1 (unu), C₁, și concentrația reziduală a ionului metalic la momentul t, C_t. Astfel, prima parte a lichidului care se colectează după trecerea prin coloana cu pat fix este fără Pd(II), fiind zona în care concentrația reziduală de Pd(II) tinde spre zero. Pe măsură ce secvența de volum de soluție cu Pd(II) trecută peste patul fix de material adsorbant crește, începe să se definească o zonă de adsorbție în care apare transferul de masă (MTZ).

Datele experimentale corespunzătoare curbelor de străpungere obținute au fost modelate cu trei modele matematice empirice și anume, modelul Bohart-Adams, Yoon-Nelson și Thomas, stabilindu-se faptul că modelul Thomas este cel care descrie cel mai bine procesul de recuperare al Pd(II) prin adsorbție în regim dinamic, în coloană cu pat fix.

7.3. Studii privind capacitatea de regenerare a materialului MgSiO₃-LCys. Stabilirea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție

În ceea ce privește procesul de adsorbție-desorbție pentru materialul MgSiO₃-LCys, utilizat pentru recuperarea Pd(II) s-a utilizat ca agent de desorbție HNO₃ 5% în 3 cicluri de adsorbție-desorbție. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabel 7.10 și Figura 7.14.

122 APLICAȚII ALE MATERIALULUI MgSiO₃-LCys PENTRU RECUPERAREA PRIN ADSORBȚIE A Pd(II) DIN SOLUȚII UZATE

Tabel 7.10. Cicluri de adsorbție-desorbție în procesul de recuperare a Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys

CICLUL I				CICLUL II			
Adsorbție		Desorbție		Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]
0	60,00	0	0	0	60,00	0	0
25	19,12	25	60,00	25	20,90	25	44,34
50	8,35	50	48,96	50	12,50	50	14,04
75	7,40	75	27,46	75	10,30	75	8,78
100	6,60	100	19,55	100	7,89	100	6,20
125	5,60	125	14,71	125	6,98	125	4,65
150	4,64	150	12,34	150	5,76	150	3,68
175	3,90	175	10,30	175	8,43	175	3,02
200	4,09	200	9,10	200	15,60	200	2,62
225	4,23	225	7,80	225	19,60	225	2,29
250	6,98	250	7,10	250	23,50	250	2,06
275	8,98	275	5,00	275	29,80	275	1,00
300	9,87	300	3,00	300	35,70		
325	12,60	325	1,00	325	43,60		
350	15,60	350	0,00	350	58,90		
375	17,89	375	60,00	375	59,00		
400	19,60	400	48,96	400	60,00		
425	21,60	425	27,46				
450	23,60	450	19,55				
475	27,80						
500	35,36						
525	47,32						
550	51,32						
575	54,00						
600	56,94						
625	60,00						
CICLUL III							
Adsorbție		Desorbție		Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]
0	60,00	0	0,00				
25	17,90	25	19,20				
50	11,60	50	6,17				
75	8,79	75	3,45				
100	5,24	100	2,79				
125	10,30	125	2,26				
150	25,80	150	1,75				

7.3 - REGENERAREA MATERIALULUI MgSiO₃-LCys -123

Continuare Tabel 7.10

CICLUL III			
Adsorbție		Desorbție	
Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]	Secvența de volum, [mL]	Concentrația reziduală de Pd(II), [mg/L]
175	31,90	175	1,00
200	39,90		
225	43,60		
250	48,20		
275	58,40		
300	59,00		
325	60,00		

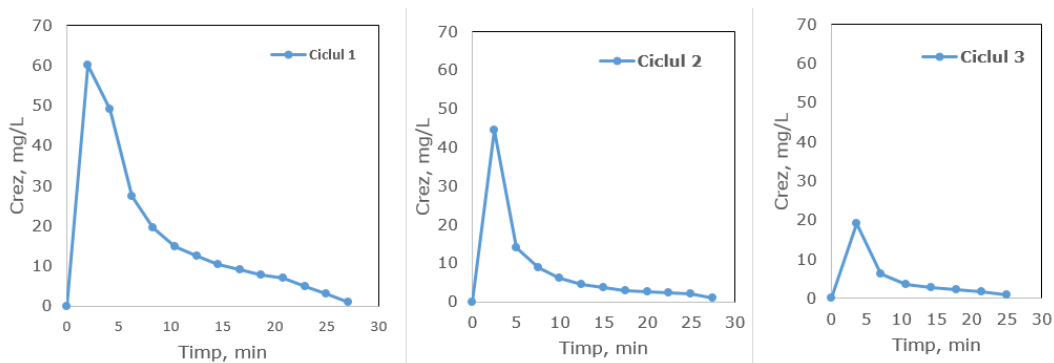


Figura 7.14. Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialul MgSiO₃-LCys utilizat pentru recuperarea Pd(II)

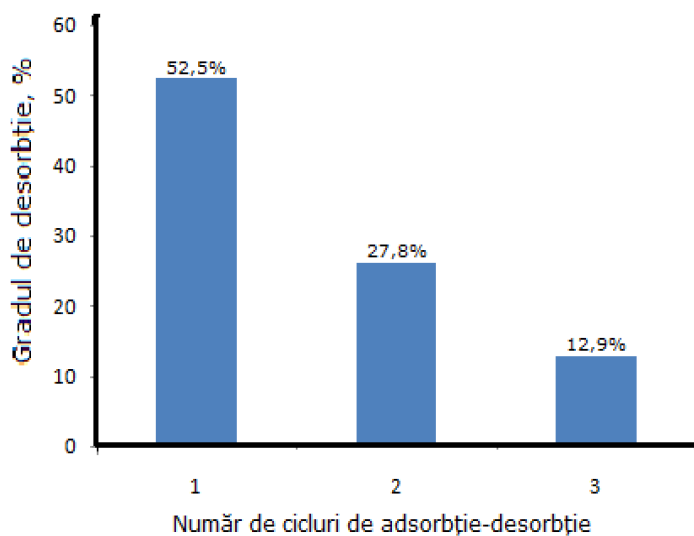


Figura 7.15. Gradul de desorbție a Pd(II) de pe materialul MgSiO₃-Lcys

În Figura 7.15 se prezintă gradul de desorbție al Pd(II) de pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ funcție de numărul de cicluri de adsorbție-desorbție.

Rezultatele prezentate indică faptul că odată cu creșterea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție există pierderi ulterioare de extranctant de pe suprafața suportului, astfel încât gradul de desorbție variază între 52,5% și 12,9% de la ciclul 1 la ciclul 3.

Concluzii. Pentru a stabili gradul de reutilizare a materialului $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ utilizat pentru recuperarea Pd(II) s-au efectuat studii de adsorbție-desorbție și s-a stabilit numărul de cicluri de adsorbție-desorbție.

Astfel, materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ se pretează la 3 cicluri de adsorbție-desorbție. Gradul de desorbție al materialului $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ care reține Pd(II) variază între 52,5% și 12,9%.

7.4. Recuperarea paladiului sub formă metalică prin calcinarea materialului $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ epuizat

Materialul epuizat $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ în urma recuperării prin adsorbție a Pd(II) a fost calcinat la $600\text{ }^\circ\text{C}$, timp de 240 min și s-a obținut paladiu metalic care ulterior poate fi utilizat industrial în diferite domenii: electronică, medicină, industria chimică, ca și catalizator etc. Proba obținută după calcinare a fost caracterizată prin microscopie electronică de baleiaj, SEM - Figura 7.16 și prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX - Figura 7.16.

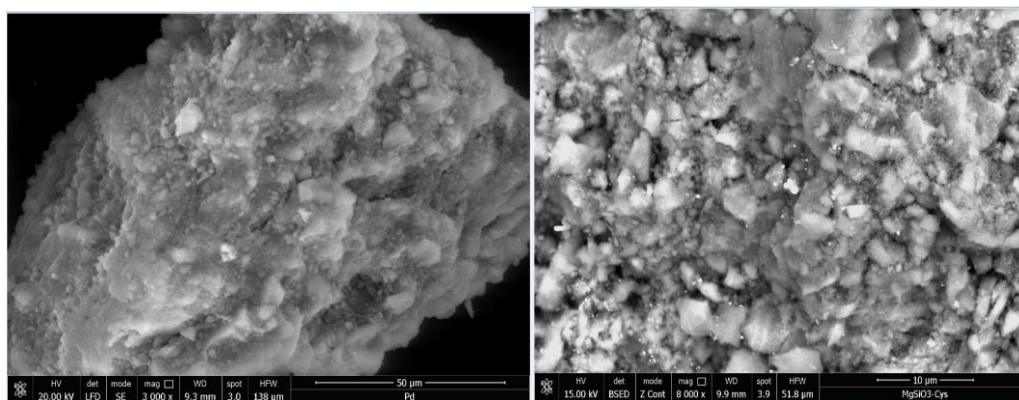


Figura 7.16. Microscopie electronică de baleiaj, SEM pentru materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ calcinat după epuizare, în urma recuperării Pd(II) prin adsorbție

Imaginile obținute prin microscopie electronică de baleiaj SEM oferă informații despre morfologia particulelor și distribuția particulelor de paladiu în masa rezidului de cenușă. Proba a fost analizată și prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, EDX (Figura 7.17) și compoziția chimică este prezentată în Tabel 7.11.

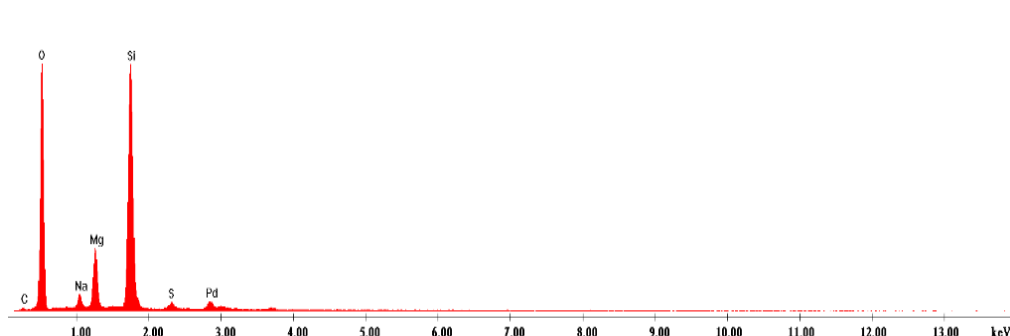


Figura 7.17. EDX obținut în urma calcinării materialului $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ epuizat, în vederea recuperării paladiului metallic

Tabel 7.11. Compoziția chimică pentru materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ după calcinare, în vederea recuperării paladiului metallic

Element	C	O	Na	Mg	Si	S	Pd	Total
Wt, %	2,23	58,20	2,72	8,13	26,02	0,81	1,89	100,00

Din microscopia electronică de scanning, SEM și din spectrul EDX, s-a pus în evidență prezența atomilor de Pd în cenușa rezultată după descompunerea materialului epuizat. Elementele prezente în compoziție alături de paladiu sunt elemente specifice cenușii. Din datele prezentate se poate concluziona faptul că paladiul poate fi recuperat din materialul epuizat.

Un proces de recuperare prin adsorbție al paladiului de pe materialul $\text{MgSiO}_3\text{-LCys}$ urmat de calcinarea acestuia după epuizare, este prezentat schematic în Figura 7.18. Paladiul metallic în amestec cu silicatul de magneziu pot fi reintroduși în procese tehnologice specifice.

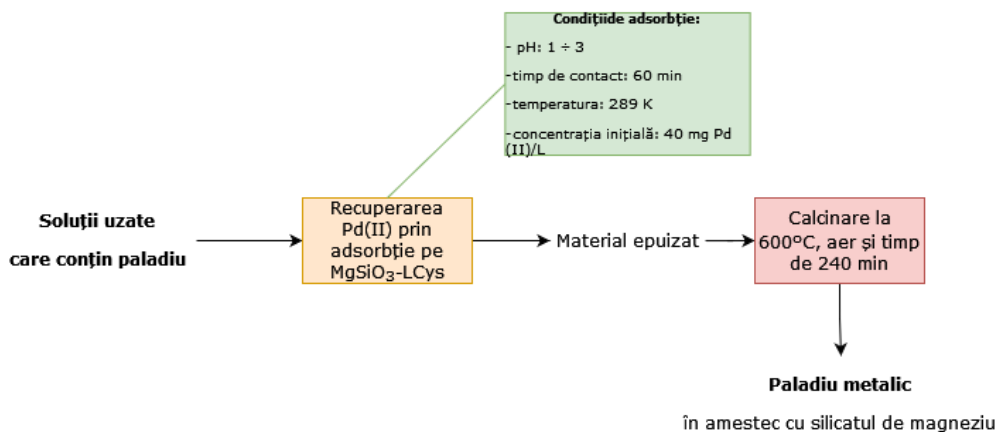


Figura 7.18. Proces de recuperare al paladiului metallic din soluțiile uzate

8. OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBȚIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL

8.1. Optimizarea procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG prin design factorial

Procesele de proiectare experimentală permit studiul simultan al efectelor pe care mai mulți factori îi pot avea asupra optimizării unui anumit proces. Pe de altă parte, design-ul factorial permite măsurarea interacțiunii dintre diferitele grupuri de factori.

Planificarea experimentelor reprezintă o serie de teste cu scopul modificării variabilelor procesului pentru a se putea monitoriza posibilele modificări în răspunsul procesului.

În cadrul unui experiment factorial, se urmărește identificarea factorilor care conduc la obținerea unei capacități de adsorbție cât mai bune; datele experimentale au fost centralizate sub formă de matrici și prelucrate în vederea caracterizării procesului.

Optimizarea procesului de adsorbție determină intervalul de setare al factorilor de intrare influențabili care oferă cel mai bun răspuns procesului. S-au utilizat și experimente neliniare (response surface design, RSD), urmărindu-se ca răspunsul procesului să vizeze variabila de ieșire, identificându-se intervalul valorilor factorilor de intrare cu care se poate obține o valoare maximă a acesteia.

Funcțiile obiectiv (variabile dependente) definesc și evaluează cantitativ comportamentul și tendințele de evoluție ale sistemului supus cercetării, în condiții normale.

S-au urmărit efectele și interacțiunile proceselor prin optimizarea diferiților parametri: pH-ul, temperatura, timpul de contact, concentrația inițială. Aceștia au fost urmăriți în scopul obținerii unei capacități maxime de adsorbție a materialului XAD7-AcLG.

O prezentare schematică a modelului de adsorbție studiat este reprezentată în Figura 8.1.

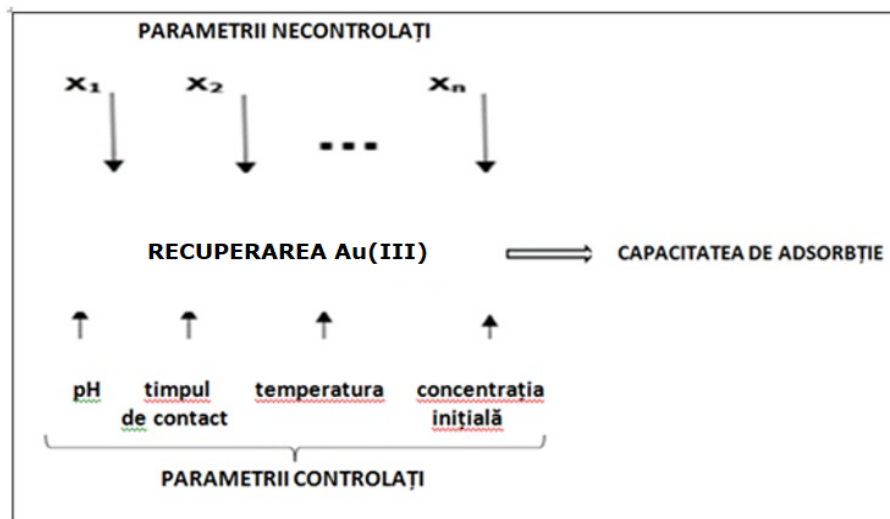


Figura 8.1. Modelul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [297]

În cazul în care mai multe variabile influențează procesul de adsorbție, implicit și capacitatea de adsorbție a materialului adsorbant, este utilă proiectarea unui experiment utilizând analiza statistică în vederea alegerii unor soluții fiabile și eficiente [353 – 355]. Experimentul factorial a constat într-o serie de încercări (teste) complete în care s-au efectuat toate combinațiile posibile ale nivelurilor de setare a factorilor de control urmăriți, în cazul de față, a parametrilor care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție. Efectul pe care îl are schimbarea nivelului unui factor (parametru) asupra răspunsului procesului de adsorbție (adică asupra capacității de adsorbție) este denumit efect principal; există și cazuri în care diferența răspunsului pentru două niveluri ale unui factor nu este același la toate nivelurile celorlalți factori astfel încât apar interacțiuni între factorii de control (parametrii procesului).

Metodologia design-ului factorial și suprafața de răspuns (RSD) permite studierea efectului factorilor variabilei de răspuns și totodată interacțiunile dintre acești factori. Obiectivul studiilor de modelare prin design factorial este optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310].

Scopul studiului este determinarea parametrilor care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție și stabilirea valorilor optime ale factorilor controlabili: pH, timp de contact, temperatură și concentrație inițială.

Experimentele având ca obiectiv optimizarea procesului de adsorbție, s-au realizat în două etape, și anume: (i) în prima etapă s-a urmărit determinarea variabilelor care au o semnificație importantă asupra procesului de adsorbție și determinarea factorilor controlabili pentru a obține un maxim al capacității de adsorbție și (ii) în etapa a 2-a s-au proiectat modelele suprafeței de răspuns (RSD). Astfel, s-au stabilit factorii controlabili importanți care conduc la obținerea unor capacități maxime de adsorbție [356].

Etapa 1. Experimente liniare

În prima etapă a fost proiectat un experiment factorial având 4 factori controlabili și anume: pH-ul soluției, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a Au(III). Astfel, s-au efectuat 16 rulări. În urma efectuării experimentelor, rezultatele obținute pentru răspunsul procesului au fost analizate (ANOVA) și sunt

prezentate în Diagrama Pareto, Figura 8.2, care reprezintă efectul parametrilor de control asupra variabilei de răspuns - capacitatea de adsorbție a materialului XAD7-AcLG.

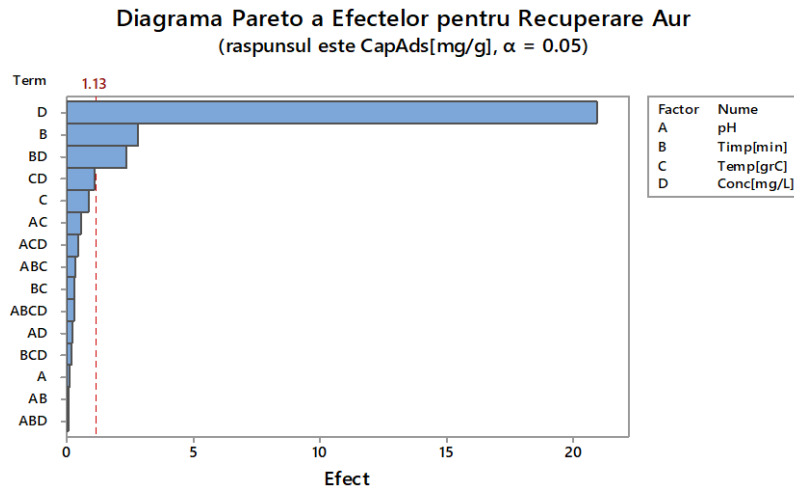


Figura 8.2 Diagrama Pareto - efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG [310]

Ecuția de regresie, în cazul variabilelor care influențează capacitatea de adsorbție a materialului XAD7-AcLG este:

$$\begin{aligned}
 \text{Cap}_{\text{ads}} [\text{mg/g}] = & -1.207 + 0.06598 \text{ pH} + 0.009908 \text{ Timp}[\text{min}] + 0.03695 \text{ Temp}[\text{grC}] + \\
 & + 0.1081 \text{ Conc}[\text{mg/L}] - 0.001356 \text{ pH} * \text{Timp}[\text{min}] - 0.005016 \text{ pH} * \text{Temp}[\text{grC}] + \\
 & + 0.01437 \text{ pH} * \text{Conc}[\text{mg/L}] - 0.000204 \text{ Timp}[\text{min}] * \text{Temp}[\text{grC}] + 0.000624 \text{ Timp}[\text{min}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] \\
 & + 0.000332 \text{ Temp}[\text{grC}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] + 0.000039 \text{ pH} * \text{Timp}[\text{min}] * \text{Temp}[\text{grC}] - \\
 & - 0.000091 \text{ pH} * \text{Timp}[\text{min}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] - 0.000371 \text{ pH} * \text{Temp}[\text{grC}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] - \\
 & - 0.000009 \text{ Timp}[\text{min}] * \text{Temp}[\text{grC}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] + 0.000002 \text{ pH} * \text{Timp}[\text{min}] * \text{Temp}[\text{grC}] * \text{Conc}[\text{mg/L}]
 \end{aligned}
 \tag{8.1}$$

Din Figura 8.2 se observă faptul că asupra capacității de adsorbție (q) a materialului XAD7-AcLG au o influență semnificativă parametrii: (i) concentrația inițială, notată D, (ii) timpul de contact, notat B, (iii) interacțiunea timp-concentrație inițială a Au(III), notată BD și (iv) interacțiunea temperatură-concentrație inițială, notată CD.

Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție sunt prezentate în Figura 8.3.

8.1 – EXPERIMENT FACTORIAL – ADSORBȚIE Au(III) 129

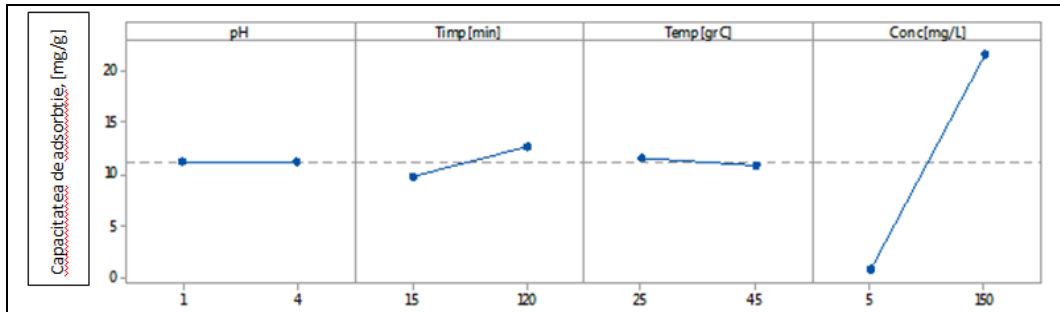


Figura 8.3. Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG [310]

În Figura 8.3 se observă faptul că pH-ul nu influențează capacitatea de adsorbție, temperatura influențează ușor capacitatea de adsorbție, timpul de contact are un efect ușor pozitiv și concentrația inițială are un efect puternic pozitiv asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG.

Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului sub forma capacității de adsorbție sunt prezentate în Figura 8.4.

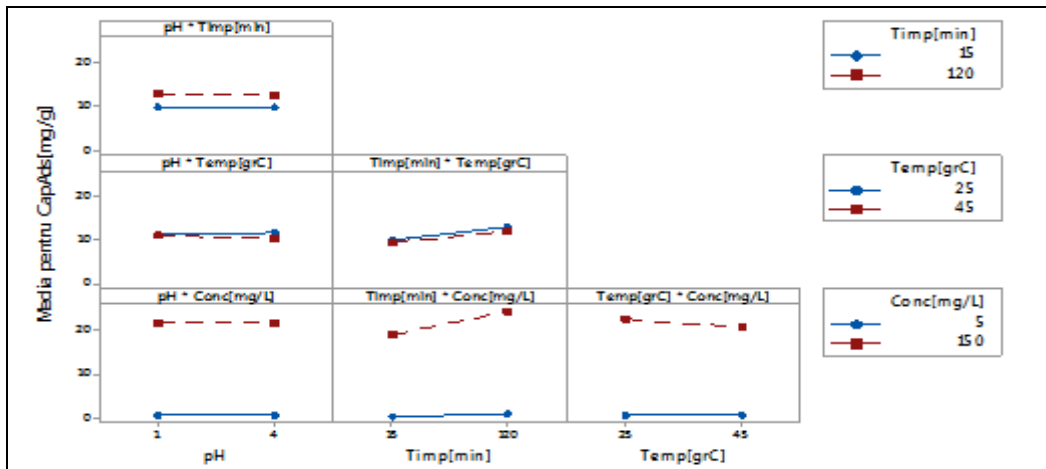


Figura 8.4. Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a ionilor de Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]

Din Figura 8.4 se observă următoarele:

- (i) lipsa paralelismului, ceea ce confirmă faptul că interacțiunile dintre parametrii de control urmăriți sunt semnificative;

130 OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBȚIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL

- (ii) interacțiunea [Timp-Concentrație inițială] și interacțiunea [Temperatură-Concentrație inițială] au un efect semnificativ asupra capacității de adsorbție, la limită. Aceste interacțiuni sunt capabile să schimbe efectul principal al factorilor controlabili.

Deoarece, uneori aceste interacțiuni pot masca efectele principale ale factorilor de control, acestora li se acordă o atenție deosebită.

În Figura 8.5 sunt prezentate curbele de contur 2D pentru toți factorii de control (pH, timp de contact, temperatură și concentrație inițială), în cazul în care mărimea de ieșire este capacitatea de adsorbție a materialului studiat.

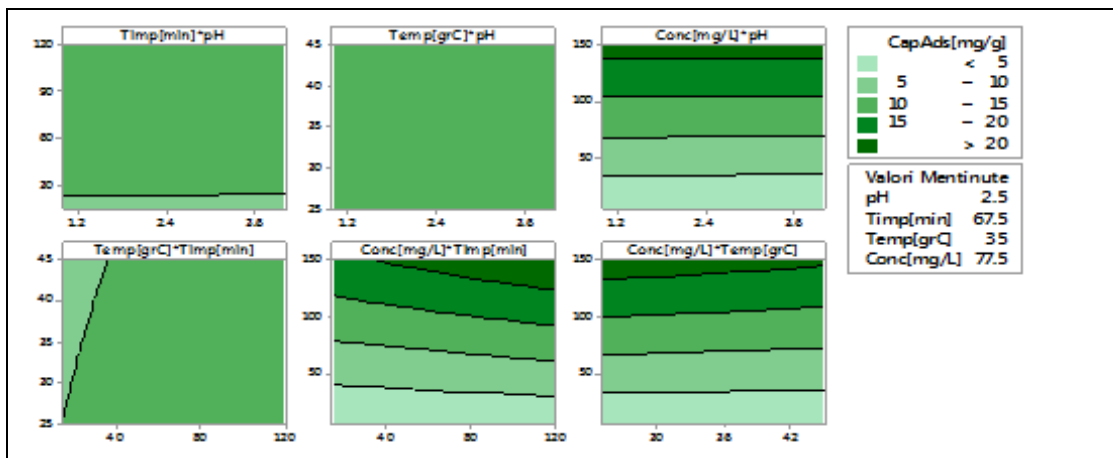


Figura 8.5. Curbele de contur 2D pentru pH, timp de contact, temperatura și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție, pentru materialul XAD7-AcLG [310]

Din Figura 8.5 se observă o comportare liniară a răspunsului (capacitatea de adsorbție) în raport cu factorii de control: pH, timp de contact, temperatură și concentrația inițială.

În Figura 8.6 sunt prezentate curbele de contur 3D pentru toți factorii de control (pH, timp de contact, temperatură și concentrație inițială), în cazul în care mărimea de ieșire este capacitatea de adsorbție a materialelor studiate.

În Figura 8.5 și în Figura 8.6, din curbele de contur 2D și 3D, se observă faptul că interacțiunile [Timp de contact - pH], [Concentrație inițială - pH] și [Temperatură - Timp] prezintă o comportare neliniară.

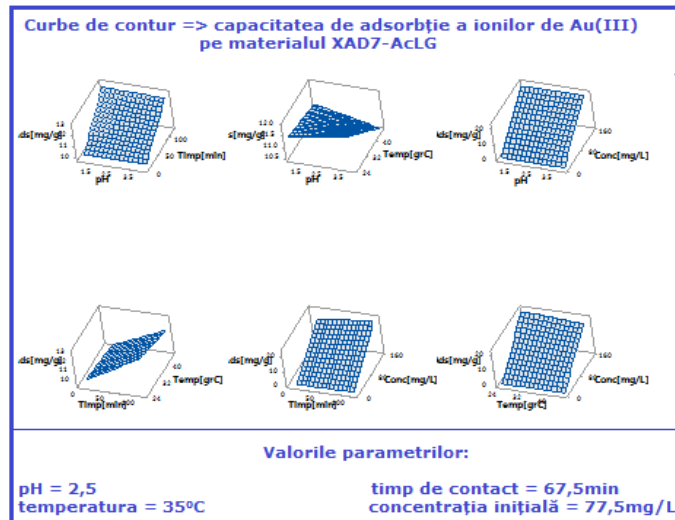


Figura 8.6. Curbele de contur 3D pentru pH, timp de contact, temperatură și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul XAD7-AcLG [310]

Soft-ul oferă posibilitatea optimizării globale a procesului chimic în cazul recuperării Au(III) prin adsorbție, permițând stabilirea valorilor optime ale factorilor de control (pH, timp de contact, temperatură și concentrație inițială) în scopul maximizării capacității de adsorbție (q , [mg/g]) a materialului XAD7-AcLG. Rezultatul optimizării este prezentat în Figura 8.7.

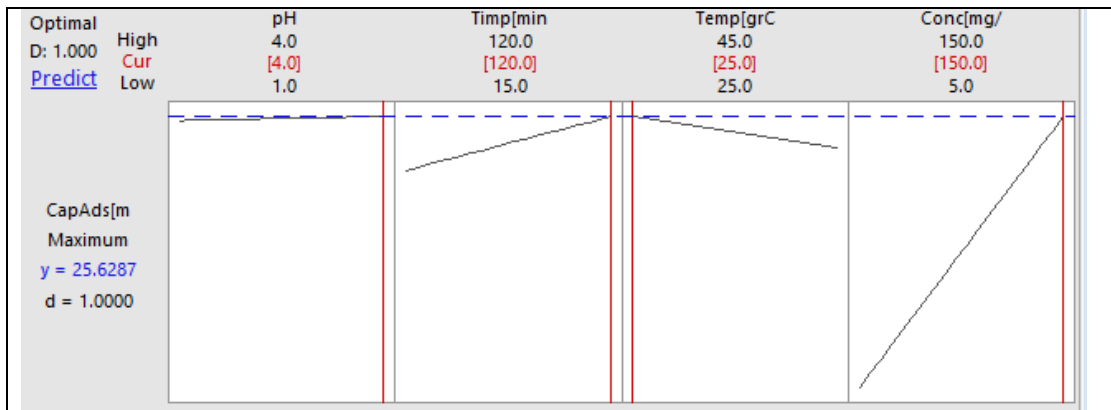


Figura 8.7. Optimizarea procesului de adsorbție al Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]

Din Figura 8.7 se observă faptul că **în acțiunea de optimizare a procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG maximul capacității de adsorbție $q_{\max} = 25,63$ mg Au(III)/g se obține la pH = 4, timp de contact = 120 min, temperatura de 298 K și concentrația inițială a Au(III) de 150 mg Au(III)/L.**

Deoarece asupra procesului de adsorbție studiat, de fapt asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG, au efect semnificativ (i) timpul contact și (ii)

132 OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBȚIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL

concentrația inițială a Au(III), se propune efectuarea unui experiment neliniar de tipul modelelor suprafață de răspuns (RSD) cu următoarele valori pentru factorii de control: timp de contact = 105 ÷ 140 minute, concentrația inițială a Au(III) = 140 ÷ 165 mg Au(III)/L la valori ale pH = 4 și la temperatura de 298 K.

Etapă a 2-a. Experimente neliniare – proiectarea suprafeței de răspuns (RSD). Optimizarea procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

În a doua etapă a experimentelor s-a efectuat proiectarea suprafeței de răspuns pentru doi factori controlabili și anume, timp de contact = 105 ÷ 140 minute și concentrația inițială a Au(III) = 140 ÷ 165 mg/L.

Proiectarea suprafeței de răspuns a fost de tip "Central Composite with Face Centered" (CCFC). Pentru a efectua acest model s-au efectuat de 12 rulări.

Analiza variabilelor (ANOVA) rezultate pentru proiectarea CCFC este prezentată în Tabelul 8.1.

Tabel 8.1. Analiza variabilelor (ANOVA) rezultate pentru proiectarea CCFC, pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

Sursă	DF	Adj SS	Adj MS	Valoare F	Valoare P
Model	5	26,88	5,38	4,21	0,044
Liniar	2	15,65	7,83	6,13	0,029
Timpul de contact [min]	1	0,23	0,23	0,18	0,685
Concentrația inițială [mg/L]	1	15,43	15,43	12,08	0,010
Interacțiuni (valori la pătrat)	2	5,75	2,87	2,25	0,176
Sursă	DF	Adj SS	Adj MS	Valoare F	Valoare P
Timp contact [min] · Timp contact [min]	1	3,02	3,02	2,37	0,168
Concentrație inițială [mg/L] · concentrație inițială [mg/L]	1	1,99	1,99	1,56	0,251
2-căi de interacțiune	1	5,47	5,47	4,28	0,077
Timp contact [min] · Concentrație inițială [mg/L]	1	5,47	5,47	4,28	0,077
Eroare	7	8,94	1,27		
Fără potrivire	3	7,14	2,38	5,29	0,071
Eroare simplă	4	1,80	0,45		
Total	12	35,82			

Modelul CCFC poate fi rezumat conform datelor prezentate în Tabel 8.2.

8.1 – EXPERIMENT FACTORIAL – ADSORBȚIE Au(III) 133

Tabel 8.2. Sumarizarea rezultatelor din proiectarea suprafeței de răspuns (RSD) pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

Procesul	S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)
Adsorbția Au(III) pe materialul XAD7-AcLG	1,13	75,04%	57,22%	0,00%

Pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG ecuația de regresie exprimată în variabile necodificate este:

$$\text{CapAds}[\text{mg/g}] = -179 + 3.32 \text{ Timp}[\text{min}] - 0.07 \text{ Conc}[\text{mg/L}] - 0.00659 \text{ Timp}[\text{min}] * \text{Timp}[\text{min}] + 0.00536 \text{ Conc}[\text{mg/L}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] - 0.01170 \text{ Timp}[\text{min}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] \quad (8.2)$$

Pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG, analiza variabilelor ANOVA a arătat faptul că:

- efectul liniar, unde $p=0,044$, deci $p < 5\%$, are un rol semnificativ asupra capacității de adsorbție; deoarece interacțiunile sunt ne semnificative, efectul liniar nu este mascat de interacțiuni;
- efectul neliniar (Square) unde $p = 0,176$, deci $p > 5\%$, este ne semnificativ; interacțiunile provoacă o curbură/neliniaritate asupra mărimii-răspuns, adică asupra capacității de adsorbție. Valorile [Timp de contact · Timp de contact] la o valoare $p = 0,168$ și valorile [Concentrația inițială · Concentrația inițială] la o valoare $p = 0,251$ nu dau o curbură semnificativă mărimii-răspuns, adică asupra capacității de adsorbție.

În cazul interacțiunilor a 2 parametri, valoarea lui p este $0,077$, adică $p > 5\%$, prin urmare efectele liniare nu sunt influențate de aceste interacțiuni, deci pot fi interpretate corect.

În cazul efectului liniar, $p = 0,029$, deci $p < 5\%$, efectul fiind semnificativ.

Cum interacțiunile dintre 2 parametri nu sunt semnificative, efectul liniar nu este mascat de aceste interacțiuni. Efectul liniar semnificativ este cel specific concentrației inițiale de Au(III), când $p = 0,010$, adică $p < 5\%$.

Pentru a se verifica normalitatea decurgerii procesului s-a urmărit influența pe care o prezintă diferențele dintre valorile observate și valorile modelate, prezentate în Figura 8.8.

Din Figura 8.8 se observă faptul că punctele sunt apropiate de dreaptă, ceea ce confirmă faptul că distribuția este normală.

Histograma procesului de adsorbție al Au(III) pe materialul XAD7-AcLG este prezentată în Figura 8.9.

În Figura 8.9 există o singură abatere de la normalitate în intervalul gol dintre $(-1 \div 0)$. De asemenea, histograma prezentată confirmă distribuția normală și destul de simetrică; anomalii apar în Figura 8.9 pentru valoarea de $(-0,5)$.

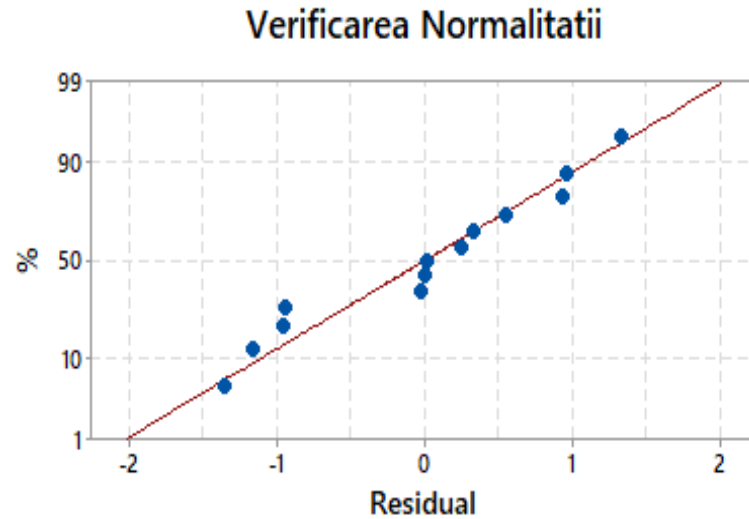


Figura 8.8. Verificarea normalității decurgerii procesului de adsorbție al Au(III) [310]

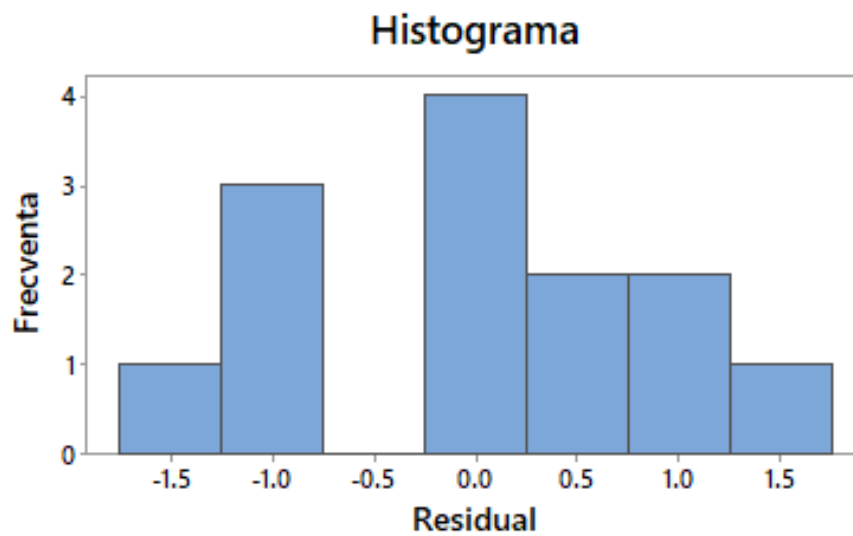


Figura 8.9. Histograma procesului de adsorbție a Au(III)

Pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG (în etapa a II-a / RSD) efectele principale ale factorilor controlați - timpul de contact și concentrația inițială - sunt prezentate în Figura 8.10.

8.1 – EXPERIMENT FACTORIAL – ADSORBȚIE Au(III) 135

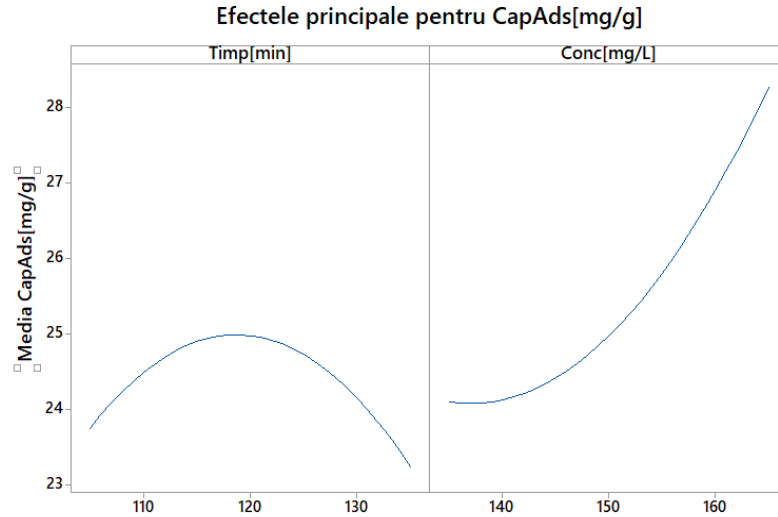


Figura 8.10. Efectele principale ale factorilor controlați (timpul de contact și concentrația inițială) asupra capacității de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

Pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG se observă faptul că timpul de contact nu are efect semnificativ, panta curbei fiind aproape orizontală, în schimb concentrația inițială are un efect puternic și pozitiv, oferind o capacitate maximă de adsorbție a ionilor de Au(III) pentru valori ale concentrației inițiale cuprinse între 140 ÷ 160 mg/L.

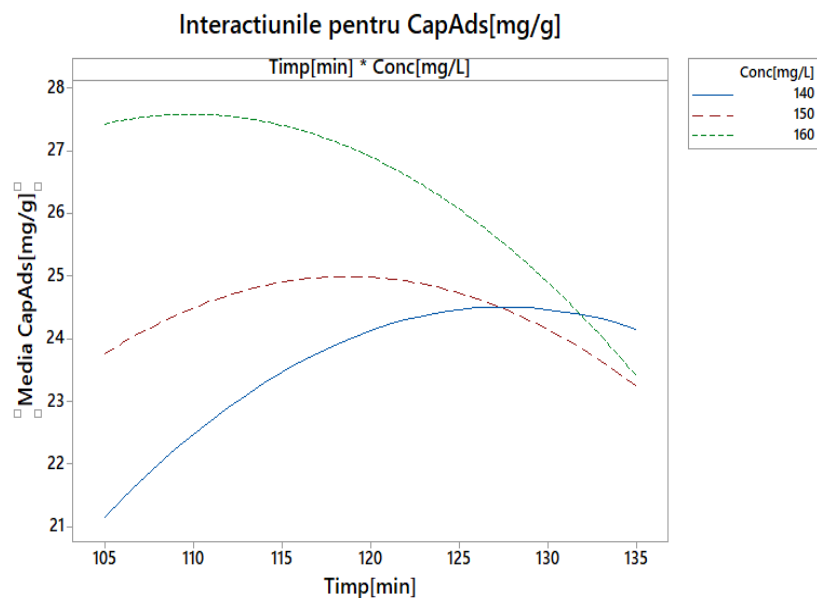


Figura 8.11. Interacțiunile timp de contact-concentrație inițială care se gererează în timpul procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]

136 OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBTIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL

De asemenea, pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG, interacțiunile timp de contact-concentrație inițială sunt prezentate în Figura 8.11.

Curbele pentru concentrația inițială de aur de 140 mg Au(III)/L și 160 mg Au(III)/L sunt aproape paralele și orizontale, ceea ce înseamnă că interacțiunea [Timp de contact - Concentrația inițială] are un efect nesemnificativ.

Se observă faptul că există ușoare interacțiuni între concentrația inițială de 150 mg Au(III)/L și cea de 160 mg Au(III)/L. Practic, interacțiunile nu maschează efectele principale.

Pentru procesul de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG, în Figura 8.13 sunt exemplificate curbele de contur (a) și de suprafață (b) pentru doi dintre factorii de control (timpul de contact și concentrația inițială) în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție.

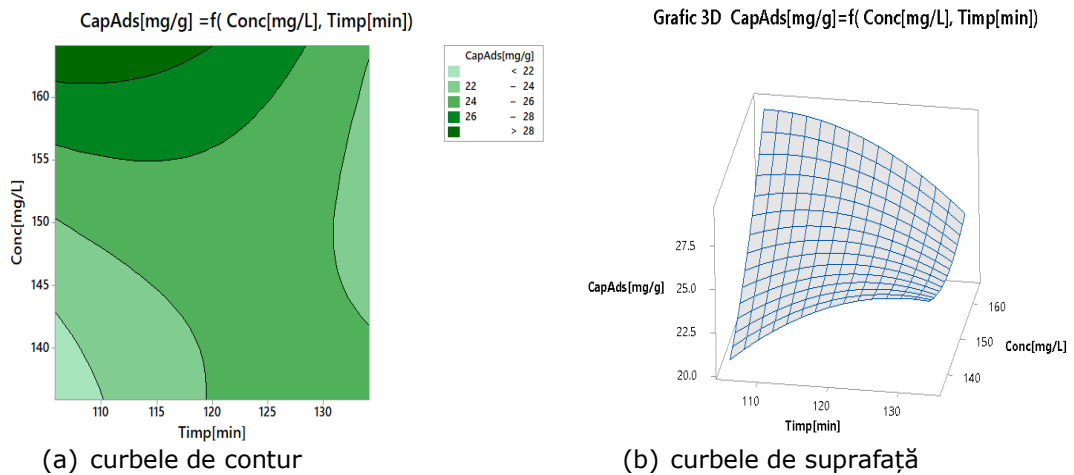


Figura 8.12. Curbele de contur (a) și curbele de suprafață (b) pentru timpul de contact și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]

Capacitatea de adsorbție a Au (III) are un comportament neliniar, având o valoare maximă la timpul de contact de ~115 min și o concentrație inițială în jurul valorii de 28 mg Au(III)/L.

Utilizând facilitatea de optimizare oferită de soft se pot determina condițiile optime pentru timpul de contact și concentrația inițială, în cazul obținerii unei valori maxime a capacității de adsorbție. Aceste optimizări a răspunsului procesului de adsorbție pentru recuperarea Au(III) pe materialul XAD7-AcLG sunt prezentate în Tabel 8.3 și Figura 8.13.

8.1 – EXPERIMENT FACTORIAL – ADSORBȚIE Au(III) 137

Tabel 8.3. Etapa a 2-a, optimizarea răspunsului procesului de adsorbție al Au(III) pe materialul XAD7-AcLG

Adsorbția Au(III) pe materialul XAD7-AcLG		
Parametri	Minim	Ținta
Capacitate de adsorbție [mg/g]	22,44	28,95
Soluția globală		
Timp de contact, [min]	106,14	
Concentrația inițială [mg/L]	164,14	
pH	-	
Răspunsul prezis		
Capacitate de adsorbție [mg/g]	29,27	

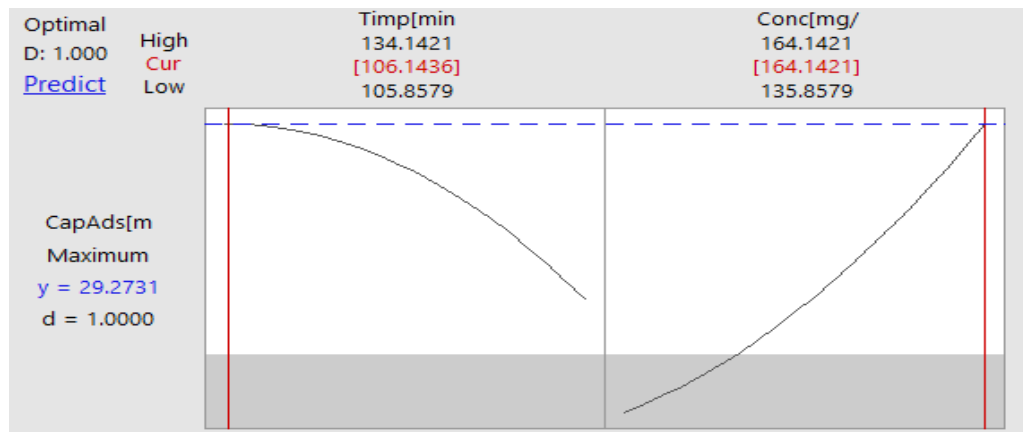


Figura 8.13. Etapa a II-a, optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG [310]

Prin optimizarea răspunsului procesului de adsorbție se observă faptul că la valori ale timpului de contact de ~106 min și o concentrație inițială a Au(III) de ~164 mg Au(III)/L, capacitatea de adsorbție pe materialul XAD7-AcLG are valori cuprinse în intervalul 22,44 mg Au(III)/g ÷ 28,95 mg Au(III)/g.

Pe baza ecuației de regresie a capacității de adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG se poate analiza poziția maximumului timpului de contact funcție de concentrația inițială. Această dependență este prezentată în Figura 8.14, ecuația fiind:

$$\text{MaxTimp de contact (y)} = (0.0117 * y - 3.32) / (-0.01318) \quad (8.3)$$

în care, y = concentrația inițială, [mg/L].

De exemplu, pentru o concentrație inițială de 100 mg Au(III)/L, timpul maxim de contact este 163,1 min și pentru o concentrație inițială de 140 mg Au(III)/L timpul maxim de contact este 127,6 min.

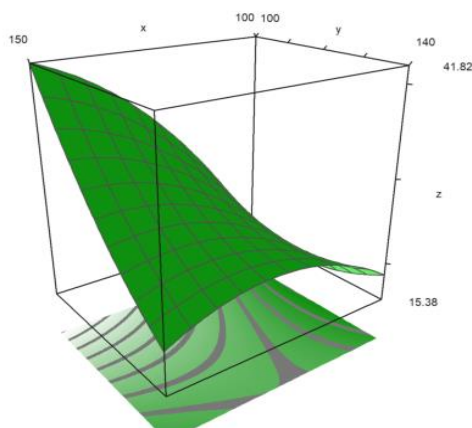


Figura 8.14. Dependența pH-ului de concentrația inițială a Au(III) în procesul de adsorbție pe materialul XAD7-AcLG [310]

Concluzii. Scopul acestor studii de modelare prin design factorial a fost acela de a optimiza procesul de recuperare din soluții apoase a Au(III), prin adsorbție pe materialul XAD7-AcLG.

În acest sens, s-au determinat parametrii care au o influență semnificativă asupra capacității de adsorbție (q) și s-au stabilit valorile optime ale factorilor controlabili (pH, temperatura, timp de contact și concentrație inițială).

Experimentul factorial și proiectarea suprafeței de răspuns a datelor experimentale au demonstrat faptul că procesul de adsorbție a Au(III) din soluțiile apoase depinde în măsură foarte mare de timpul de contact și concentrația inițială și într-o foarte mică măsură, de pH și temperatură. Prin optimizarea procesului de adsorbție s-a constatat faptul că la timp de contact de ~ 106 min și o concentrație inițială a ionilor de Au(III) de ~ 164 mg/L, capacitatea de adsorbție are valoarea de 29,27 mg Au(III)/g. Deoarece capacitatea de adsorbție țintă este 28,95 mg Au(III)/L, datele experimentale se încadrează în intervalul de încredere de 95%; acest interval de încredere este dat de faptul că i se atribuie factorului de conversie k valoarea 2; conform datelor de literatură alegerea factorului k se bazează pe nivelul de încredere; astfel, pentru un nivel de încredere de 95%, k este 2, aceasta fiind varianta uzuală optimă [357].

8.2. Optimizarea procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys prin design factorial

S-au urmărit efectele și interacțiunile proceselor prin optimizarea diferiților parametri: pH, temperatură, timpul de contact, concentrația inițială, în scopul obținerii unei capacități maxime de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys. O prezentare schematică a modelului de adsorbție studiat este reprezentată în Figura 8.15.

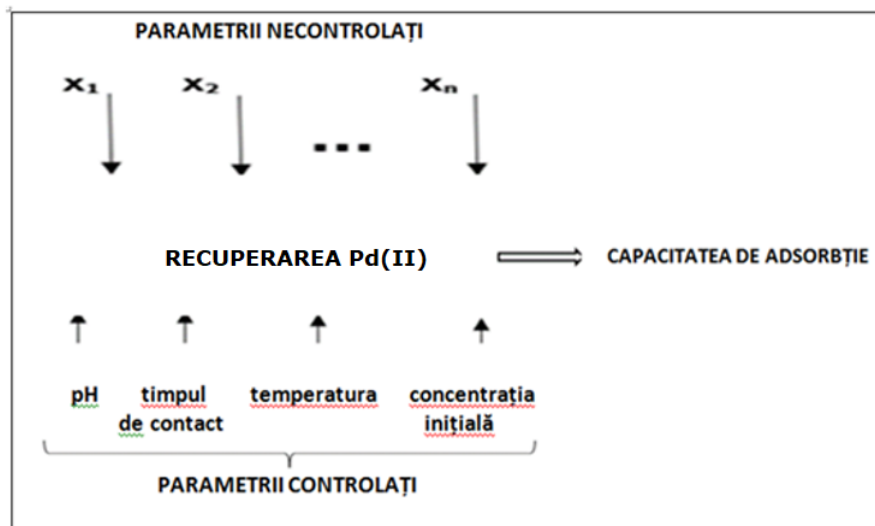


Figura 8.15. Modelul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

În cazul în care mai multe variabile influențează procesul de adsorbție, implicit și capacitatea de adsorbție a materialului adsorbant, este utilă proiectarea unui experiment utilizând analiza statistică în vederea alegerii unor soluții fiabile și eficiente [353 – 355]. Metodologia design-ului factorial și suprafața de răspuns (RSD) permit studiarea efectului factorilor variabili de răspuns și totodată interacțiunile dintre aceștia. Obiectivul studiilor de modelare prin design factorial este optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys.

Experimentul factorial a constat într-o serie de încercări (teste) complete în care s-au efectuat toate combinațiile posibile ale nivelurilor de setare a factorilor de control urmăriți, în cazul de față, a parametrilor care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție. Efectul pe care îl are schimbarea nivelului unui factor (parametru) asupra răspunsului procesului de adsorbție (adică asupra capacității de adsorbție) este denumit efect principal; există și cazuri în care diferența răspunsului pentru două niveluri ale unui factor nu este același la toate nivelurile celorlalți factori astfel încât apar interacțiuni între factorii de control (parametrii procesului). Scopul studiului este determinarea parametrilor care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție și stabilirea valorilor optime ale factorilor controlabili: pH, timp de contact, temperatură și concentrație inițială.

Experimentele având ca și obiectiv optimizarea procesului de adsorbție s-au realizat în două etape și anume: (i) în prima etapă s-a urmărit determinarea variabilelor care au o semnificație importantă asupra procesului de adsorbție și determinarea factorilor controlabili pentru a obține un maxim al capacității de adsorbție și (ii) în etapa a 2-a s-au proiectat modelele suprafeței de răspuns (RSD). Astfel, s-au stabilit factorii controlabili importanți care conduc la obținerea unor capacități maxime de adsorbție [310, 356].

Etapa 1. Experimente liniare

În prima etapă a fost realizat un model de design factorial complet, având 4 factori controlabili și anume: pH-ul soluției, timpul de contact, temperatura și concentrația inițială a Pd(II).

140 OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBTIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL

S-au efectuat 16 rulări ale datelor rezultate în urma experimentului și rezultatele au fost analizate, obținându-se diagrama Pareto, care reprezintă efectul parametrilor de control asupra variabilei de răspuns - capacitatea de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys, rezultate redată în Figura 8.16.

Ecuția de regresie în cazul variabilelor care influențează capacitatea de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys este:

$$\begin{aligned} \text{Cap}_{\text{ads}}[\text{mg/g}] = & -0.5637 + 0.07705 \text{ pH} - 0.001580 \text{ Timp}[\text{min}] + 0.007186 \text{ Temp}[\text{grC}] + \\ & + 0.1039 \text{ Conc}[\text{mg/L}] - 0.000908 \text{ pH} * \text{Timp}[\text{min}] - 0.001128 \text{ pH} * \text{Temp}[\text{grC}] - \\ & - 0.007424 \text{ pH} * \text{Conc}[\text{mg/L}] + 0.000170 \text{ Timp}[\text{min}] * \text{Temp}[\text{grC}] - 0.000186 \text{ Timp}[\text{min}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] - \\ & - 0.001666 \text{ Temp}[\text{grC}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] + 0.000025 \text{ pH} * \text{Timp}[\text{min}] * \text{Temp}[\text{grC}] - \\ & - 0.000077 \text{ pH} * \text{Timp}[\text{min}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] + 0.000052 \text{ pH} * \text{Temp}[\text{grC}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] + \\ & + 0.000025 \text{ Timp}[\text{min}] * \text{Temp}[\text{grC}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] - \\ & - 0.000004 \text{ pH} * \text{Timp}[\text{min}] * \text{Temp}[\text{grC}] * \text{Conc}[\text{mg/L}] \end{aligned} \quad (8.4)$$

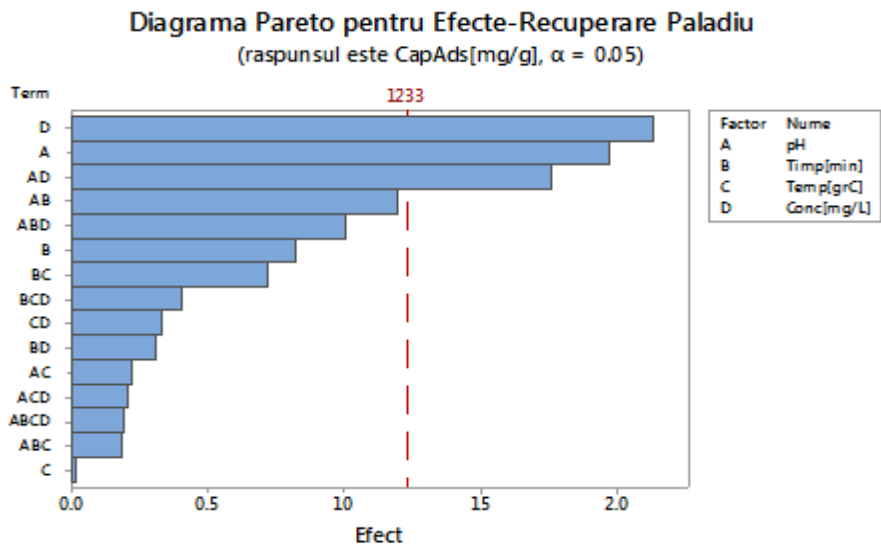


Figura 8.16. Diagrama Pareto - efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys

Din Figura 8.16 se observă faptul că parametrii: (i) concentrația inițială a Pd(II) notată D și (ii) pH-ul notat A, sunt cei care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție, q; (iii) interacțiunea [pH - concentrație inițială] notată AD, influențează semnificativ capacitatea de adsorbție (q) și (iv) interacțiunea [pH - timp de contact] influențează adsorbția într-o măsură care nu este de neglijat.

Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție sunt prezentate în Figura 8.17.

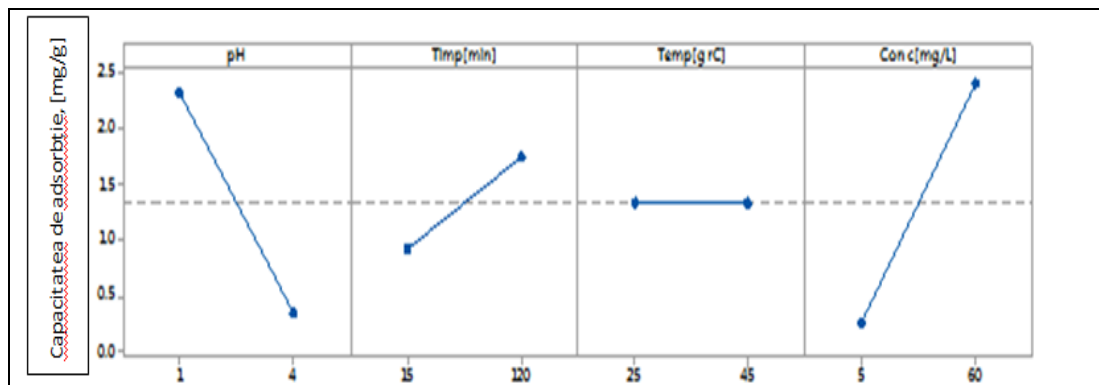


Figura 8.17. Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys

Din Figura 8.17 se observă faptul că este semnificativ efectul puternic negativ pe care îl are pH-ul asupra procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys. De asemenea, concentrația inițială a Pd(II) are un efect puternic pozitiv asupra capacității de adsorbție. Timpul de contact prezintă un efect moderat pozitiv asupra procesului precum și temperatura influențează acest proces, însă acest aspect nu se justifică a se utiliza din cauza cheltuielilor suplimentare necesare asigurării unei temperaturi mai ridicate de lucru.

Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului sub forma capacității de adsorbție sunt prezentate în Figura 8.18.

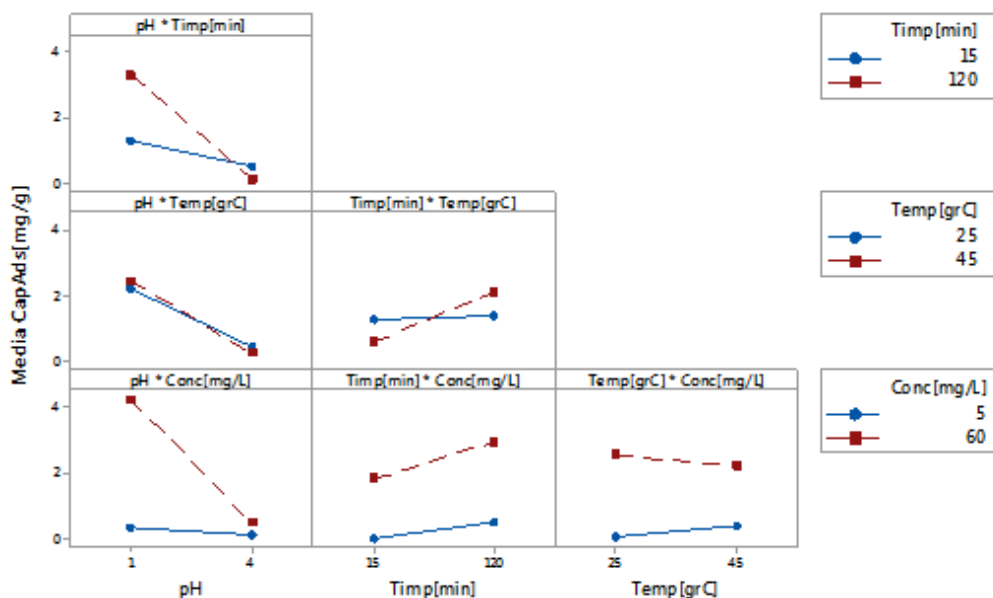


Figura 8.18. Interacțiunile dintre factorii de control și răspunsul procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a ionilor de Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

142 OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBȚIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL

Din datele prezentate în Figura 8.18 se observă următoarele: (i) lipsa paralelismului, ceea ce confirmă faptul că interacțiunile dintre parametrii de control urmăriți sunt semnificative; (ii) interacțiunea [pH - Timp de contact] și interacțiunea [pH - Concentrație inițială] prezintă un efect semnificativ asupra capacității de adsorbție. La limită, prezintă un efect semnificativ asupra capacității de adsorbție și interacțiunea [Timp - Temperatură]. Aceste interacțiuni sunt capabile să schimbe efectul principal al factorilor controlabili. Deoarece uneori aceste interacțiuni pot masca efectele principale ale factorilor de control, acestora li se acordă o atenție deosebită.

În Figura 8.19 sunt prezentate curbele de contur 2D pentru toți factorii de control (pH, timp de contact, temperatură și concentrație inițială), în cazul în care mărimea de ieșire este capacitatea de adsorbție a materialelor studiate.

Din Figura 8.19 se observă o comportare liniară a răspunsului (capacitatea de adsorbție) în raport cu factorii de control: pH, timp de contact, temperatură și concentrația inițială.

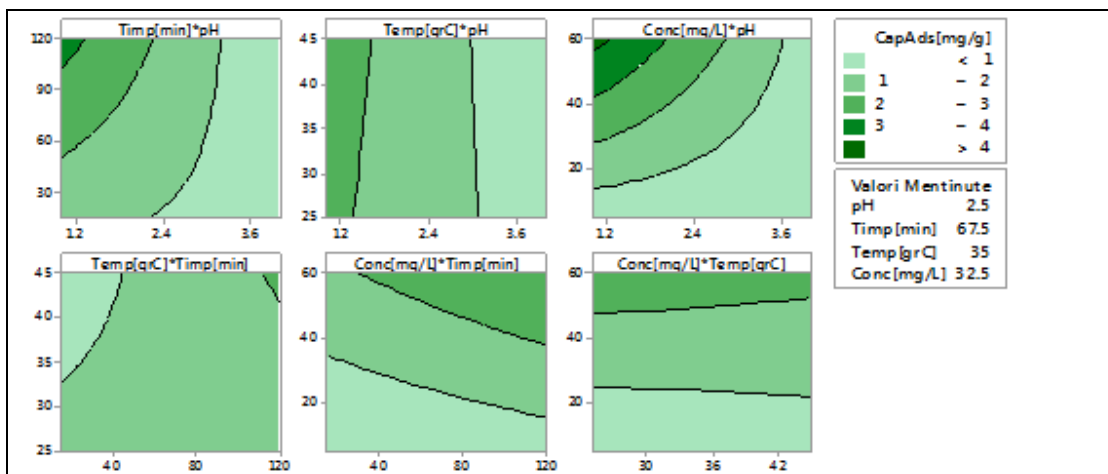


Figura 8.19. Curbele de contur 2D pentru pH, timp de contact, temperatura și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys

În Figura 8.20 sunt prezentate curbele de contur 3D pentru toți factorii de control (pH, timp de contact, temperatură și concentrație inițială), în cazul în care mărimea de ieșire este capacitatea de adsorbție a materialelor studiate.

În Figura 8.20 a curbelor de contur 2D și 3D se observă faptul că interacțiunile [Timp de contact - pH], [Concentrație inițială - pH] și [Temperatură - Timp] prezintă o comportare neliniară.

Există posibilitatea optimizării globale a procesului chimic în cazul recuperării Pd(II) prin adsorbție, prin stabilirea valorilor optime ale factorilor de control (pH, timp de contact, temperatură și concentrație inițială) în scopul maximizării capacității de adsorbție (q , [mg/g]) a materialului adsorbant $MgSiO_3$ -LCys.

144 OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBȚIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL

de tipul modelelor suprafață de răspuns (RSD) cu următoarele valori pentru factorii de control: pH = 0,5 ÷ 2, timp de contact = 110 ÷ 130 min, concentrația inițială a Pd(II) = 50 ÷ 70 mg Pd(II)/L, la valori ale temperaturii de 298 K.

Etapa a 2-a. Experimente neliniare – proiectarea suprafeței de răspuns (RSD). Optimizarea procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

În a doua etapă a experimentelor a fost efectuată proiectarea suprafeței de răspuns pentru doi factori controlabili și anume: pH = 0,5 ÷ 2, timp de contact = 110 ÷ 130 min, concentrația inițială de Pd(II) de 50 ÷ 70 mg Pd(II)/L la valori ale temperaturii de 298 K. Pentru a efectua acest model s-au efectuat de 19 rulări în cazul adsorbției ionilor de Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys. Analiza variabilelor (ANOVA) rezultate pentru proiectarea CCFC este prezentată în Tabel 8.4. Modelul CCFC poate fi rezumat conform datelor prezentate în Tabel 8.5.

Tabel 8.4. Analiza variabilelor (ANOVA) rezultate pentru proiectarea CCFC, pentru procesul de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

Sursa	DF	Adj SS	Adj MS	Valoare F	Valoare P
Model	9	103,370	11,4800	8,41	0,001
Liniar	3	85,350	28,4500	20,83	0,000
pH	1	73,6400	73,6400	53,92	0,000
Timp contact [min]	1	0,29	0,2800	0,21	0,655
Concentrația inițială [mg/L]	1	11,420	11,4200	8,36	0,016
Interacțiuni (valori la pătrat)	3	25,830	8,61000	6,30	0,011
pH·pH	1	19,690	19,6900	14,42	0,003
Timp contact [min] · Timp contact [min]	1	0,031	0,0312	0,02	0,883
Concentrația inițială [mg/L] · Concentrația inițială [mg/L]	1	6,240	6,2400	4,57	0,058
2-căi de interacțiune	3	9,590	3,1900	2,34	0,135
pH · timp contact [min]	1	0,474	0,4740	0,35	0,569
pH · concentrația inițială [mg/L]	1	9,074	9,0742	6,64	0,028
Timp contact [min] · Concentrația inițială [mg/L]	1	0,042	0,0418	0,03	0,865
Eroare	10	13,650	1,3650		
Fără potrivire	5	11,770	2,3500	6,23	0,033
Eroare simplă	5	1,880	0,3700		
Total	19	117,030			

8.2 – EXPERIMENT FACTORIAL – ADSORBȚIE Pd(II) 145

Tabel 8.5. Sumarizarea rezultatelor conform proiectării suprafeței de răspuns (RSD) pentru procesul de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

Procesul	S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)
Adsorbția Pd(II) pe materialul MgSiO ₃ -LCys	1,17	88,33 %	77,83 %	7,69 %

Pentru procesul de adsorbție al Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys ecuația de regresie exprimată în variabile necodificate este:

$$\begin{aligned} \text{CapAds}[\text{mg/g}] = & 19.4 + 5.43 \text{ pH} - 0.013 \text{ Timp}[\text{min}] - 0.786 \text{ Conc}[\text{mg/L}] - \\ & - 2.623 \text{ pH} \cdot \text{pH} + 0.00046 \text{ Timp}[\text{min}] \cdot \text{Timp}[\text{min}] + 0.00656 \text{ Conc}[\text{mg/L}] \cdot \text{Conc}[\text{mg/L}] - \\ & - 0.0324 \text{ pH} \cdot \text{Timp}[\text{min}] + 0.1420 \text{ pH} \cdot \text{Conc}[\text{mg/L}] - 0.00072 \text{ Timp}[\text{min}] \cdot \text{Conc}[\text{mg/L}] \end{aligned} \quad (8.5)$$

Pentru procesul de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys, analiza variabilelor ANOVA a arătat faptul că:

- efectul liniar, unde valoarea $p = 0,00$ și deci $p < 5\%$, are un efect semnificativ asupra capacității de adsorbție, nefiind mascat de interacțiuni; pH-ul, concentrația inițială de Pd(II), interacțiunea $[\text{pH} \cdot \text{pH}]$ și $[\text{pH} \cdot \text{concentrație inițială}]$ au impact semnificativ asupra mediei capacității de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys;
- efectul neliniar (Square) unde valoarea $p = 0,011$ și deci $p > 5\%$, provoacă o curbă/neliniaritate asupra mărimii-răspuns, adică, asupra capacității de adsorbție. Un efect deosebit îl are interacțiunea $[\text{pH} \cdot \text{pH}]$, iar interacțiunea $[\text{Concentrația inițială} \cdot \text{Concentrația inițială}]$ afectează mai puțin mărimea-răspuns, adică capacitatea de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys având valoarea $p = 0,058$ adică, valoarea p este puțin peste 5%.

Pentru a se verifica normalitatea desfășurării procesului s-a urmărit influența pe care o prezintă diferențele dintre valorile observate și valorile modelate, prezentate în Figura 8.22.

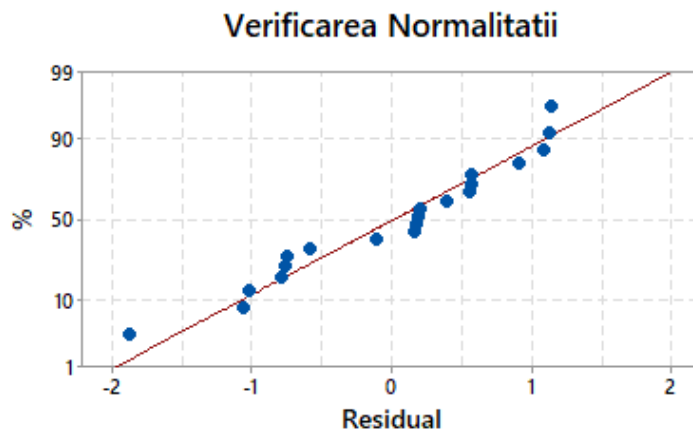


Figura 8.22. Verificarea normalității desfășurării procesului de adsorbție a Pd(II)

Din Figura 8.22 se observă faptul că punctele sunt apropiate de dreaptă, ceea ce confirmă faptul că distribuția este normală. Histogramele decurgerii procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys sunt prezentate în Figura 8.23.

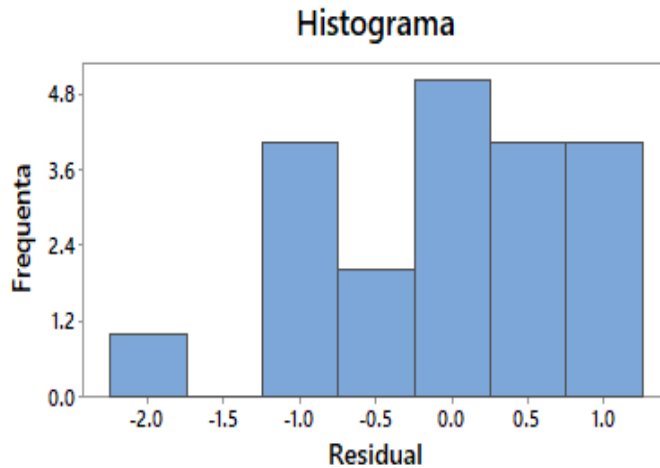


Figura 8.23. Histograma decurgerii procesului de adsorbție a Pd(II)

Histograma prezentată confirmă distribuția normală și destul de simetrică a procesului de adsorbție a Pd(II); anomalia existentă este prezentată în Figura 8.23, și anume, pentru valoarea de (-1,5) lipsesc aceste celule.

Pentru procesul de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys, efectele principale ale factorilor controlați - pH, timp de contact și concentrație inițială - sunt prezentate în Figura 8.24.

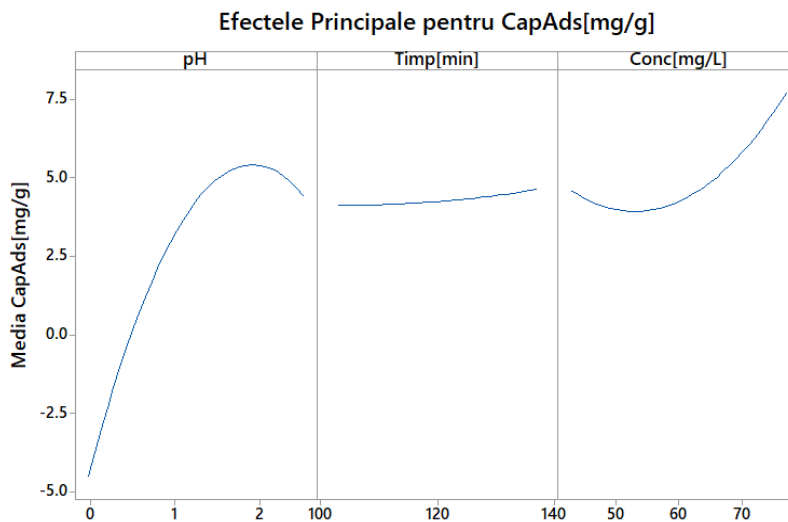


Figura 8.24. Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys

Pentru procesul de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys se observă faptul că pH-ul are un puternic efect pozitiv, concentrația inițială prezintă efect pozitiv, în schimb, timpul de contact nu prezintă un efect semnificativ. pH-ul prezintă un maximum în jurul valorii pH = 2. Pentru procesul de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys, interacțiunile [pH - Timp de contact], [pH - Concentrație inițială] și [Timp - Concentrație inițială] sunt prezentate în Figura 8.25.

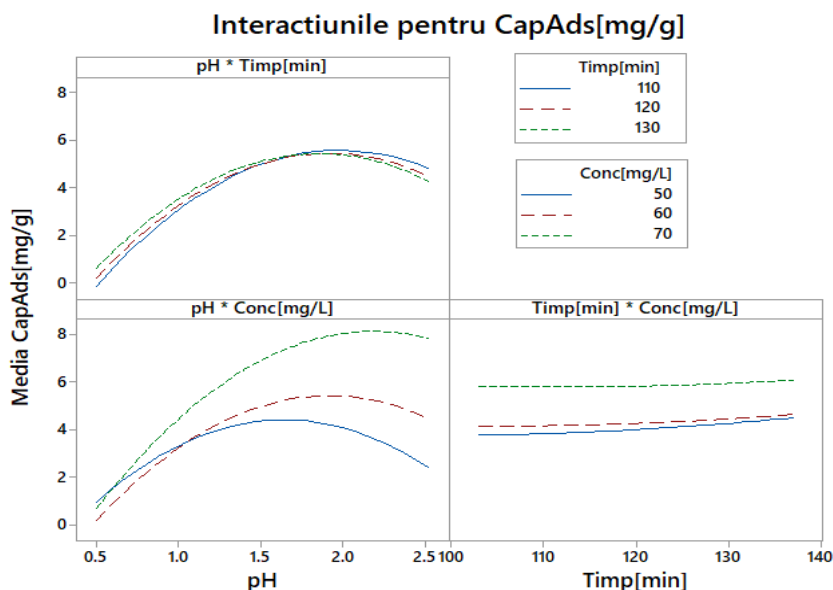


Figura 8.25 Interacțiunile care se generează în timpul procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-Lcys

Curbele prezentate în Figura 8.25 specifice procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys arată faptul că pentru interacțiunile [pH · Timp de contact (min)] și [Timp (min) · Concentrație inițială (mg/L)] acestea sunt aproape paralele și orizontale, ceea ce înseamnă că aceste interacțiuni au un efect nesemnificativ. De asemenea, se observă faptul că există interacțiuni semnificative între [pH · Concentrația inițială (mg/L)]. Practic, interacțiunile nu maschează efectele principale.

Pentru procesul de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys sunt exemplificate curbele de contur – Figura 8.26.a) și Figura 8.26.b) – pentru trei dintre factorii de control (pH, timp de contact și concentrația inițială) pentru cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție.

Din Figura 8.26.a) se observă faptul că variația pH-ului este parametrul care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție a materialului, în schimb variația timpului de contact și variația concentrației inițiale a Pd(II) nu influențează capacitatea de adsorbție.

Din Figura 8.26.b), din reprezentarea curbelor 3D se evidențiază faptul că procesul de adsorbție are un caracter neliniar, obținându-se valori maxime ale capacității de adsorbție a materialului pentru valori maxime ale pH-ului și ale concentrației inițiale pentru Pd(II).

148 OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBTIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL

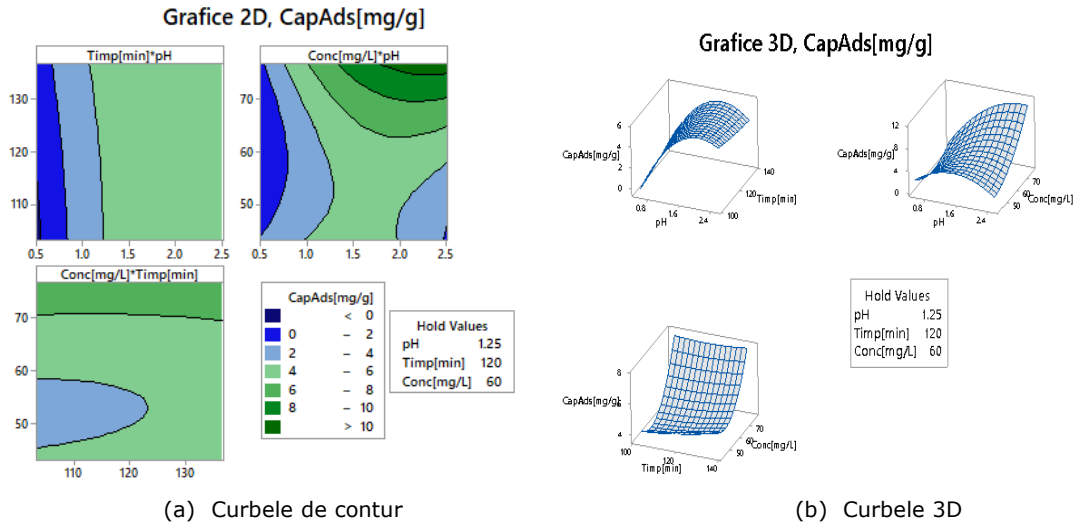


Figura 8.26. Curbele de contur (a) și curbele 3D (b) pentru pH, timpul de contact și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys

Se pot determina condițiile optime pentru timpul de contact și concentrația inițială în cazul obținerii unei valori maxime a capacității de adsorbție. Aceste optimizări ale răspunsului procesului de adsorbție pentru recuperarea Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys sunt prezentate în Tabel 8.6 și în Figura 8.27.

Tabel 8.6. Etapa a 2-a, optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

Adsorbția Pd(II) pe materialul MgSiO ₃ -LCys		
Parametri	Minim	Ținta
Capacitate de adsorbție [mg/g]	8,32	9,4
Soluția globală		
Timp de contact, [min]	103,2	
Concentrația inițială [mg/L]	76,8	
pH	2,47	
Răspunsul prezis		
Capacitate de adsorbție [mg/g]	11,68	

Prin optimizarea răspunsului procesului de adsorbție se observă faptul că la valori ale pH-ului de ~ 2,47, timpului de contact este de ~103 min și la o concentrație inițială a Pd(II) de ~76,8 mg Pd(II)/L, capacitatea de adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys este de ~ 11,68 mg Pd(II)/g.

8.2 – EXPERIMENT FACTORIAL – ADSORBȚIE Pd(II) 149

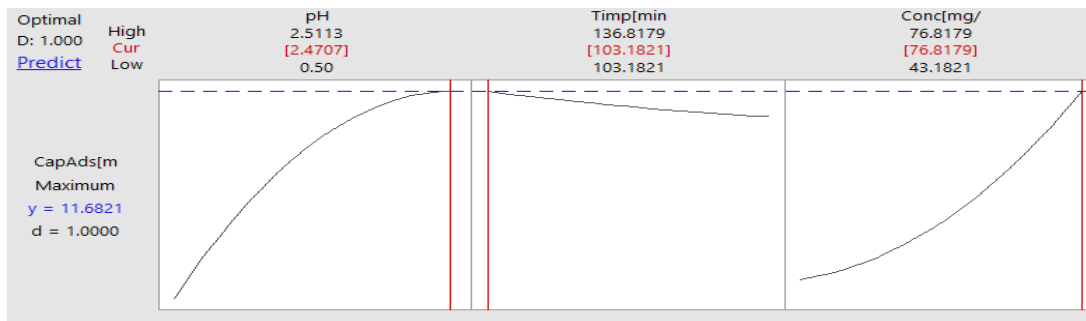


Figura 8.27. Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys

Pe baza ecuației de regresie a capacității de adsorbție a Pd(II) se poate analiza poziția maximumului pH-ului în funcție de concentrația inițială. Această dependență este prezentată în Figura 8.28.

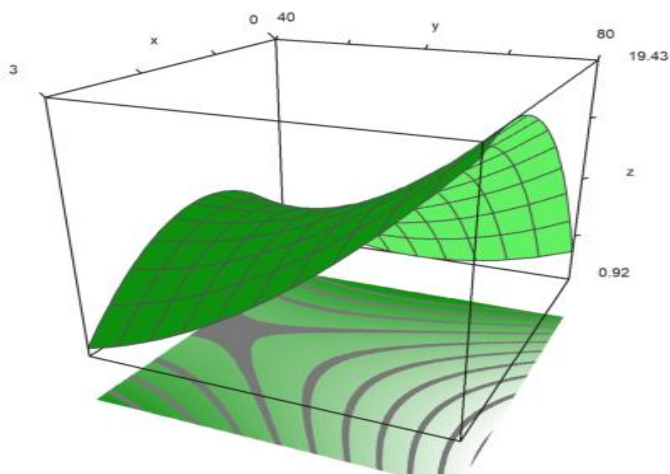


Figura 8.28. Reprezentare 3D - dependența pH-ului de concentrația inițială a Pd(II) în procesul de adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys

Derivata capacității de adsorbție a Pd(II) în raport cu pH, cu notațiile pH=x, Conc=y și Timp=120 min (valoare menținută constantă):

$$\frac{\delta \text{CapAds}}{\delta x} = 0.142 y - 5.246 x + 1.542 \quad (8.6)$$

Anularea derivatei $\frac{\delta \text{CapAds}}{\delta x} = 0$, pentru a obține maximumul CapAds, conduce la dependența:

$$\text{Max_pH}(y) = (1.542 + 0.142 * y) / (5.246) \quad (8.7)$$

150 OPTIMIZAREA PROCESULUI DE ADSORBȚIE A Au(III) și Pd(II) PRIN DESIGN FACTORIAL

Aceasta, în domeniul de concentrații Conc. = 40...80 mgPd(II)/L, are forma din Figura 8.29.

Exemplu de valori: Max_pH(40)= 1,377, Max_pH(80)= 2,459

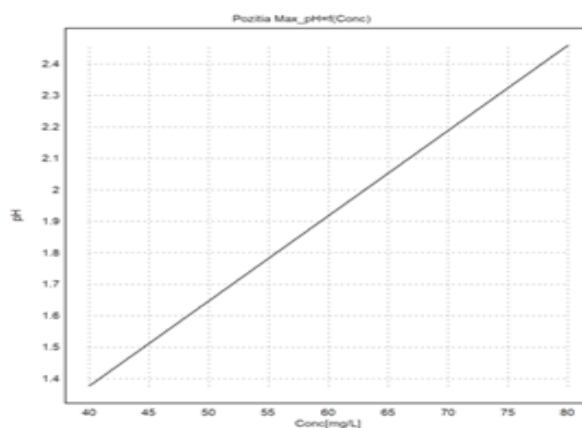


Figura 8.29. Dependența pH-ului de concentrația inițială a Pd(II) în procesul de adsorbție pe materialul MgSiO₃-Lcys

Concluzii. Scopul acestor studii de modelare prin design factorial a fost acela de a optimiza procesul de recuperare din soluții apoase a Pd(II) prin adsorbție pe materialul MgSiO₃-LCys. În acest sens, s-au determinat parametri care au o influență semnificativă asupra capacității de adsorbție (q) și s-au stabilit valorile optime ale factorilor controlabili (pH, temperatura, timp de contact și concentrație inițială).

Metodologia de proiectare a suprafeței de răspuns (RSM - Response Surface Methodology) și design-ul suprafeței de răspuns (RSD - Response Surface Design) a datelor experimentale au demonstrat faptul că procesul de adsorbție a Pd(II) din soluțiile uzate pe materialul MgSiO₃-LCys depinde în măsură foarte mare de pH, timpul de contact și concentrația inițială și într-o foarte mică măsură, depinde de temperatură.

Prin optimizarea procesului de adsorbție s-a constatat că la pH ~ 2,47, timp de contact de ~103 min și o concentrație inițială a Pd(II) de ~76,8 mg/L, capacitatea de adsorbție este de 11,68 mg Pd(II)/g.

9. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Teza de doctorat este structurată în două părți, 9 capitole, respectiv 178 pagini.

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

Creșterea cantității de deșeuri chimice cu impact semnificativ negativ asupra mediului necesită îmbunătățirea continuă a proceselor, a metodelor de determinare și de recuperare a poluanților, în mod special fiind vizată recuperarea metalelor prețioase.

Pentru recuperarea metalelor prețioase din soluții uzate, convențional se utilizează precipitarea, coagularea și filtrarea, osmoza inversă, schimbul ionic și adsorbția. Totodată, este bine știut faptul că metodele tradiționale utilizate pentru recuperarea metalelor din soluțiile uzate sunt scumpe și prezintă riscul generării altor deșeuri. Astfel, atenția acordată implementării metodelor noi în vederea recuperării acestor metale din soluțiile uzate prin stabilirea unor tehnologii fără impact negativ asupra mediului, face obiectul programelor de cercetare la cel mai înalt nivel.

Pentru a îmbunătăți proprietățile adsorbante ale materialelor, în special capacitatea de adsorbție a acestora, adsorbția fiind una dintre metodele des întâlnite printre procedeele de recuperare a ionilor metalici din soluțiile uzate, se recurge tot mai des la funcționalizarea prin impregnare a unor suporturi inerte cu grupări active, suporturi de natură organică sau anorganică.

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

Cercetările reflectate în această teză de doctorat au avut ca **obiectiv principal** obținerea unor materiale noi cu proprietăți proiectate pentru recuperarea Au(III) și Pd(II), având în vedere faptul că aceste metale sunt cunoscute pentru aplicațiile lor multiple și pentru valoarea lor.

Obiectivele specifice ale tezei au fost: (i) obținerea noilor materiale prin funcționalizare prin impregnare; (ii) caracterizarea fizico-chimică și testarea materialelor obținute, în vederea recuperării prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu; (iii) stabilirea condițiilor optime de recuperare prin adsorbție în regim static și în regim dinamic; (iv) stabilirea mecanismelor proceselor de recuperare prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu; (v) optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție în regim static a ionilor de aur și paladiu prin design factorial; (vi) studii de adsorbție – desorbție, stabilindu-se numărul de cicluri de adsorbție-desorbție și (vii) obținerea aurului și paladiului metalic în urma calcinării materialelor adsorbante epuizate.

Activitățile întreprinse pentru atingerea obiectivelor acestei teze de doctorat au fost:

- ✓ obținerea unor materiale cu proprietăți proiectate în vederea recuperării prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu din soluții uzate;
- ✓ caracterizarea fizico-chimică a noilor materiale în vederea evidențierii prezenței grupărilor active (extractanților) pe suprafața suportului inert și a proprietăților adsorbante;
- ✓ - selectarea materialelor care se evidențiază prin proprietăți adsorbante bune pentru recuperarea prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu;

152 CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

- ✓ stabilirea condițiilor optime de recuperare prin adsorbție în regim static a ionilor de aur și paladiu și anume: raportul S : L, pH, timp de contact, temperatură, concentrația inițială a ionilor metalici;
- ✓ stabilirea condițiilor optime de recuperare prin adsorbție în regim dinamic în coloana de adsorbție cu pat fix, a ionilor de aur și paladiu și anume: înălțimea stratului de material, timpul de contact în coloana de adsorbție, volumul de soluție trecut prin coloana de adsorbție, debitul de curgere prin coloana de adsorbție;
- ✓ stabilirea mecanismelor proceselor de recuperare prin adsorbție a ionilor de aur și paladiu prin studii cinetice, termodinamice și de echilibru, în cazul adsorbției în regim static și prin studii cinetice și studii privind descrierea curbei de străpungere în cazul adsorbției în regim dinamic;
- ✓ optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție în regim static a ionilor de aur și paladiu prin design factorial, în vederea alegerii unor soluții fiabile și eficiente;
- ✓ stabilirea eficienței materialelor prin studii de adsorbție-desorbție, stabilindu-se și numărul de cicluri;
- ✓ obținerea aurului și paladiului metalic prin prelucrarea materialelor adsorbante epuizate.

În studiile întreprinse s-au obținut **80 materiale** prin funcționalizare prin impregnare, prin metoda SIR (Solvent Impregnated Solvent) și prin ultrasonare. Ca suport s-au utilizat două rășini comerciale de tipul Amberlite XAD4 (matrice de stiren-divinil-benzen) și Amberlite XAD7 (matrice acrilică), un suport anorganic - silicatul de magneziu, $MgSiO_3$ și un biopolimer - celuloza, iar ca și extractanți s-au utilizat aminoacizii: acid L-glutamic (AcLG) și L-cisteina (LCys). S-a variat raportul suport : extractant, iar pentru a stabili raportul optim s-au efectuat studii de adsorbție a Au(III) și Pd(II). S-a urmărit stabilirea celei mai eficiente metode de funcționalizare prin impregnare și stabilirea materialelor cu afinitatea cea mai bună pentru Au(III), respectiv pentru Pd(II).

Astfel, **raportul masic optim, suport : extractant** pentru a se obține cea mai bună capacitate de adsorbție a fost de **1 g : 0,1 g**. Atât prin funcționalizarea prin impregnare prin metoda SIR, cât și prin funcționalizarea prin **ultrasonare**, comportarea materialelor în timpul adsorbției a fost asemănătoare, însă ultrasonarea este un procedeu mai rapid (**10 min**) spre deosebire de metoda SIR (24 h), sintezele ulterioare s-au realizat prin ultrasonare. S-a constatat faptul că Au(III) prezintă afinitate mai bună pentru materialul XAD7-AcLG și Pd(II) prezintă afinitate mai bună pentru materialul $MgSiO_3$ -LCys. Materialele XAD4-AcLG, XAD4-LCys, Celuloza-AcLG, Celuloza-Lcys, $MgSiO_3$ -AcLG și XAD7-LCys prezintă afinitate nesemnificativă pentru cei doi ioni metalici.

Pentru a se evidenția prezența grupărilor active specifice celor doi aminoacizi pe suprafața suporturilor, s-au efectuat o serie de investigații fizico-chimice. Astfel, materialele obținute prin funcționalizarea prin impregnare, selectate pentru studiile ulterioare, au fost caracterizate prin metode fizico-chimice: (i) microscopie electronică de baleiaj - **SEM**, (ii) spectroscopie de raze X cu dispersie de energie - **EDX** și (iii) spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier - **FT-IR**; (iv) microscopie de forță, AFM, pentru a investiga suprafața materialului; (v) s-a determinat suprafața specifică și volumul porilor prin metoda **BET** (Brunauer-Emmet-Teller); (vi) s-a stabilit punctul de sarcină nulă, **pH_{pzc}** pentru a se stabili pH-ul la care sarcina suprafeței materialului este egală cu zero.

Grupările active (-NH₂, -SH, -COOH) ale extractanților AcLG și LCys îmbunătățesc semnificativ capacitatea de adsorbție a noilor materiale, XAD7-AcLG și $MgSiO_3$ -LCys. Imaginile obținute prin **microscopie electronică de baleiaj, SEM** confirmă prezența extractanților pe suprafața materialelor și **spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, EDX**, indică din punct de vedere calitativ prezența pick-urilor

specifice atomilor din grupările active ale aminoacizilor. Vibrațiile specifice legăturilor cu grupări active au fost confirmate utilizând spectroscopia **în infraroșu cu transformată Fourier** (FT-IR).

Imaginile tridimensionale ale suprafețelor materialelor XAD7-AcLG și MgSiO₃-LCys obținute prin funcționalizarea prin impregnare, generate prin **microscopie de forță atomică - AFM**, evidențiază modificările morfologice datorate funcționalizării.

S-au determinat **suprafețele specifice** ale materialelor (metoda BET) înainte și după modificarea prin funcționalizare a acestora cu grupări active. S-a constatat faptul că suprafața specifică se micșorează de la 300 m²/g pentru XAD7 la 275 m²/g pentru XAD7-AcLG și de la 289 m²/g pentru MgSiO₃ la 166 m²/g pentru MgSiO₃-LCys, ceea ce confirmă faptul că porii materialelor-suport sunt ocupați de către extractanți.

Pentru ambele materiale, volumul total al porilor crește de la 0,44 cm³/g pentru XAD7 la 0,48 cm³/g pentru XAD7-AcLG și de la 0,33 cm³/g pentru MgSiO₃ la 0,43 cm³/g pentru MgSiO₃-LCys, ceea ce confirmă faptul că funcționalizarea prin impregnare a suporturilor s-a realizat fie prin pătrunderea aminoacidului în porii acestuia, fie prin adsorbția la suprafața sa.

Pe baza determinării **pH_{pzc}**-ului s-a stabilit faptul că materialul XAD7-AcLG are pH_{pzc} ~ 4, iar materialul MgSiO₃-LCys are pH_{pzc} ~ 6,2; adsorbția cationilor este favorizată la valori ale pH > pH_{pzc} și adsorbția anionilor este favorizată la valori ale pH < pH_{pzc}.

Pentru a se stabili condițiile în care se poate recupera Au(III) și Pd(II) din soluțiile uzate prin **adsorbție în regim static**, s-a studiat rolul parametrilor specifici procesului și anume: raportul S : L; pH-ul soluției cu Au(III), respectiv cu Pd(II); timpul de contact; temperatura și concentrația inițială de Au(III), respectiv de Pd(II). Astfel:

- ✓ s-a constatat faptul că odată cu creșterea raportului S : L crește eficiența procesului de adsorbție al Au(III) pe materialul XAD7-AcLG, respectiv al Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys până la raportul **S : L = 0,1 g : 25 mL**, după care eficiența procesului rămâne constantă, indiferent de raportul S : L;
- ✓ eficiența maximă de adsorbție a Au(III) la raportul S : L = 0,1 g : 25 mL a fost ~94%, iar în cazul adsorbției Pd(II), eficiența maximă a fost ~64%; acesta este raportul la care s-au efectuat studiile ulterioare;
- ✓ din studiul efectului pH-ului soluțiilor de Au(III) asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-AcLG, respectiv efectul pH-ului soluțiilor de Pd(II) asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys s-a constatat faptul că adsorbția **Au(III)** decurge cu o capacitate de adsorbție bună în intervalul de **pH = 1÷4**, iar adsorbția **Pd(II)** decurge cu o capacitate de adsorbție bună în intervalul de pH = **1÷3**; astfel, studiile ulterioare s-au efectuat pentru ambele metale la pH < 4;
- ✓ timpul de contact afectează procesul de adsorbție și influențează capacitatea de adsorbție a materialelor XAD7-AcLG și MgSiO₃-LCys, observându-se faptul că, odată cu creșterea timpului de contact, capacitatea de adsorbție a materialului crește până la un timp de contact de 60 de min, după care rămâne constantă, atingându-se echilibrul; după 60 de min, capacitatea de adsorbție a fost de ~ 1,2 mg Au(III)/g, respectiv, de ~ 1,5 mg Pd(II)/g; studiile ulterioare s-au realizat la un timp de contact de **60 min**;
- ✓ temperatura influențează procesul de adsorbție pozitiv, crescând capacitatea de adsorbție a materialelor XAD7-AcLG și MgSiO₃-LCys, însă din punct de vedere economic nu se justifică o creștere a temperaturii. Studiile ulterioare s-au realizat la temperatura de **298 K**;
- ✓ capacitatea maximă de adsorbție a materialului XAD7-AcLG a fost de 14,23 mg Au(III)/g pentru concentrația inițială a Au(III) de ~75 mg Au(III)/L;
- ✓ capacitatea maximă de adsorbție a materialului MgSiO₃-LCys a fost de 9,23 mg Pd(II)/g pentru concentrația inițială a Pd(II) de ~40 mg Pd(II)/L.

154 CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Totodată, pentru a descrie mecanismul procesului de adsorbție s-au efectuat studii cinetice, termodinamice și de echilibru. S-au stabilit valoarea energiei de activare și capacitatea maximă de adsorbție a materialelor.

Astfel:

- ✓ din studiile cinetice s-a constatat faptul că **modelul cinetic de pseudo-ordin doi** este modelul care modelează cel mai bine datele experimentale; acest fapt reiese din valorile coeficienților de regresie - R^2 pentru cele trei temperaturi, valori care sunt apropiate de valoarea 1; totodată, se constată faptul că valoarea capacității de adsorbție obținută din calcul este mai aproape de valoarea capacității de adsorbție obținută experimental pentru modelul cinetic de pseudo-ordin doi;
- ✓ pe baza datelor experimentale s-a calculat **energia de activare**, aceasta fiind de 10,1 KJ/mol, pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Au(III) pe materialul XAD7-AcLG și de 15,6 KJ/mol pentru procesul de recuperare prin adsorbție a Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys;
- ✓ datele experimentale pentru ambele procese de recuperare, se modelează cu un coeficient de determinare ~ 1 , după modelul **Sips**;
- ✓ din studiile termodinamice s-a stabilit faptul că procesul de recuperare a Au(III), respectiv, a Pd(II) prin adsorbție, este un proces **spontan, endoterm**, de natură **fizico-chimică** și are loc la interfața solid-lichid.

Pe lângă adsorbția în regim static, **adsorbția în regim dinamic** în coloana de adsorbție cu pat fix, prezintă ca și avantaje faptul că: (i) sistemul presupune adsorbția continuă, adsorbantul fiind continuu în contact cu adsorbitul; (ii) este o tehnică ușoară și ieftină; (iii) poate fi utilizată la scară industrială.

S-au efectuat studii de recuperare a Au(III) și Pd(II) în regim dinamic, în coloana de adsorbție cu pat fix. Datele experimentale obținute au urmărit corelarea volumului de efluent trecut peste cantități, respectiv înălțimi diferite de material adsorbant, cu timpul necesar pentru a străpunge coloana.

S-a constatat faptul că:

- ✓ odată cu scăderea cantității de material adsorbant, respectiv a **înălțimii stratului** acestuia, volumul de efluent trecut peste material, respectiv **timpul** necesar până în momentul străpungerii scade;
- ✓ concentrația adsorbatului urmează o curbă în formă de S cu capete asimptotice care se apropie la capete de valoarea zero și de concentrația inițială;
- ✓ zona de transfer de masă (**MTZ**) este suprafața activă a patului de material adsorbant unde are loc adsorbția ionului metalic. Soluția cu ionul metalic trece peste un pat de material adsorbant inițial. În partea de sus a coloanei, materialul adsorbant captează rapid ionii de metal din soluție imediat ce intră în contact cu aceștia, aceasta fiind denumită zonă de adsorbție primară (PSZ); zona PSZ este delimitată între concentrația reziduală a ionilor metalici la momentul 1 (unu), C_1 și concentrația reziduală a ionilor metalici la momentul t , C_t . Astfel, prima parte a lichidului care se colectează după trecerea prin coloana cu pat fix este fără ioni metalici (este zona în care concentrația reziduală a ionilor metalici tinde spre zero). Pe măsură ce secvența de volum de soluție cu ionul metalic trece peste patul fix de material adsorbant crește, începe să se definească o zonă de adsorbție în care apare transferul de masă (MTZ).

Pentru o proiectare judicioasă a procesului de adsorbție al Au(III) pe materialul XAD7-AcLG și al Pd(II) pe materialul MgSiO₃-LCys în regim dinamic în coloana de adsorbție cu pat fix, datele experimentale corespunzătoare curbelor de străpungere obținute au fost modelate cu ajutorul a trei **modele matematice empirice** și anume, modelul Bohart-Adams, Yoon-Nelson și Thomas, stabilindu-se faptul că modelul Thomas

este cel care descrie cel mai bine procesul de recuperare a Au(III), respectiv a Pd(II) prin adsorbție în regim dinamic în coloana de adsorbție cu pat fix.

Pentru un material adsorbant este foarte important **numărul de cicluri de adsorbție-desorbție** la care acesta poate fi supus. Rentabilitatea, fezabilitatea și sustenabilitatea unui proces de adsorbție sunt în esență influențate de posibilitățile de regenerare ale materialului adsorbant. Studiile de desorbție dovedesc aplicabilitatea practică a procesului de adsorbție în ceea ce privește re folosirea stratului fix de material adsorbant în coloană, după epuizare.

Pentru a stabili gradul de reutilizare al materialului XAD7-AcLG utilizat pentru recuperarea Au(III), respectiv a materialului MgSiO₃-LCys utilizat pentru recuperarea Pd(II) s-au efectuat studii de adsorbție-desorbție și s-a stabilit numărul de cicluri de adsorbție-desorbție.

Astfel, materialul **XAD7-AcLG se poate utiliza în 5 cicluri** de adsorbție-desorbție, iar materialul **MgSiO₃-LCys se poate utiliza în 3 cicluri** de adsorbție-desorbție.

Gradul de desorbție al materialului XAD7-AcLG care reține ionii de Au(III) variază între 83% și 34%, iar al materialului MgSiO₃-LCys care reține ionii de Pd(II) variază între 52,5% și 12,9%.

Experimentul factorial a constatat într-o serie de încercări (teste) complete în care s-au efectuat toate combinațiile posibile ale nivelurilor de setare a factorilor de control urmăriți, în cazul de față, a parametrilor care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție.

Procesele de proiectare experimentală permit studiul simultan al efectelor pe care mai mulți factori le pot avea asupra optimizării unui anumit proces. Pe de altă parte, experimentul factorial permite măsurarea interacțiunii dintre diferitele grupuri de factori. Planificarea experimentelor reprezintă o serie de teste cu scopul modificării variabilelor procesului.

Optimizarea procesului de adsorbție determină intervalul de setare al factorilor de intrare influențabili care oferă cel mai bun răspuns procesului. S-au utilizat și experimente liniare și experimente neliniare, urmărindu-se ca răspunsul procesului să vizeze variabila de ieșire, care în acest caz este capacitatea de adsorbție, identificându-se intervalul valorilor factorilor de intrare cu care se poate obține o valoare maximă a acesteia.

Funcțiile obiectiv (variabile dependente) definesc și evaluează cantitativ comportamentul și tendințele de evoluție ale sistemului supus cercetării, în condiții normale. S-au urmărit efectele și interacțiunile proceselor prin optimizarea diferiților parametri: pH-ul, temperatura, timpul de contact, concentrația inițială. Aceștia au fost urmăriți în scopul obținerii unei capacități maxime de adsorbție a materialelor XAD7-AcLG și MgSiO₃-LCys.

Prin optimizarea procesului de adsorbție s-a constatat faptul că:

- ✓ la timp de contact de ~106 min și o concentrație inițială a ionilor de Au(III) de ~164 mg Au(III)/L, capacitatea de adsorbție are valoarea de 29,27 mg Au(III)/g;
- ✓ la pH de ~ 2,47, timp de contact de ~103 min și o concentrație inițială a ionilor de Pd(II) de ~76,8 mg Pd(II)/L, capacitatea de adsorbție este de 11,68 mg Pd(II)/g.

Materialul XAD7-AcLG epuizat în urma recuperării Au(III) prin adsorbție a fost calcinat la 600°C, timp de 240 min, pentru a se îndepărta partea organică și **a se obține aur metalic** căruia i se pot atribui diverse aplicații. De asemenea, materialul MgSiO₃-LCys epuizat în urma recuperării prin adsorbție a Pd(II) a fost calcinat, obținându-se **paladiu metalic**. Metalele obținute pot fi utilizate ulterior în diferite domenii: electronică, medicină, industria chimică, obținerea catalizatorilor etc.

156 CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

În prezent, pentru tratarea soluțiilor uzate, procesul de adsorbție este foarte atractiv, mai puțin poluant și eficient, însă cu o eficiență moderată (costuri ceva mai mari față de alte metode). Având în vedere faptul că în procesul de adsorbție are loc un transfer al componentilor-țintă (poluanții care trebuie reținuți), în acest caz al **Au(III)** și al **Pd(II)**, din soluțiile uzate pe suprafața materialelor-suport obținute prin funcționalizarea prin impregnare (și anume, XAD7-ACLG, respectiv, MgSiO₃-LCys), se conturează trei etape de bază:

- (i) migrarea ionilor metalici din soluție spre suprafața materialului adsorbant;
- (ii) migrarea ionilor metalici din zona relativ mică a suprafeței externe a materialului adsorbant către porii fiecărei particule a materialului adsorbant, datorită suprafeței specifice mari a materialului adsorbant;
- (iii) difuzia ionilor metalici în porii materialului adsorbant, urmând ca procesul de transfer al ionilor metalici să se încheie după atingerea echilibrului.

Din cauza mecanismelor complexe implicate în procesul de adsorbție, estimarea valorii posibilei capacități de adsorbție a ionilor metalici pe materialele adsorbante obținute prin funcționalizarea prin impregnare, se face prin proceduri de proiectare empirică care se bazează pe condițiile de echilibru de adsorbție și pe faptul că se utilizează modele care presupun că noile materiale adsorbante sunt omogene. Deoarece se urmărește recuperarea unor ioni ai metalelor prețioase (aur și paladiu) din soluțiile uzate, procesele de adsorbție aplicate sunt influențate de faptul că pot interveni interacțiuni între componente, interferențe diverse, impurități sub formă solidă ca și particule fine etc. O posibilă optimizare a procesului de adsorbție, având în vedere aceste variabile, ține cont de:

- (i) pH-ul de lucru;
- (ii) faptul că noile materialele adsorbante prezintă afinitate/sefectivitate pentru compusul-țintă, iar pentru ceilalți componente care interferează, reținerea ar trebui să aibă loc ulterior;
- (iii) pentru apele uzate este necesară o pretratare etc.

Având în vedere aceste aspecte, s-a propus o schemă simplă de lucru ca suport pentru o posibilă proiectare a proceselor de adsorbție, prezentată în Figura 9.1.

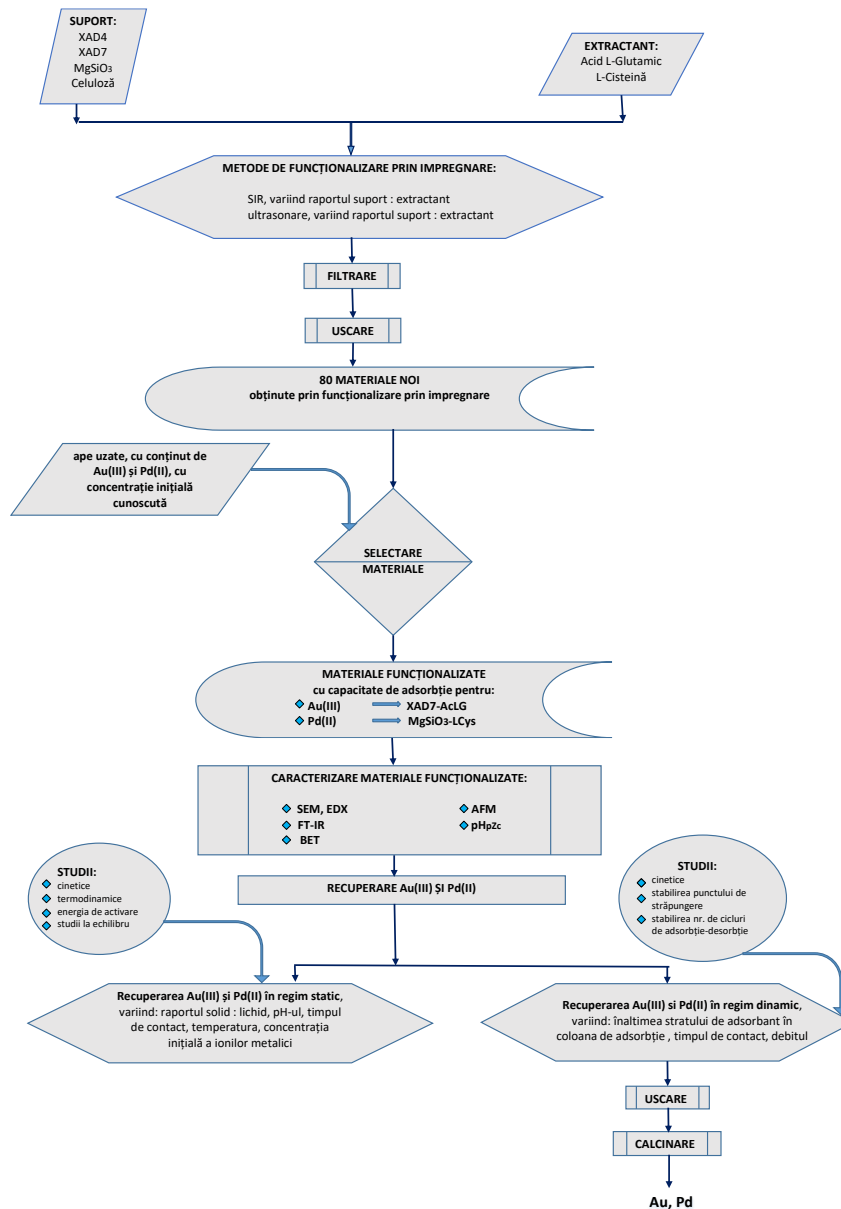


Figura 9.1. Schema de lucru pentru proiectarea proceselor de adsorbție

Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea și / sau comunicarea în total a 6 lucrări științifice în reviste indexate în Web of science, Clarivate Analytics.

Dintre acestea: 6 lucrări publicate în reviste indexate în Web o science, Clarivate Analytics – 4 dintre lucrări încadrate Q1, 6 lucrări comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale; 3 lucrări de licență și 2 lucrări de disertație. H-index este 3 și FIC este 20,684.

BIBLIOGRAFIE

1. ***, <https://www.iso.org/iso-4217-currency-codes.html>
2. Platinum Guild: Applications Beyond Expectation Archived at the Wayback Machine, 2003
3. ***, <https://www.moneymetals.com/precious-metals-charts>
4. D. Y. Aharon, M. Qadan M., "What drives the demand for information in the commodity market?", *Resources Policy*, 2016
5. M. Adams, "Nanoparticles Technology Handbook", NY Research Press, New York, 2015
6. M.C. Daniel, D. Astruc, "Gold Nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology", *Chemical Reviews*, 104 (1), p. 293-346, 2004
7. R.J.B. Balaguru, B.G. Jeyaprakash, "The National Programme on Technology Enhanced Learning" (NPTEL), Electrical & Electronics Engineering e Semiconductor Nanodevices: Introduction to Materials and Classification of Low Dimensional Materials, 2019
8. ***, <https://nptel.ac.in/courses/115106076/Module%205 /Module%205.pdf>
9. ***, <https://www.britannica.com/search?query=gold>
10. E. J. Forsdyke, „Metalwork - Keeper of Greek and Roman Antiquities“, British Museum, London, 1932–36
11. ***, <https://www.britannica.com/topic/money>, H. A. Meltzer, Money, Encyclopaedia Britannica Inc ., 2020
12. ***, „Satul de chihlimbar“, Reațeaua Curentul Monitorul, 2002
13. F. Reith, G. Nolze, R. Saliwan-Neumann, B. Etschmann, M. R. Kilburn, J. Brugger, "Unravelling the formation histories of placer gold and platinum-group mineral particles from Corrego Bom Sucesso, Brazil: A window into noble metal cycling", *Gondwana Research*, 76, p. 246-259, 2019
14. G.N. Philips, J. Youngson, "Conglomerate-hosted gold deposits in a evolving basin", *C Gold18@Perth*, ed. J. Vearncombe, Australian Institute of Geoscientists., p. 45-47, 2018
15. F. Reith, M.A. Rea, P. Sawley, C.M. Zammit, G. Nolze, T. Reith, K. Rantanen, A. Bissett, "Biogeochemical cycling of gold: Transforming gold particles, from arctic Finland", *Chemical Geology*, 483, p. 511-529, 2018
16. K.M. Saradesh, G.S. Vinodkumar, „Metallurgical processes for hardening of 22 karat Gold for light weight and high strength jewelry manufacturing“, *Journal of Materials Research and Technology*, 9 (2), 2020
17. C.W. Corti, „Metallurgy of micro alloyed 24 karat golds“, *Gold Bulletin*, 32(2), p. 39–47, 1999
18. C. W. Corti, „Microalloying of high carat gold, platinum and silver“, in „Proceeding of the 2-nd International Conference on Jewellery Production Technology“, 2005
19. M. Danylenko, „How Aluminium and Gold Are Used for Multi-Layer Insulation and Metal Plating on Satellites“, *Materials & Applications*, 2017

20. ***, [https:// matmatch.com/blog/how-aluminium-and-gold-are-used-in-aerospace-industry/](https://matmatch.com/blog/how-aluminium-and-gold-are-used-in-aerospace-industry/)
21. ***, <https://www.itmtrading.com/blog/aerospace-gold-the-next-frontier/>
22. N. Letícia, E. Côrtes, H. Tanabe, A. Daniel, L. B. Guilherme, "Biosorption of gold from computer microprocessor leachate solutions using chitin", *Waste Management*, 45, p. 272-249, 2015
23. R. Wang, Z. Xu, "Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): a review", *Waste Management*, 34, p. 1455, 2014
24. M. H. Wong, S.C. Wu, W.J. Deng, X.Z. Yu, Q. Luo, A.O.W. Leung, C.S.C. Wong, A.S. Luksemburg, A.S. Wong, "Export of toxic chemicals – a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling", *Environmental Pollution*, 149, p. 131, 2007
25. ***, <https://geology.com/minerals/gold/uses-of-gold.shtml>
26. ***, <https://www.gold.info/en/application-of-gold>
27. Y. Ma, Z. Chen, Y. Chu, Y. Yang, Y. Liu, H. Li, J. Peng, "Regulation of gold nanoparticles for the rare earth luminescence enhancement based on nanoporous silica glass", *Journal of Luminescence*, 204, p. 104–109, 2018
28. I. Abdullahi, S. Hashim, S.K. Ghoshal, L. Sa'adu, "Modified structure and spectroscopic characteristics of Sm³⁺/Dy³⁺ coactivated barium-sulfur-telluro-borate glass host: Role of plasmonic gold nanoparticles inclusion", *Optics and Laser Technology*, 132, p. 106486, 2020
29. ***, <https://spglobal.com>; Newmont Corp., 2020, "Newmont refreshes brand as company looks to next 100 years of superior performance, value creation and sustainability leadership", Denver, CO, Newmont Corp. news release, January 2020
30. ***, <https://www.newmont.com/investors/newsrelease/news-details/2020/Newmont-Refreshes-Brand-as-Company-Looks-to-Next-100-Years-of-Superior-Performance-Value-Creation-and-Sustainability-Leadership/default.aspx>.
31. Roca, Toby, 2020, US "Treasury announces sanctions on Iran's metal producers after missile strikes", *S&P Global Market Intelligence*, 2020
32. ***, <https://spglobal.com>; <https://www.gold.org/>
33. K. T. Konadu, D. M. Mendoza, R. J. Huddy, S. T.L. Harrison, T. Kaneta, K. Sasaki, "Biological pretreatment of carbonaceous matter in double refractory gold ores: A review and some future considerations", *Hydrometallurgy*, 196, 105434, 1-12, 2020
34. C. K. Mbamba, J.P. Franzidis, S.T.L Harrison, J. L. Broadhurst, "Flotation of coal and Sulphur from south African ultrafine colliery wastes", *Journal- South African Institute of Mining and Metallurgy*, 113, p. 399–405, 2013
35. B. Schreiber, Compounds Editorial Assistant at Encyclopaedia Britannica; <https://www.britannica.com/science/gold-chemical-element/Properties-occurrences-and-uses#ref2770>, 2020
36. J. Hong, W. Shi, Y. Wang, W. Chen, X. Li, "Life cycle assessment of electronic waste treatment", *Waste Management*, 38, p. 357, 2015
37. K. Ni, Y. Lu, T. Wang, Y. Shi, K. Kannan, L. Xu, Q. Li, S. Liu, "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in China: policies and recommendations for sound management of plastics from electronic wastes", *Journal of Environmental Management*, 115, p. 114, 2013

160 BIBLIOGRAFIE

38. G. Tomko, K.M. McDonald, "Environmental fate of hexabromocyclododecane from a new Canadian electronic recycling facility", *Journal of Environmental Management*, 114, p. 324, 2013
39. T.N. Fraser, "Gold treatment in rheumatoid arthritis", *Annals of the Rheumatic Diseases*, 4:71-75, 1944
40. The Research Subcommittee of the Empire Rheumatism Council, "Gold therapy in rheumatoid arthritis. Final report of a multicenter controlled trial", *Annals of the Rheumatic Diseases*, 20, 315-334, 1961
41. ***, Cooperating Clinics Committee of the American Rheumatism Association: "A controlled trial of gold salt therapy in rheumatoid arthritis", *Arthritis & Rheumatology.*, 16355-358, 1973
42. J.W. Sigler, "Gold salts in the treatment of rheumatoid arthritis-a double-blind study", *Annals of Internal Medicine*, 80, 21-26, 1974
43. L.M. Lockie, "Treatment of two reactions due to gold. Response of thrombopenia, purpura and granulocytopenia to BAL therapy", *Journal of the American Medical Association (JAMA)*, 133, 754-755, 1947
44. B. Sorensen, "Case of fatal thrombopenia about 10 months after treatment with a gold preparation", *Acta Medica Scandinavica*, vol. CXLI, 1951
45. M. Thompson, R.J.G. Sinclair, J.J.R. Duthie, "Thrombocytopenia purpura after administration of gold. Comparison of treatment with dimercaprol, ACTH and cortisone", *British Medical Journal*, 2, 899-902, 1954
46. J.R. Saphir, G. Ney, M.D. Robert, "Delayed thrombocytopenia purpura after diminutive gold therapy", *Journal of the American Medical Association (JAMA)*, 195(9), 1966
47. Kay A: Depression of bone marrow and thrombocytopenia associated with chrysotherapy. *Annals of the Rheumatic Diseases*, 32(3): 277-278, 1971
48. E.J.R. Leiper, "A case of polyneuritis due to gold" *British Medical Journal*, 2, 119-120, 1946
49. J.B. Doyle, E.F. Cannon, "Severe polyneuritis following gold therapy for rheumatoid arthritis", *Annals of Internal Medicine*, 33, 468-472, 1950
50. J. Van Slype, H. Burniat, "Neurotoxic side effects of gold therapy in rheumatoid arthritis" *Annals of the Rheumatic Diseases*, 23, 245, 1964;
51. J.C. Walsh, "Gold neuropathy", *Neurology*, 20, p. 455-458, 1970
52. A.B.G. Lansdown, "Precious metals, silver, gold and platinum-related metals", in "The Carcinogenicity of Metals: human risk through occupational and environmental exposure", Cambridge, Royal Society of Chemistry, Chapter 13; p. 278-300, 2014
53. A.B.G. Lansdown, "Silver in healthcare; its antimicrobial efficacy and safety in use", Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing, vol. 6, ISBN 1849730067, 2010
54. J.T. Backman, I. Siegle, P. Fritz, "Immunohistochemical localisation of metallothionein in synovial tissue of patients with chronic inflammatory and degenerative joint disease", *Virchows Archiv*, 433, p. 153-160, 1998
55. A.B.G. Lansdown, "Silver and gold", *Patty's Toxicology* (editors in E. Bingham, B. Cohrssen), 6-th ed., Vol. 1, Hoboken (NJ), Wiley, p. 75-112, 2012
56. T.R. Butt, E.J. Sternberg, C.K. Mirabelli, S.T. Crooke, "Regulation of metallothionein in gene expression in mammalian cells by gold compounds", *Molecular Pharmacology*, 29, p. 204-210, 1986

57. B.P. Monia, T.R. Butt, C.K. Mirabelli, D.J. Ecker, E. Sternberg, S.T. Crooke, "Induction of metallothionein is correlated with resistance to auranofin, a gold compound, in Chinese hamster ovary cells", *Molecular Pharmacology*, 31, p. 21-26, 1987
58. A. B. G. Lansdown, "Gold: human exposure and update on toxic risks", *Critical reviews in toxicology*, vol. 48, (7), p. 596-614, 2018
59. Y. Zhang, T.P.S. Dasari, H. Deng, Y.U. Hongtao, "Antimicrobial activity of gold nanoparticles and ionic gold", *J. Environ. Sci. Health., Part C: "Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews"*, 33, p. 286-327, 2015
60. A.M. Alkilany, S.P. Boulos, S.E. Lohse, L.B. Thompson, C.J. Murphy, "Homing Peptide-conjugated gold nanorods: The effect of amino acid sequence display on nanorod uptake and cell proliferation", *Bioconjugate Chemistry*, 25, p.1162-1171, 2014
61. **M. Mihăilescu**, P. Negrea, N. Duțeanu, A. Negrea, M. Ciopec, V. Gherman, R. Buzatu, M. Moțoc, "From the Complex Process of Gold Ions Recovery in New Antimicrobial Product", *Revista de Chimie, București*, 70(3), p. 1080, 2019
62. A. S. K. Kumar, S. Shivani, R. S. Reddy, M. Barathi, N. Rajesh, "Comprehending the interaction between chitosan and ionic liquid for the adsorption of palladium", *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, p. 633-639, 2015
63. C.R.M. Rao, G.S. Reddi, "Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination", *Trends in Analytical Chemistry*, 19 (9), p. 565-586, 2000
64. *** <https://www.britannica.com/science/palladium-chemical-element>
65. *** <https://www.britannica.com/science/palladium-chemical-element>, E. Gregersen, "Palladium", *Encyclopaedia Britannica*, 2020
66. C. Melber, I. Mangelsdorf, "Palladium Toxicity in animals and in *in vitro* Test Systems" - An overview, *Palladium Emissions in the Environment*, p. 575-596, 2006
67. R.J. Farrauto, R.M. Heck, "Catalytic converters: state of the art and perspectives", *Catalysis Today*, 51, p. 351-360, 1999
68. R.K. Sharma, A. Pandey, S. Gulati, A. Adholeya, "An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective di-phenyl-di-ketone-mono-thio-semi-carbazone modified silica gel", *Journal of Hazardous Materials*, 209- 210, p. 285- 292, 2012
69. V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, "Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions", *Coordination Chemistry Reviews*, 253, p. 2599-2626, 2009
70. X. Zhang, Y. Zhou, B. Zhang, J. Zhang, "An improved galvanic replacement deposition method for synthesis of compact palladium coatings on copper substrates", *Materials Letters*, 197, p.75-78, 2017
71. M. Nasrollahzadeh, N. Shafiei, M. Maham, I. Zahra, N. Zahra, S.V. Rajender, "Polymer surfaces adorning ligand-coordinated palladium for hydrogenation reactions", *Molecular Catalysis*, 494, 111129, p. 1-45, 2020
72. M. R. Rahimpour, F. Samimi, A. Babapoor, T. Tohidian, S. Mohebi, "Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review", *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 121, p. 24-49, 2017
73. M. Hartings, "Reactions coupled to palladium", *Nature Chemistry*, 4, p.764, 2012

162 BIBLIOGRAFIE

74. ***, <https://www.webelements.com/palladium/chemistry.html>; S.C. Gad, „Palladium”, *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, p. 751-753, 2014
75. J. I. Kroschwitz, In: Kirk, O. (Ed.), „Platinum-group metals”, John Wiley & Sons, New York, p. 347-40, 1996
76. J. Abthoff, W. Zahn, G. Loose et al., „Serial use of palladium for three-way-catalysts with high performance”, *Motorische Zeitschrift*, 55, p. 292-297, 1994
77. ***, <https://www.agiboo.com/commodity-knowledge-center/commodities/palladium/>
78. M. Stümke, in: B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz, „Dental materials; metallic materials for prostheses”, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, p. 260-264, 1992
79. J. I. Kroschwitz, in: Kirk, O. (Ed.), „Platinum-group metals”, John Wiley & Sons, New York, pp. 347-406, 1996
80. ***, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9234>, „Palladium (Pd) – Properties, Applications”, *Azo Materials*, 2013
81. *** <https://www.agiboo.com/commodity-knowledge-center/commodities/palladium/>
82. International Programme on Chemical Safety (I.P.C.S.), *Environmental Health Criteria 226: Palladium*. World Health Organization, Geneva, p. 37-38, 2002
83. M.D. Shultz, J.P. Lassig, M.G. Gooch, B.R. Evans, J. Woodward, „Palladium a new inhibitor of cellulase activities”, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 209, p. 1046-1052, 1995
84. J. Kielhorn, C. Melber, D. Keller, I. Mangelsdorf, „Palladium - a review of exposure and effects to human health”, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 205, p. 417-432, 2002
85. J.S. Coombes, „Palladium”, Johnson Matthey Public Limited Company, Hatton Garden, London, p. 51-57, 1990
86. A. Ehrlich, M. Kucenic, D.V. Belsito, „Role of body piercing in the induction of metal allergies”, *American Journal of Contact Dermatitis*, 12, p. 151-155, 2001
87. J. Muris, C.J. Kleverlaan, T. Rustemeyer et al., „Sodium tetrachloropalladate for diagnosing palladium sensitization”, *American Journal of Contact Dermatitis*, 67, p. 94-100, 2012
88. F.F. Larese, D. Uderzo, E. Bagnato, „Contact Dermatitis: Allergic”, *American Journal of Contact Dermatitis*, 14, p. 78-81, 2003
89. O. Durosaro, R.A. El-Azhary, „10-year retrospective study on palladium sensitivity”, *Dermatitis*, 20 (4), p. 208-213, 2009
90. A. Cristaudo, V. Bordington, F. Petrucci et al., „Release of palladium from biomechanical prostheses in body fluids can induce or support Pd-specific IFN- γ cell responses and the clinical setting of a palladium hypersensitivity”, *International Journal of Immunopathology and Pharmacology*, 22, p. 605-614, 2009
91. Adachi, T. Horikawa, T. Takashima et al., „Mercury-induced nummular dermatitis”, *Journal of Dermatology*, 24, p. 12-19, 1997
92. P.Y. Castelain, M. Castelain, „Contact dermatitis to palladium”, *Contact Dermatitis*, 16, p. 46, 1987
93. D. Downey, „Contact mucositis duet of palladium”, *Contact Dermatitis*, 21, p. 54, 1989

94. V. Fernandez-Redondo, P. Gomez-Centeno, J. Toribio, „Chronic urticaria from a dental bridge“, *Contact Dermatitis*, 38, p. 178–179, 1998
95. H. Hackel, K. Miller, P. Elsner et al., „Unusual combined sensitization to palladium and other metals“, *Contact Dermatitis* 24, p. 131–132, 1991
96. I.C. Hay, A.D. Ormerod, 1998, „Severe oral and facial reaction to 6 metals in restorative dentistry“, *Contact Dermatitis* 38, p. 216, 1998
97. P. Koch, H.P. Baum, „Contact stomatitis due to palladium and platinum in dental alloys“, *Contact Dermatitis*, 34, p. 253–257, 1996
98. S. Mizoguchi, M. Setoyama, T. Kanzaki, „Linear lichen planus in the region of the mandibular nerve caused by an allergy to palladium in dental metals“, *Dermatology*, 196, p. 268–270, 1998
99. V.D.M. Stejskal, K. Cederbrant, A. Lindvall et al., „Melisa – an *in vitro* tool for the study of metal allergy“, *Toxicology in vitro*, 8, p. 991–1000, 1994
100. T. Van Joost, I.D. Roesyanto-Mahadi, „Combined Sensitization to Palladium and Nickel“, *Contact Dermatitis*, 22, p. 227–228, 1990
101. G. Drasch, C. Muss, G. Roider, „Gold and palladium from dental restoration materials“, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 14, p. 71–75, 2000
102. S. Syed, „A green technology for recovery of gold from non-metallic secondary sources“, *Hydrometallurgy*, 82, p. 48–53, 2006
103. C. C. Allen, „The Platinum Metals“, Mineral Resources Division, Ottawa, Mineral Report No. 3, p. 7, 1960
104. J. B. Mertre Jr., „The good news platinum deposits“, *Bulletin of the United States Geological and Geographical Survey of the Territories, Alaska*, vol. 918, p. 97, 1940
105. R. E. Kirk, D. F. Othmer, „Encyclopedia of chemical technology“, Wiley Publishers, New York, 3rd ed., vol. 18, p. 228, 1973
106. M.L. Zientek, P.J. Loferski, „Platinum-group elements: so many excellent properties“, *Bulletin of the United States Geological and Geographical Survey of the Territories*, 2014
107. Y. Ding, S. Zhang, Bo Liu, H. Zheng, Chein-chi Chang, Ch. Ekberg, „Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A Review“, *Resources, Conservation & Recycling*, 141, p. 284–298, 2019
108. G. J. K. Acres, „Platinum Group Metal Catalysis at the End of This Century“, *Platinum Metal Review – E-Journal*, 28(4), p.150–157, 1984
109. H. J. Ache, L. H. Baetsle, R. P. Bush, A. F. Nechaev, U. P. Popik, Yu. Ying, International Atomic Energy Agency (IAEA), „Technical Report“ series, p. 308, 1989
110. R. Schulz, J. Strom-Olsen, L. Zaluski, A. Zaluska, US Patent 5,964,965; 1999
111. C. T. Fogg, J. L. Cornellisson, „Some Diverse Aspects of the Platinum Metals“, *Platinum Metal Review*, 37(2), p. 77–101, 1993
112. A. K. Moriya, H. Karasawa, *Nuclear Engineering and Design*, 197(3), p. 281–299, 2000
113. L. I. Hernandez, A. Perez-Quintana, Martel Pages, „Separation of palladium from high level liquid waste – A review“, 44(4), p. 367–373, 1996
114. I. J. Ferrer, P. Diaz-Chao, A. Pascual, C. Sanchez, „Thin Solid Films“, 515, p. 5783–5786, 2007
115. B. Orel, N. Grošelj, U. Opara Krasovec, M. Gabrscek, P. Bukovec and R. Reisfeld, *Sens. Actuators, B*, 50(3), p. 234–245, 1998

164 BIBLIOGRAFIE

116. D. Bilenko, O. Belobrovaya, E. Jarkova, O. Coldobanova, I. Mysenko, E. Khasina, "Sensors on low-dimensional silicon structures", vol. 62, p. 1–3, 621–623, 1997
117. R. B. Schwarz and Y. He, *Materials Science Forum*, pp. 231–240, 1997
118. L. F. Chua, H. W. Kui, *Journal of Applied Physics*, 84, p. 5993–5996, 1998
119. C. Park, M. Saito, Y. Waseda, N. Nishiyama, A. Inoue, *Japan Institute of Metals and Materials (JIM)*, 40, p. 491–497, 1999
120. A. Sen, U.S. (D.O.E.) Office of Environmental Management, "Annual Progress Report", 15 sept. 1996 – 14 sept. 1997
121. A. Pifer, T. Hogan, B. Snedeker, R. Simpson, M. Lin, C. Shen, A. Sen *Journal of the American Chemical Society*, 121, p. 7485–7492, 1999
122. R. Ruhela, A. K. Singh, B. S. Tomar, R. C. Hubli, "Separation of palladium from high level liquid waste – A review", *Royal Society of Chemistry*, 4, p. 24344–24350, 2014
123. L.A. Diaz, T.E. Lister, J.A. Parkman, G.G. Clark, "Comprehensive process for the recovery of value and critical materials from electronic waste", *Journal of Cleaner Production*, 125, p. 236–244, 2016
124. *** <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>, United States Geological Survey (U.S.G.S.), *Commodity Statistics and Information*, 2017
125. C. Yang, Q. Tan, L. Liu, Q. Dong, J. Li, "Recycling tin from E-waste: a problem that needs more attention", *American Chemical Society (A.C.S.) Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (11), p. 9586–9598, 2017
126. C.P. Balde, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, "Global e-waste Monitor", United Nations University (U.N.U.), International Telecommunication Union (I.T.U.) & International Solid Waste Association (I.S.W.A.), Bonn/Geneva/Vienna, 2017
127. ***, *Global-E-waste Monitor*, 2020
128. J. Deng, P. Ren, D. Deng, L. Yu, F. Yang, X. Bao, "Highly active and durable nonprecious-metal catalysts encapsulated in carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction", *Energy & Environmental Science*, 7 (6), p. 1919–1923, 2014
129. S. Syed, "Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: hydrometallurgy in recycling", *Waste Management*, 50, p. 234–256, 2016
130. A. İşildar, E.R. Rene, E.D. van Hullebusch, P.N. Lens, "Electronic waste as a secondary source of critical metals: management and recovery technologies", *Resources, Conservation & Recycling*, 135, p. 296–312, 2018
131. C.Y. Yap, N. Mohamed, "An electro-generative process for the recovery of gold from cyanide solutions", *Chemosphere*, 67, p. 1502–1510, 2007
132. K.I. Rhee, J.C. Lee, C. K. Lee, K.H. Joo, J.K. Yoon, H.R. Kang, Y.S. Kim, H.J. Sohn, "A recovery of gold from electronic scrap by mechanical separation, acid leaching and electrowinning", in: B.P. Queneau, R.D. Peterson, "Recycling Metals and Engineered Materials", TMS Publication, p. 469–478, 1995
133. C.A. Fleming, "Hydrometallurgy of precious metals recovery", *Hydrometallurgy*, 30, p. 127–162, 1992
134. J. Cui, L. Zhang, "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review", *Journal of Hazardous Materials*, 158, p. 228–256, 2008
135. M. Botz, T. Mudder, A. Akcil, "Cyanide treatment: physical, chemical and biological processes", in: M. Adams, *Advances in Gold Ore Processing*, chapter 15, Elsevier Ltd., Amsterdam, p. 672–700, 2005

136. A.G. Fricker, "Recovery of cyanide in the extraction of gold", *Journal of Cleaner Production*, 1, p. 77–80, 1993
137. T.I. Mudder, M.M. Botz, "Cyanide and society: a critical review", *European journal of mineral processing and environmental protection*, 4, p. 62–74, 2004
138. S. Trapp, M. Larsen, A. Pirandello, J. Danquah-Boakye, "Feasibility of cyanide elimination using plants", *European journal of mineral processing and environmental protection*, 3, p. 128–137, 2003
139. A. Negrea, S. Ronka, M. Ciopec, N. Duțeanu, P. Negrea, **M. Mihăilescu**, "Kinetics, thermodynamics and equilibrium studies for gold recovery from diluted waste solution", *Materials*, 2021
140. S. Syed, "Recovery of gold from secondary sources—A review", *Hydrometallurgy* 115-116, p. 30–51, 2012
141. T. Aitmatov, D.M. White, I. Seth, "Biological gold recovery from gold–cyanide solutions", *International Journal of Mineral Processing*, 76, p. 33–42, 2005
142. S.I. Ishikawa, K. Suyama, K. Arihara, M. Itoh, "Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane", *Bioresource Technology*, 81, p. 201–206, 2002
143. A.V. Pethkar, K.M. Paknikar, "Recovery of gold from solutions using *Cladosporium cladosporioides* biomass beads", *Journal of Biotechnology*, 63, p. 121–136, 1998
144. D. Andrews, A. Raychaudhuri, C. Frias, "Environmentally sound technologies for recycling secondary lead", *Journal of Power Sources*, 88, p. 124–129, 2000
145. E.O. Otu, J.J. Byerley, C.W. Robinson, "Kinetic modelling of gold cyanide multi cycle adsorption and elution using activated carbon in the presence of foulants", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71, p. 925–933, 1993
146. I. Dalrymple, N. Wright, R. Kellner, N. Bains, K. Geraghty, M. Goosey, L. Lightfoot, "An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling", *Circuit World*, 33 (2), p. 52–58, 2007
147. Y. Lu, Z. Xu, "Precious metals recovery from waste printed circuit boards: a review for current status and perspective", *Resources, Conservation & Recycling*, 113, p. 28–39, 2016
148. J. Wu, J. Li, Z. Xu, "Electrostatic separation for recovering metals and nonmetals from waste printed circuit board: problems and improvements", *Environmental Science and Technology*, 42 (14), p. 5272–5276, 2008
149. G.M. Richard, M. Mario, T. Javier, T. Susana, "Optimization of the recovery of plastics for recycling by density media separation cyclones", *Resources, Conservation & Recycling*, 55 (4), p. 472–482, 2011
150. Hoffmann, J.E., "Recovering precious metals from electronic scrap", *J. Miner. Metall. Mater. Soc.* 44 (7), p. 43–48, 1992
151. Lee, J.C., Song, H.T., Yoo, J.M., 2007, "Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea", *Resour. Conserv. Recycl.*, 50 (4), p. 380–397, 2007
152. E.Y.L. Sum, "The Recovery of Metals from Electronic Scrap", *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 43 (4), p. 53–60, 1991
153. H.Y. Kang, J.M. Schoenung, "Electronic waste recycling: a review of U.S. Infrastructure and technology options", *Resources, Conservation & Recycling*, 45, p. 368–400, 2005

166 BIBLIOGRAFIE

154. X. Guo, J. Liu, H. Qin, Y. Liu, Q. Tian, D. Li, "Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion-leaching-separation process", *Hydrometallurgy*, 156, p. 199–205, 2015
155. B.K. Reck, T.E. Graedel, "Challenges in metal recycling", *Science*, 337 (6095), p. 690–695, 2012
156. M.A.H. Shuva, M.A. Rhamdhani, G.A. Brooks, S. Masood, M.A. Reuter, "Thermodynamics data of valuable elements relevant to e-waste processing through primary and secondary copper production: a review", *J. Clean. Prod.* 131, p. 795–809, 2016
157. M. Ghodrat, M.A. Rhamdhani, A. Khaliq, G. Brooks, B. Samali, "Thermodynamic analysis of metals recycling out of waste printed circuit board through secondary copper smelting", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 1–16, 2017 (a)
158. L. Flandinet, F. Tedjar, V. Ghetta, J. Fouletier, "Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts", *Journal of Hazardous Materials*, 213, p. 485–490, 2012
159. B. Ghosh, M.K. Ghosh, P. Parhi, P.S. Mukherjee, B.K. Mishra, "Waste printed circuit boards recycling: an extensive assessment of current status", *Journal of Cleaner Production*, 94, p. 5–19, 2015
160. F. Habashi, "A Text book of Hydrometallurgy", *Metallurgie Extractive Quebec, Sainte Foy, Quebec second edition 1999*, distributed by Laval University Bookstore bZoneQ, 1999
161. M. Sadegh, M.S. Safarzadeh, D. Bafghi, D. Moradkhani, "A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources", *Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 20(3), p. 211–220, 2007
162. H.J. Byoung, YP Yi, W.A. Jeon, J.K. Seong, T. Tam, J.K. Myong, "Processing of high purity gold from scraps using diethylene glycol di-N-butyl ether (dibutyl carbitol)", *Hydrometallurgy*, 95, p. 262–266, 2009
163. D. Morin, A. Lips, T. Pinches, J. Huisman, C. Frias, A. Norberg, E. Forssberg, "Bio-MinE (Biotechnology for metal-bearing material in Europe) – integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe", *Hydrometallurgy*, 83, p. 69–76, 2006
164. M.M. Figueira, B. Volesky, V.S.T. Ciminelli, A.R. Felicity, "Biosorption of metals in brown seaweed biomass", *Water Research*, 34 (1), p. 196–204, 2000
165. C. Mack, B. Wilhelm, J.R. Duncan, J.E. Burgess, "Biosorption of precious metals", *Biotechnol Adv.* 25 (3), p. 264–271, 2007
166. A.G. Chmielewski, T.S. Urbanski, W. Migdal, "Separation technologies for metals recovery from industrial wastes", *Hydrometallurgy*, 45 (3), p. 333–344, 1997
167. P. Quinet, J. Proost, A.L. Van, "Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes" *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 22 (1), p. 17–22, 2005
168. P.P. Sheng, T.H. Etsell, "Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia", *Waste Manage. Res.* 25 (4), p. 380–383, 2007
169. ***, „Manualul inginerului metalurg”, vol. 1 Editura Tehnică, București, p. 868, 1978

170. M.J. Logsdon, K. Hagelstein, T.I. Mudder, "The Management of Cyanide in Gold Extraction", International Congress on Mathematical Education (I.C.M.E.) Publications, Canada, Ottawa, 1999
171. V.A. Malusel & colab., Brevet de invenție RO 126480A0, „Tehnologie de obținere a aurului și argintului”, martie-2011
172. H. Gavin, A.J. Monhemius, "Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?", *Journal of Cleaner Production*, 14, p. 1158–1167, 2006
173. G. Korte, F. Coulston, "From single-substance evaluation to ecological process concept: the dilemma of processing gold with cyanide", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 32, p. 96–101, 1998
174. S.R. La-Brooy, H.G. Linge, G.S. Walker, "Review of gold extraction from ores", *Minerals Engineering*, 7 (10), p. 1213–1241, 1994
175. P. Grumett, "Precious metal recovery from spent catalysts", *Platinum Metals Review*, 47 (4), p. 162–166, 2003
176. J. Moir, "Thiocarbamide — a new solvent for gold", *Journal Chemical, Metallurgical, and Mining Society of South Africa*, p. 332–346, 1906
177. B. Donmez, F. Sevim, S. Colak, "Study on recovery of gold from de-copperized anode slime", *Chemical Engineering & Technology*, 24 (1), p. 91–95, 2001
178. J.C. Yannopoulos, "The Extractive Metallurgy of Gold", Van Nostrand Reinhol Co. Inc., USA, 1991
179. G. Korte, F. Coulston, "From single-substance evaluation to ecological process concept: the dilemma of processing gold with cyanide", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 32, pp. 96–101, 1998
180. G. Green, "Leaching and recovery of platinum group metals from UG-2 concentrates", *Journal Chemical, Metallurgical, and Mining Society of South Africa*, 104 (6), p. 323–331, 2004
181. A.J. Monhemius, "Recent advances in the treatment of refractory gold ores", Paper presented at II Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Rio de Janeiro, 1997
182. Mine Action, "Cyanide alternatives: Alternatives for Cyanide in the Gold Mining Industry", Great Basin Mine Watch, Reno, 2000
183. H.A. White, "The solubility of gold in thiosulphates and thiocyanates", *Journal Chemical, Metallurgical, and Mining Society of South Africa*, 6, p. 109–111, 1905
184. O. Barbosa-Filho, A.J. Monhemius, "Iodine Ethiocyanate Leaching System for Gold", *Hydrometallurgy '94*. Institution of Mining and Metallurgy, UK, p. 425–440, 1994
185. O.E. Kuzugudenli, C. Kantar, "Alternatives to gold recovery by cyanide leaching", *Erciyes Universitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü*, 15 (1–2), p. 119–127, 1999
186. D. Feng, J.S.J. Van Deventer, "Leaching behaviour of sulphides in ammoniacal thiosulphate systems", *Hydrometallurgy*, 63, p. 189–200, 2002
187. C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, F. Veglio, S. Ubaldini, "Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy", *Hydrometallurgy*, 39, p. 265–276, 1995
188. M.G. Aylmore, "Treatment of a refractory gold and copper sulphide concentrates by copper ammoniacal thiosulfate leaching", *Minerals Engineering*, 14 (6), pp. 615–637, 2001

168 BIBLIOGRAFIE

189. J. Viñals, E. Juan, M. Ruiz, E. Ferrando, M. Cruells, A. Roca, J. Casado, "Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media", *Hydrometallurgy*, 81, p. 142–151, 2006
190. S.N. Kwang, H.J. Byoung, W.A. Jeon, J.H. Tae, T. Tam, J.K. Myong, "Use of chloride–hypochlorite leachants to recover gold from tailing", *International Journal of Mineral Processing*, 86, p. 131–140, 2008
191. D. Morin, A. Lips, T. Pinches, J. Huisman, C. Frias, A. Norberg, E. Forssberg, "Bio-MinE (Biotechnology for metal-bearing material in Europe) — integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe", *Hydrometallurgy* 83, p. 69–76, 2006
192. C.A. Fleming, "Hydrometallurgy of precious metals recovery", *Hydrometallurgy*, 30, p. 127–162, 1992
193. W. Zhike, C. Donghui, C. Liang, "Gold cementation from thiocyanate solutions by iron powder", *Minerals Engineering*, 20, p. 581–590, 2007
194. F.L. Bernardis, R.A. Grant, D.C. Sherrington, "A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes", *Reactive and Functional Polymers*, 65 (3), p. 205–217, 2005
195. P. Magdalena, W. Andrzej, Trochimczuk, A. Wiestaw, "The uptake of gold (I) from ammonia leaching solution by imidazole containing polymeric resins", *Separation Science and Technology*, 44, p. 1099–1119, 2009
196. A. Ramesh, H. Hasegawa, W. Sugimoto, T. Maki, K. Ueda, "Adsorption of gold (III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin", *Bioresource Technology*, 99, p. 3801–3809, 2008
197. W.T. Andrzej, "Uptake of gold from hydrochloric acid solution by polymeric resins bearing various phosphorus containing ligands", *Sep. Sci. Technol.* 37 (14), p. 3201–3210, 2002
198. S. Syed, L.M. Sharma, A. Mohammad, A.A. Syed, "Selective recovery of gold from secondary sources by Dowex-50-X8 sorbed Rhodamine-B resin", *Annals of Chemistry and of Physics*, 92, p. 1143–1150, 2002
199. W.I. Harris, J.R. Stahlbush, W.C. Pike, R.R. Stevens, "The extraction of gold from cyanide solutions using moderate base polyamine ion exchange resins", *Reactive and Functional Polymers*, 17, p. 21–27, 1992
200. Szabolcs Fogarasi, „Recuperarea aurului și argintului din deșeuri de plăci de circuite imprimate”, Teză de doctorat, 2012
201. F.W. McQuiston, T.G. Chapman, "Recovery of gold or silver", US Patent, US2545239 (C01G 5/00), 1951
202. Rumi, C., Takanori, W., Katsutoshi, I., Hidetaka, K., Hom, N.L., Durga, P., Toshio, T., Mitsunori, Y., 2009, "Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk", *Miner. Eng.* 22, p. 1277–1282, 2009
203. Z, Hongguang, MR Ian, M.R., Steve, R., La, B., "The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon" *Hydrometallurgy*, 72, p. 291–301, 2004
204. Muge Sari Yilmaz, Sabriye Piskin, „Evaluation of novel synthesis of ordered SBA-15 mesoporous silica from gold mine tailings slurry by experimental design”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 46, p. 176–182, 2015
205. F.L. Koon, M.F. Chi, L.Y. King, M. Gordon, "Selective adsorption of gold from complex mixtures using mesoporous adsorbents", *Chemical Engineering Journal*, 145, p. 185–195, 2008

206. H. Koyanaka, K. Takeuchi, C.K. Loong, "Gold recovery from parts-per-trillion-level aqueous solutions by a nanostructured Mn_2O_3 adsorbent", *Separation and Purification Technology*, 43, p. 9–15, 2005
207. A. B. Kanagare, K.K. Singh, K.K. Bairwa, R. Ruhela, V.S. Shinde, M. Kumar, A.K. Singh, "Dithiodiglycolamide impregnated XAD-16 beads for separation and recovery of palladium from acidic waste", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, p. 3357–3363, 2016
208. T. Braun, A.B. Farag, "The recovery of gold from thiourea solutions with open-cell polyurethane foams", *Analytica Chimica Acta*, 66, pp. 412–426, 1973
209. K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa, K. Ueda, "Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin", *Journal of Hazardous Materials*, 146, p. 39–50, 2007
210. Siu-Kwong Pang, Kam-Chuen Yung, "Prerequisites for achieving gold adsorption by multiwalled carbon nanotubes in gold recovery", *Chemical Engineering Science*, 107, p. 58–65, 2014
211. C.G. Perea, O.J. Restrepo, "Use of amino acids for gold dissolution", *Hydrometallurgy*, 177, p. 79–85, 2018
212. Shaoming Zhang, Qiaosheng Pu, Peng Liu, Qiaoyu Sun, Zhixing, "Synthesis of amidinothioureido-silicagel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation", *Analytica Chimica Acta*, 452, p. 223–230, 2002
213. A. Dabrowski, "Adsorption - from theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, p. 135–224, 2001
214. G.D. Parfitt, C.H. Rochester (Eds.), "Adsorption from Solution at the Solid-Liquid Interface", Academic Press, London, 1983
215. R.H. Ottawil, C.H. Rochester, A.L. Smith (Eds.), "Adsorption from Solution", Academic Press, London, 1983
216. K. Vasanth Kumar, K. Subanandam, V. Ramamurthi and S. Sivanesan, "GAC – problems and solutions", *Green pages*, Attleboro, MA 02703, SUA, 2004
217. Y. Artioli, "Adsorption", *Ecological Processes*, p. 60–65, 2008
218. L. Kong, H. Adidharma, "A new adsorption model based on generalized van der Waals partition function for the description of all types of adsorption isotherms", *Chemical Engineering Science*, 375, p. 112–122, 2019
219. N. Ayawei, A. Ebelegi, D. Wankasi, "Modelling and interpretation of adsorption isotherms," *Journal of Chemistry*, p. 1–11, 2017
220. D. Mahmoud, M. Salleh, W. Karim, "Langmuir model application on solid-liquid adsorption using agricultural wastes: environmental application review", *Journal of Purity, Utility Reaction & Environment*, 1 (4), p. 170–199, 2012
221. R. Schwarzenbach, P. Gschwend, D. Imboden, "Sorptions I: General introduction and sorption processes involving organic matter", in: R. Schwarzenbach, P. Gschwend, D. Imboden (Eds.), *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey, vol. a2003, p. 275–321, 2003
222. R. Schwarzenbach, P. Gschwend, D. Imboden, "Sorptions III: sorption processes involving inorganic surfaces", In: Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D.(Eds.), *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey, vol. b2003, p. 275–321, 2003

170 BIBLIOGRAFIE

223. Do D. Duong, "Adsorption analysis: equilibria and kinetics", Chemical Engineer Series, vol. 2, p, 1-916, 1998
224. M.A. Al-Ghouti and D.A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A Review", Journal of Hazardous Materials, 393 (122383), p. 1-22, 2020
225. Do D. Duong, "Adsorption analysis: Equilibria and kinetics", Imperial College Press, 1998
226. A. M. Aljeboree, A. N. Alshirifi, A. F. Alkaim, "Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon", Arabian Journal of Chemistry, 10, S3381-S3393, 2017
227. Y.S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes", Process Biochem. 34, p. 451-465, 1999
228. S. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar, 241, p. 1-39, 1898
229. M.D. Low, "Kinetics of chemisorption of gases on solids", Chemical Reviews, 60, p. 267-312, 1960
230. W.J. Weber, J.C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solutions", J. Sanit. Eng. Div. 89, p. 31-60, 1963
231. N. Ayawei, A. Ebelegi, D. Wankasi, "Modelling and interpretation of adsorption isotherms", Journal of Chemistry, p. 1-11, 2017
232. M.A. Al-Ghouti and D.A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A Review", Journal of Hazardous Materials, 393 (122383), p. 1-22, 2020
233. J. Keller, R. Staudt, "Adsorption isotherms", In: Keller, J., Staudt, R. (Eds.), Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms, 1st ed. Springer, Boston, p. 1-402, 2005
234. I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," Journal of the American Chemical Society, vol. 40, p. 1361-1403, 1918
235. H. Freundlich, "Über die Adsorption in Lösungen," Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 57, p. 385-470, 1906
236. Sips, R. On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16, pp. 490-495, 1948
237. G.S. Bohart, E.Q. Adams, "Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, Behaviour of charcoal toward chlorine", Contribution from the color laboratory of the US Bureau of chemistry, p. 523-544, 1920
238. S. Vilvanathan, S. Shanthakumar, "Removal from Aqueous Solution Using Native and Biochar Form of Tectonagrandis", Environmental Progress & Sustainable Energy (Vol.00, No.00), p. 1-9, 2017
239. H. C. Thomas, "Heterogeneous ion exchange in a flowing system", Contribution from the department of chemistry of Yale University", vol. 66, p. 1664-1666, 1944
240. H. Patel "Fixed-bed column adsorption study: A comprehensive review". Applied Water Science, 9, p. 45, 2019
241. O. Dlugosz, M. Banach, "Sorption of Ag⁺ and Cu²⁺ by Vermiculite in a Fixed-Bed Column: Design, Process Optimization and Dynamics Investigations". Applied Water Science, 8, p. 2221, 2018

242. M.A. Al-Ghouti and D.A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A Review", *Journal of Hazardous Materials*, 393 (2020) 122383, pp. 1-22, 2020
243. ***, http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/cww_bref_0203.pdf
244. M. Benamor, Z. Bouariche, T. Belaid, M.T. Dr'aa, "Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resins containing di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant", *Separation and purification technology*, 59(1), p. 74-84, 2008
245. J.L. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar, A. Warshawsky, "Solid-liquid distribution studies of divalent metals from nitrate media using impregnated resins containing a bifunctional organophosphorous extractant (O-methyl-dihexylphosphine-oxide O'-hexyl-2-ethyl phosphoric acid)", *Reactive and Functional Polymers*, 27, p. 61-73, 1995
246. J.L. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo, M. Pesavento "Solvent impregnated resins containing di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. I. Comparative study of di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid adsorbed on Amberlite XAD-2 and dissolved in toluene", *Reactive Polymers*, 21, p. 89-101, a1993
247. J.L. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo, M. Pesavento "Solvent impregnated resins containing di(2,4,4- trimethylpentyl)phosphinic acid. II. Study of the distribution equilibria of Zn, Cu and Cd", *Reactive Polymers*, 21, 103-116, b1993
248. J.L. Cortina, A. Warshawsky in: J.A. Marinsky, Y. Marcus (Eds.), "Solvent. Extraction. Ion Exchange", vol.13, 5, Marcel Dekker, New York, 1997
249. H. W. Handley, P. Jones, L. Ebdon, and N. W. Barnett, "Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances", *Analytical Proceeding*, 28:37, 1991
250. R.S. Juang, "Preparation, Properties and Sorption Behavior of Impregnated Resins Containing Acidic Organophosphorus Extractants", *Proceedings of the National Science Council, Republic of China, ROC(A)*, Vol. 23, No. 3, pp. 353-364, 1999
251. X. Sun, H. Luo și S. Dai, "Solvent extraction of rare-earth ions based on functionalized ionic liquids," *Talanta*, vol. 90, p. 132-137, 2012
252. F. Ferrero, "Adsorption of Methylene Blue on magnesium silicate: Kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents," *Journal of Environmental Sciences* , vol. 22, nr. 3, pp. 467-473, 2010
253. C. Davidescu, A. Gabor, A. Negrea, M. Ciopec, P. Negrea, M. Motoc, "Novel absorbent used for cesium removal from aqueous solutions," *Revista de Chimie*, vol. 68, nr. 3, pp. 470-473, 2017
254. A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, L. Lupa, "Behaviour of silica and florisil as solid supports in the removal process of As(V) from aqueous solutions," *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, pp. 1-9, 2015
255. L. Lupa, A. Negrea, M. Ciopec, P. Negrea, "Cs⁺ removal from aqueous solutions through adsorption onto florisil impregnated with trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride," *Molecules* , vol. 18, pp. 12845-12856, 2013
256. A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, P. Negrea, "Use of magnesium silicate functionalized with thiourea for Sr(II) and Tl(I) removal from polluted water," în *WIT Transactions on Ecology and Environment, Water Pollution XIII*, 2016

172 BIBLIOGRAFIE

257. A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, M. Butnariu, C. Ianăși, C. Muntean și P. Negrea, „Lanthanum separation from aqueous solutions using magnesium silicate functionalised with tetrabutylammonium dihydrogen phosphate,” *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 61, pp. 535-542, 2016
258. R. Qadeer, „Adsorption of neodymium ions on activated charcoal from aqueous solutions,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 265, nr. 3, pp. 377-381, 2005
259. P. Sahariah, M. Måsson, "Antimicrobial Chitosan and Chitosan Derivatives: A Review of the Structure-Activity Relationship", *Biomacromolecules*, pp.1-65, 2017
260. L. Zhu, L. Guo, Z. Zhang, J. Chen și S. Zhang, „The preparation of supported ionic liquids (SILs) and their application in rare metals separation,” *Science China Chemistry*, vol. 55, pp. 1479-1487, 2012
261. F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya și M. Goto, „Uphill transport of rare-earth metals through a highly stable supported liquid membrane based on an ionic liquid,” *Analytical Sciences*, vol. 26, pp. 289-290, 2010
262. H. Moriwaki, „Adsorption of rare earth ions onto the cell walls of wild-type and lipoteichoic acid-defective strains of *Bacillus subtilis*,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 97, nr. 8, pp. 3721-3728, 2013
263. Y. Takahashi, X. Chatellier, K. Hattori, K. Kato și D. Fortin, „Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats,” *Chemical Geology*, vol. 219, pp. 53-67, 2005
264. E. Emmanuel, V. Vignesh, B. Anandkumar și S. Maruthamuthu, „Bioaccumulation of cerium and neodymium by *Bacillus cereus* isolated from rare earth environments of Chavara and Manavalakurichi, India.,” *Indian Journal of Microbiology*, vol. 51, nr. 4, p. 488-495, 2011
265. D. Park, D. Reed, M. Yung, A. Eslamimanesh, M. Lencka, A. Anderko, Y. Fujita, R. Riman, A. Navrotsky și Y. Jiao, „Bioadsorption of rare earth elements through cell surface display of lanthanide binding tags,” *Environmental Science & Technology*, vol. 50, nr. 5, pp. 2735-2742, 2016
266. R.S. Juang, M. L. Chen, "Comparative equilibrium studies on the sorption of metal ions with macroporous resins containing a liquid ion-exchanger", *Separation and Purification Technology*, 32, pp. 1017-1035, 1997
267. R.S. Juang, M. L. Chen, "Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, pp. 813-820, 1997
268. R.S. Juang, M. L. Chen (1997c), "Competitive sorption of metal ions from binary sulfate solutions with solvent-impregnated resins", *Reactive and Functional Polymers*, 34, 93-102, 1997
269. K. Jerabek, L. Hankova, A. G. Strikovskiy, A. Warshawsky (1996), "Solvent impregnated resins: Relation between impregnation process and polymer support morphology in Di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid", *Reactive and Functional Polymers*, 28, 201-207, 1996
270. M.L. Rovira, L. Hurtado, J. L. Cortina, J. Arnaldos, A. M. Sastre, "Impregnated resins containing di(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid for extraction of palladium(II)" in "Preparation and study of the retention and distribution of the extractant on the resin", *Ion Exchange and Solvent Extraction*, 16, 545-564, 1998

271. A.G. Strikovskiy, K. Jerabek, J. L. Cortina, A. M. Sastre, A. Warshawsky, "Solvent impregnated resins containing dialkyldithiophosphoric acid on Amberlite XAD-2: Extraction of copper and comparison to the liquid-liquid extraction", *Reactive and Functional Polymers*, 28, pp. 149-158, 1996
272. S. Akita, H. Takeuchi, "Sorption and separation of divalent metals by a macromolecular resin containing organophosphorus acids", *J. Chem. Eng. Data*, 37, pp. 303-306, 1992
273. S. Akita, H. Takeuchi, "Column sorption and separation of divalent metals by a macromolecular resin containing organophosphorus acids", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 26, pp. 442-444, 1993
274. J.L. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo, M. Pesavento, "Solvent impregnated resin containing Cyanex 272. Preparation and application to the extraction and separation of divalent metals", *Reactive and Functional Polymers*, 18, pp. 67-75, 1992
275. J.L. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo, M. Pesavento, "Solvent impregnated resins containing di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid" in "Comparative study of di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid adsorbed on Amberlite XAD-2 and dissolved in toluene", *Reactive and Functional Polymers*, 21, pp. 89-101, 1993
276. J.L. Cortina, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar, A. Profumo, M. Pesavento, "Solvent impregnated resins containing di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. II. Study of the distribution equilibria of Zn, Cu and Cd", *Reactive and Functional Polymers*, 21, pp. 103-116, 1993
277. I. Villaescusa, V. Salvado, J. de Pablo, M. Valiente, M. Aguilar, "Liquid-solid extraction of gold(III) from aqueous chloride solutions by macroporous impregnated with triisobutyl phosphine sulfide (Cyanex 471)", *Reactive and Functional Polymers*, 17, pp. 69-73, 1992
278. J.L. Cortina, N. Miralles, M. Aguilar, A. Warshawsky, "Solid-liquid distribution studies of divalent metals from nitrate media using impregnated resins containing a bifunctional organophosphorous extractant (o-methyldihexylphosphine oxide o'-hexyl-2-ethylphosphoric acid)", *Reactive and Functional Polymers*, 27, pp. 61-73, 1995
279. E.P. Horwitz, M. L. Dietz, D. M. Nelson, J. J. LaRosa, W. D. Fairman, "Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorus extractant", *Analitica Chimica Acta*, 238, pp. 263-271, 1990
280. E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, H. Diamond, D. M. Nelson, "Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography", *Analitica Chimica Acta*, 281, p. 361-372, 1993
281. S. Akita, H. Takeuchi, "Sorption and separation of metals from aqueous solution by a macromolecular resin containing trin-octylamine", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23, p. 439-443, 1990
282. S. Akita, H. Takeuchi, "Column sorption and separation of divalent metals by a macromolecular resin containing organophosphorus acids", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 26, p. 442-444, 1993
283. H. Matsunaga, T. Suzuki, "Selective separation and concentration of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) by macroporous hydrophobic resin loaded with tri-n-octylamine", *Nippon Kagaku Kaishi*, p. 859-865, 1986

174 BIBLIOGRAFIE

284. E.P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, M. R. Nelson, "Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: Application to the characterization of high level nuclear waste solution", *Analytica Chimica Acta*, 310, p. 63-78, 1995
285. I.Villaescusa, V. Salvado, J. de Pablo, "Liquid-liquid and solid-liquid extraction of gold by trioctylmethylammonium chloride dissolved in toluene and impregnated on Amberlite XAD2 resin", *Hydrometallurgy*, 41, p. 303-311, 1996
286. M.A. Hughes, C. Purdey , "Use of solvent-impregnatedpolymer to extract copper from certain acid solutions", *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Sec. C*, 85, p. 124-132, 1976
287. A.Warshawsky, H. Bercovitz, "Hydroxyoxime solvent impregnated resins for selective copper separation", *Transactions of the Institution of Mining Metallurgy, Sec. C*, 88, p. 36-43, 1979
288. A.Warshawsky, A. Patchornik, "Recent developments in metal extraction by solvent impregnated resins" in: "The Theory and Practice of Ion Exchange", paper 38, M. Streat Ed. Society of Chemical Industry, London, U.K., 1976
289. E.P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, "A novel strontium-selective extraction chromatographic resin", *Ion-exchange and Solvent-extraction*, 10, p. 313-336, 1992
290. S. Hoshi, H. Fujisawa, K. Nakamura, S. Nakata, M. Uto, K. Akatsuka, "Preparation of Amberlite XAD resins coated with dithiosemicarbazone compounds and preconcentration of some metal ions", *Talanta*, 41, p. 503-507, 1994
291. M. Wisnewski, J. Szymanovsky, "Palladium extraction and extractant adsorption at a liquid/liquid interface", *Analytical Sciences*, 14, p. 241-245, 1998
292. A. Warshawsky, "Extraction with Solvent-Impregnated Resins" in: J. A. Marinsky and Y. Marcus, Eds., *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Vol. 8, Marcel Dekker, New York, p. 229-310, 1981
293. L. Ju, Wan, X. Wang, Q. Liang, Z. Li, S. Xu, „Efficient visible light photocatalytic activity of tetranitro substituted cobalt phthalocyanines-attapulgite hybrid materials fabricated by ultrasonic impregnation method", *Optik*, vol. 127, p. 4127-4130, 2016
294. J.L. Cortina, A. Warshawsky, "Developments in solid-liquid extraction by solvent impregnated resins" in "Ion exchange and solvent extraction", J. Marinsky, Y. Marcus - Ed., New York, Marcel Dekker, 1997
295. B. Bittmann, F. Hauptert, Alois K. Schlarb, "Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin", Elsevier, 2009
296. T.J. Mason, J.P. Lorimer, "Applied Sonochemistry", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002
297. **M. Mihăilescu**, A. Negrea, M. Ciopec, C. M. Davidescu, P. Negrea, N. Duțeanu, G. Rusu, "Gold (III) adsorption from dilute waste solutions onto Amberlite XAD7 resin modified with L-glutamic acid", *Scientific Reports*, 2019
298. K. Kalantar-Zadeh, B. Fry, „Nanotechnology-Enabled Sensors", S, 211-281, 2008
299. R.W. Cahn, „Concise Encyclopedia of Materials Characterization", Second Edition, Elsevier Science, 1052, 2005

300. D. Bojin, F. Miculescu, D. Bunea, M. Miculescu „Microscopie electronica de baleaj si aplicatii”, Ed. AGIR, 2005
301. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, „Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis”, 3-rd edition, Springer, 1-353, 2003
302. M. Scimeca, S. Bischetti, H.K. Lamsira, R. Bonfiglio, E. Bonanno, „Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis”, *European Journal of Histochemistry*, 62, 2841, p. 1-10, 2018
303. C. Vancea, **M. Mihăilescu**, A. Negrea, G. Moșoarcă, M. Ciopec, N. Duțeanu, P. Negrea, V. Minzatu, „Batch and Fixed-Bed Column Studies on Palladium Recovery from Acidic Solution by Modified $MgSiO_3$ ”, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 9500, 2020
304. R.K. Katarina, T. Takayanagi, M. Oshima, S. Motomizu, “Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples”, *Analytica Chimica Acta*, 558, pp. 246, 2006
305. R. Tang, Y. Du, L. Fan, “Dialdehyde starch-crosslinked chitosan films and their antimicrobial effects”, *Journal of Polymer Science, B* 41, pp. 993–997, 2003
306. L. Pablo, S. Mika, “Gold recovery from artificial seawater using synthetic materials and seaweed biomass to induce gold nanoparticles formation in batch and column experiments”, *Marine Chemistry*, 152, p. 11-19, 2013
307. P. Terzioglu, S. Yucel, “Synthesis of magnesium silicate from wheat husk ash: effects of parameters of structural and surface properties”, *BioResources*, 7(4), p. 5435-5447, 2012
308. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, 87, p. 1052-1069, 2015
309. C.D. Nenițescu, „Chimie organică”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1990
310. **M. Mihăilescu**, A. Negrea, M. Ciopec, P. Negrea, N. Duțeanu, I. Grozav, P. Svera, C. Vancea, C.S. Dumitriu, “Full factorial design for gold recovery from industrial solution”, *MDPI, Toxics*, 9, 111, 2021
311. R.R.L. De Oliveira, D.A.C. Albuquerque, T.G.S. Cruz, F.M. Yamaji, F.L. Leite, “Measurement of the Nanoscale Roughness: basic principles and applications”, 37583, 2011
312. V. Bellitto, „Atomic Force Microscopy- Imaging, Measuring and manipulating surfaces at the atomic scale”, Ed.; Intechopen, p. 147-174, 2012
313. M. Sedlacek, P. Gregorčič, B. Podgornik, „Use of the roughness parameters Ssk and Sku to control fiction -A method for de signing surface texturing”, *Trybol T*, 60(2), p. 260-266, 2017
314. B. Bhushan, “Modern Tribology Handbook, Chapter 2: Surface Roughness Analysis and Measurement Techniques”, 1st Edition, CRC Press, eBook ISBN 9780429126727, p. 72, 2001
315. B. Nandi, A. Goswami, M. Purkait, “Removing of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies”, *Applied Clay Science*, vol. 42 (3-4), p. 583-590, 2009

176 BIBLIOGRAFIE

316. W. Liu, C. Yao, M. Wang, J. Ji, L. Ying, C. Fu, „Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow C-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites”, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol. 32 (3), p. 655- 660, 2012
317. P. Ghassary, T. Vincent, J.S. Marcano, L.E. Macaskie, E. Guibal, “Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives”, *Hydrometallurgy*, 76, p. 131–147, 2005
318. E. Guibal, N. van Offenbergh Sweeney, T. Vincent, J.M. Tobin, “Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption”, *Reactive and Functional Polymers*, 50, p. 149–163, 2002
319. S. Doker, S. Malci, M. Dogan, B. Salih, “New poly(*N*-(hydroxymethyl) methacrylamide-1-allyl-2-thiourea) hydrogels prepared by radiation induced polymerization: selective adsorption, recovery and preconcentration of Pt(II) and Pd(II)”, *Analytica Chimica Acta*, 553, p. 73–82, 2005
320. H.W. Ma, X.P. Liao, X. Liu, B. Shi, “Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution”, *Journal of Membrane Science*, 278, p. 373–380, 2006
321. C. Kavakli, S. Malci, S.A. Tuncel, B. Salih, “Selective adsorption and recovery of precious metal ions from geological samples by 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly(*p*-CMS-DVB) microbeads”, *Reactive and Functional Polymers*, 66, p. 275–285, 2006
322. E. Vences-Alvarez, E. Razo-Flores, I. Lázaro, R. Briones-Gallardo, G. Velasco-Martínez, R. Rangel-Mendez, “Gold recovery from very dilute solutions from a mine in closing process: Adsorption-desorption onto carbon materials”, *Journal of Molecular Liquids*, 240, p. 549-555, 2017
323. K.V. Kumar, K. Subanandam, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, „GAC sorption process”, *Green Pages*, Feb. 2004
324. K. V. Kumar, K. Subanandam, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, „GAC absorption process: problems and solutions”, *Green Pages*, March 2004
325. W.J. Thomson, „Introduction to Transport Phenomena”, Pearson education Asia, India, 2001
326. K. V. Kumar, K. Subanandam, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, „Solid-liquid adsorption for wastewater treatment: principle design and operation”, *Eco Services International*, Chennai, India, feb. 2004
327. E. Beral, M. Zapan, „Chimie anorganică”, Editura Tehnică, București, 1997
328. M.I. El-Khaiary, G.F. Malash, „Common data analysis errors in batch adsorption studies”, *Hydrometallurgy*, 105, p. 314–320, 2011
329. K.Y. Foo, B.H. Hameed, „Insights into the modelling of adsorption isotherm systems”, *Chemical Engineering Journal*, 156, p. 2–10, 2010
330. G. Alberti, V. Amendola, M. Pesavento, R. Biesuz, „Beyond the synthesis of novel solid phases: review on modelling of sorption phenomena”. *Coordination Chemistry Reviews*, 256, pp. 28–45, 2012
331. M.A. Kucuker, N. Wiczkorek, K. Kuchta, N.K. Coptu, „Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets”, *PLoS One*, 12(4), e0175255, 2017
332. K.Y. Foo, B.H. Hameed, “Insights into the modelling of adsorption isotherm systems”, *International Journal of Computer Applications in Chemical Engineering*, 156, pp. 2–10, 2010
333. R. Sips, „On the structure of a catalyst surface”, *Journal of Physical Chemistry*, 16, p. 490-495, 1948

334. F. Kafshgari, A.R. Keshtkari, M.A. Mousavian, "Study of Mo(VI) removal from aqueous solution: application of different mathematical models to continuous biosorption data", *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 10(1):1-11, 2013
335. N. Miralles, C. Valderrama, I. Casas, M. Martinez, A. Florido, "Cadmium and lead removal from aqueous solution by grape stalk wastes: modeling of a fixed-bed column", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9):3548-3554, 2010
336. Q. Yang, Y. Zhong Y, X. Li, K. Luo, X. Wua, H. Chen, Y. Liu, G. Zeng, "Adsorption-coupled reduction of bromate by Fe(II)-Al(III) layered double hydroxide in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28:54-59, 2019
337. A. Negrea, **M. Mihăilescu**, G. Mosoarca, M. Ciopec, N. Duteanu, P. Negrea, V. Minzatu, "Estimation on Fixed-Bed Column Parameters of Breakthrough Behaviors for Gold Recovery by Adsorption onto Modified/Functionalized Amberlite XAD7", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 6868, 2020
338. K. V. Kumar, K. Subanandam, D.V.S. Bhagavanulu, "Making GAC sorption economy", *Pollution Research (ESPR)*, 23(3):439-444, 2004
339. A. Zaid, A. Abdel-Rahman, Ahmed Al-Dallal, "Study the Behavior of Long Spiral Tube Adsorber for Oxygen Separation from Air", *Engineering And Technology Journal*, vol.31, part (A), no.17, 2013
340. Z.Z. Chowdhury, S.M. Zain, A.K. Rashid, R.F. Rafique, K. Khalid, "Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using *Mangostana garcinia* peel-based granular-activated carbon", *Journal of Chemistry*, ID959761, 1-9, 2013
341. M.S. Shafeeyan, W. Daud, A. Shamiri, "A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption", *Chemical Engineering Research and Design*, 92(5):961-988, 2014
342. M. Hasanzadeh, R. Ansari, F. Ostovar, "Synthesis and application of CeO₂/sawdust nanocomposite for removal of As(III) ions from aqueous solutions using a fixed bed column system", *Global NEST Journal*, 19(1):7-16, 2016
343. E.D. Woumfo, J.M. Siewe, D. Njopwouo, "A fixed-bed column for phosphate removal from aqueous solutions using an andosol-bagasse mixture", *Journal of Environmental Management*, 151, pp. 450-460, 2015
344. R. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y. Wang, F. Xie, J. Cheng, "Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves", *Desalination*, 245, pp. 284-297, 2009
345. R.P. Han, Y. Wang, W.H. Zou, Y.F. Wang, J. Shi, "Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column", *Journal of Hazardous Materials*, 145, pp. 331-335, 2007
346. R.P. Han, J.H. Zhang, W.H. Zou, H.J. Xiao, J. Shi and H.M. Liu, "Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column", *Journal of Hazardous Materials*, 133, 2006
347. S. Mondal, K. Aikat, G. Halder, "Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column", *Biochemical Pharmacology*, 4, pp. 488-497, 2016

178 BIBLIOGRAFIE

348. S. Vilvanathan, S. Shanthakumar, „Column adsorption studies on nickel and cobalt removal from aqueous solution using native and biochar form of *Tectona grandis*”, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36, 1030–1038, 2017
349. A. Abdolali, H.H. Ngo, W. Guo, J.L. Zhou, J. Zhang, S. Liang, S.W. Chang, D.D. Nguyen, Y. Liu, „Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real waste waters in a lab-scale continuous fixed-bed column”, *Bioresource Technology*, 229, 78–87, 2017
350. M. Can și E. Yildiz, „Phosphate removal from water by fly ash: Factorial experimental design,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. B135, p. 165-170, 2006
351. Y. Zhao, J. Wang, Z. Luan, X. Peng, Z. Liang și L. Shi, „Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, p. 1193-1199, 2009
352. D. Montgomery, „Design and Analyses of Experiments”, New York: John Wiley & Sons Inc, 2001
353. A. Gabor, C. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, I. Grozav, P. Negrea și N. Duțeanu, „Optimizing the Lanthanum adsorption process onto chemically modified biomaterials using factorial and response surface design,” *Journal of Environmental Management*, vol. 204, p. 839-844, 2017
354. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. Évaluation des données de mesure — Guide pour l’expression de l’incertitude de mesure, JCGM 100:2008, v. 2010, p. 24, 77, 78, 2010
355. J.C. Lee, H.T. Song, J.M. Yoo, „Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea”, *Resources, Conservation & Recycling*, 50, p. 380–397, 2007
356. M.I. Ochs, L. Vielle-Petit, L. Wang, D. Mallants, B. Leterme, „Additional sorption parameters for the cementitious barriers of a near-surface repository”, *NIROND - TR 2010–06 e*, p. 46, 2011
357. P. Zhang, Y. Wang, D. Zhang, H. Bai, V.V. Tarasov, „Calixarene-functionalized Graphene Oxide Composites for Adsorption of Neodymium Ions from aqueous phase”, *RSC Advances*, 6, p. 30384-30394, 2016