

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. LAURA COCHECI

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător științific:
Prof.dr.ing. AUREL IOVI

TIMIȘOARA
2009

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. LAURA COCHECI

CONTRIBUȚII LA CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ ȘI
ADSORBTIVĂ A HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI
DE TIPUL Mg/Zn – Al – CO₃ UTILIZAȚI LA REȚINEREA
Cr(VI) DIN APE

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător științific:
Prof.dr.ing. AUREL IOVI

TIMIȘOARA
2009

CUPRINS

INTRODUCERE	6
I. HIDROXIZII DUBLU STRATIFICAȚI. CONSIDERAȚII GENERALE	7
II. METODE DE SINTEZĂ A HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI	9
1. Sinteza prin coprecipitare	9
a. Coprecipitarea la suprasaturație joasă.....	10
b. Coprecipitarea la suprasaturație înaltă	12
c. Metoda de sinteză cu nucleație separată și treaptă de maturare.....	13
d. Metoda bazată pe hidroliza ureei	14
2. Sinteza prin schimb ionic.....	15
3. Rehidratarea utilizând efectul de memorie	17
4. Metoda hidrotermală de sinteză	19
5. Metoda sare-oxid sau sare-hidroxid.....	19
6. Metoda sol-gel	20
7. Metoda combustiei.....	20
8. Metoda de sinteză pe template (matriță).....	20
9. Metoda de sinteză în polioli.....	21
10. Alte metode de sinteză în soluție	21
11. Metoda electrochimică de sinteză	22
12. Metode industriale de sinteză	22
III. PROPRIETĂȚILE HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI	24
1. Stabilitatea termică	24
2. Suprafața specifică și porozitatea	24
3. Capacitatea de schimb ionic	25
4. Efectul de memorie	25
5. Proprietăți electrochimice	26
IV. METODE DE CARACTERIZARE A HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI	27
1. Analiza elementală.....	27
2. Suprafața specifică. Adsorbția-desorbția azotului	27
3. Difrakția de raze X.....	30
4. Microscopia de scanare electronică	33
5. Analiza termică	34
6. Spectroscopia FT-IR	36
7. Microscopia electronică de transmisie.....	37
8. Spectroscopia cu rezonanță magnetică nucleară.....	38
V. UTILIZĂRILE HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI	39
1. Utilizarea hidroxizilor dublu stratificați în cataliză	39
a. Reacții de polimerizare	40

b. Reacții de condensare aldolică.....	40
c. Reacții de oxidare.....	41
d. Conversia metanului	43
e. Reacții de hidrogenare	44
f. Reacții de dehidrogenare	44
g. Reacții de izomerizare	45
h. Sinteza Fisher-Tropsch	45
i. Reacții de adiție Michael	45
j. Descompunerea protoxidului de azot	46
k. Sinteza biodieselului	46
2. Utilizarea hidroxizilor dublu stratificați ca suport pentru catalizatori	47
3. Utilizarea hidroxizilor dublu stratificați în industrie	49
4. Utilizarea hidroxizilor dublu stratificați în medicină, farmacie și genetică.....	50
5. Utilizarea hidroxizilor dublu stratificați ca adsorbanți	51
a. Stabilizarea policlorurii de vinil.....	51
b. Epurarea apelor reziduale	51

PARTEA EXPERIMENTALĂ

VI. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA HIDROXIZILOR

DUBLU STRATIFICAȚI DE TIP Mg/Zn-Al-CO₃.....	55
1. Sinteza materialelor	55
2. Caracterizarea materialelor luate în studiu	55
a. Mod de lucru	56
b. Analiza elementală.....	56
c. Analiza termogravimetrică.....	57
d. Analiza structurală prin difracția de raze X	61
e. Analiza structurală prin spectroscopie FT-IR	62
f. Analiza proprietăților texturale.....	65
g. Analiza proprietăților morfologice	66
3. Concluzii.....	67

VII. REȚINEREA Cr(VI) UTILIZÂND HIDROXIZII DUBLU

STRATIFICAȚI DE TIP Mg/Zn-Al-CO₃ CALCINAȚI.....	69
1. Studii preliminare	69
A. Influența dimensiunilor particulelor materialelor	69
a. Mod de lucru	69
b. Rezultate experimentale.....	70
B. Influența raportului solid : lichid.....	75
a. Mod de lucru	75
b. Rezultate experimentale.....	75
C. Influența vitezei de rotație.....	80
a. Mod de lucru	80
b. Rezultate experimentale.....	80
2. Studii privind echilibrul procesului	86
a. Mod de lucru	86
b. Rezultate experimentale.....	86
c. Modelarea echilibrului sorbției	92
3. Studii privind cinetica procesului	110
a. Mod de lucru	110
b. Rezultate experimentale.....	111

c. Modelarea cineticii sorbției.....	116
4. Considerații privind mecanismul procesului	128
5. Concluzii.....	132
VIII. REȚINEREA Cr(VI) UTILIZÂND HIDROXIZII DUBLU STRATIFICAȚI DE TIP Mg/Zn-Al-CO₃ NECALCINAȚI	135
1. Studii privind echilibrul procesului	135
a. Mod de lucru	135
b. Rezultate experimentale.....	135
c. Modelarea echilibrului sorbției	140
2. Studii privind cinetica procesului	151
a. Mod de lucru	151
b. Rezultate experimentale.....	151
c. Modelarea cineticii sorbției.....	157
3. Considerații privind mecanismul procesului	166
4. Concluzii.....	172
IX. CONCLUZII FINALE	174
BIBLIOGRAFIE.....	181

”Le véritable voyage de découverte ne consiste pas à chercher de nouveaux paysages, mais à avoir de nouveaux yeux” (Călătoria autentică spre descoperire nu constă în a cerceta teritorii noi, ci în a privi cu ochi noi)

Marcel Proust

INTRODUCERE

Cromul este prezent în mediu la două stări de oxidare: trivalent și hexavalent. Cr(III) reprezintă unul dintre microelementele necesare dezvoltării organismelor vii. Compușii săi, eliberați în mediu, pot fi imobilizați relativ facil datorită formării hidroxizilor, astfel încât randamentele de epurare a apelor cu compuși ai cromului trivalent pot atinge valori maxime cu efecte tehnico-economice rezonabile. În schimb, Cr(VI) este de 500 – 1000 de ori mai toxic, este carcinogen prin inhalare și ingestie iar compușii săi sunt extrem de mobili în mediu, astfel încât eforturile pentru eliminarea acestuia sunt mai mari.

Combi-națiile cromului hexavalent se găsesc rar în natură, dar pot ajunge în mediu prin desfășurarea unor activități antropogene: acoperiri galvanice, minerit, obținerea aliajelor cu proprietăți speciale, a grundurilor și pigmentilor, tăbăcirea pieilor etc. În urma acestor activități rezultă cantități importante de ape reziduale care, prin scurgeri și infiltrări, pot penetra solul și subsolul, ajungând în pânza freatică.

Dintre procesele unitare utilizate la epurarea apelor reziduale ce conțin compuși ai cromului hexavalent - reducerea chimică sau fotochimică urmată de precipitare, adsorbția, schimbul ionic, procesele de separare cu membrane, procesele biologice - procesele de sorbție (adsorbția, biosorbția și schimbul ionic) au câștigat un interes tot mai sporit în ultimii ani. Unul dintre avantajele utilizării proceselor de sorbție este posibilitatea recuperării speciei adsorbite și regenerării materialelor epuizate, odată cu obținerea poluanților reținuți în forme mai concentrate și/sau mai pure. Un alt avantaj îl reprezintă evitarea dezavantajelor celorlalte procese unitare, cum sunt: randamentele mai scăzute care duc la epurarea incompletă a apelor reziduale, consumurile ridicate de energie și de reactivi, obținerea unor cantități importante de nămoluri care necesită prelucrare ulterioară pentru recuperarea produselor utile.

Hidroxizii dublu stratificați sau materialele de tip hidrotalcit reprezintă o clasă de materiale care pot fi aplicate ca adsorbanti pentru epurarea apelor reziduale care conțin o paletă largă de compuși: anioni și oxoanioni, metale grele ca oxometalați sau cationi, poluanți organici, bacterii și viruși.

Obiectivele prezentului studiu vizează caracterizarea structurală și adsorbtivă a unor hidroxizi dublu stratificați de tip Mg/Zn – Al – CO₃ destinați reținerii cromului hexavalent din soluții apoase. S-a studiat utilizarea în procesul de sorbție a materialelor sintetizate și a celor calcinate, obținându-se informații atât cu privire la influența introducerii celui de-al doilea cation divalent în structura materialelor asupra procesului de sorbție, cât și informații privind unele particularități ale mecanismului de sorbție pe materialele calcinate comparativ cu sorbția pe cele necalcinate.

În vederea unei eventuale utilizări a rezultatelor cercetărilor la scară mai mare, studiile de laborator au fost conduse fără a lua măsuri suplimentare de lucru în atmosferă inertă.

I. HIDROXIZII DUBLU STRATIFICAȚI. CONSIDERAȚII GENERALE

Hidroxizii dublu stratificați (LDHs – Layered Double Hydroxides), numiți și minerale de tip hidrotalcit, au proprietăți versatile și foarte multe aplicații. Sunt cunoscute ca minerale din momentul descoperirii hidrotalcitului.

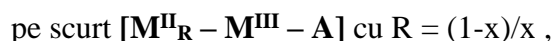
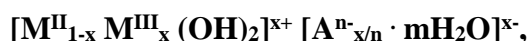
Hidrotalcitul – un mineral care poate fi cu ușurință măcinat sub formă de pulbere asemănătoare cu talcul – a fost descoperit în Suedia, în anul 1842. Este un hidroxicarbonat de magneziu și aluminiu și se găsește în natură în formă lamelară sau foliară [1].

În același timp cu hidrotalcitul s-au descoperit alți hidroxicarbonați micști de magneziu și fier, numiți pyroaurite (din cauza asemănării fizice cu aurul pe care o au la încălzire), care au fost apoi identificați ca izostructuri ale hidrotalcitului.

Formula exactă a hidrotalcitului - $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ -, precum și a altor minerale izomorfe, a fost prezentată de către Ernesto Manasse, profesor de mineralogie la Universitatea din Florența, acesta fiind primul care a afirmat, în anul 1915, faptul că esențial pentru structura acestor tipuri de materiale este ionul carbonat. La acea oră, opinia era că aceste minerale sunt hidroxizi micști.

În anul 1930, pe baza investigațiilor cu raze X, Aminoff și Broome au recunoscut existența a două politipuri de hidrotalciți, primul având simetrie romboedrică și structură lamelară formată din trei straturi care se repetă iar al doilea simetrie hexagonală și structură lamelară formată din două straturi care se repetă. Cel de-al doilea tip a fost numit manasseite, în onoarea lui Manasse.

Hidrotalciții cu simetrie romboedrică, hidroxizi lamelari micști cu straturi încărcate pozitiv, sunt denumiți **hidroxizi dublu stratificați (LDHs – Layered Double Hydroxides)**. Formula lor generală este:



unde: M^{II} este un cation divalent (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} etc.);

M^{III} este un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} etc.);

A^{n-} anioni care compensează sarcina (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- etc.);

$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ sunt rapoarte molare (notate R) și pot avea valori între 1 și 5 [2,3];

$x = \text{M}(\text{III}) / [\text{M}(\text{II}) + \text{M}(\text{III})]$;

$m = 1 - N \cdot x/n$;

N – numărul de locuri ocupate de anion;

n – sarcina anionului;

pentru CO_3^{2-} : $m = 1 - 3 \cdot x/2$ [1].

Structura hidroxizilor dublu stratificați poate fi explicată prin analogie cu structura brucitului – $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Cristalul de brucit are o structură stratificată (rețea hexagonală compactă) în care fiecare cation Mg^{2+} este înconjurat în coordinare octaedrică de șase grupări hidroxil. Straturile de hidroxid metalic din brucit sunt ținute compact de forțe Van der Waals. Distanța interplanară la cristalul de brucit are valoarea de aproximativ 4,8 Å. La hidroxizii dublu stratificați, unii dintre cationii divalenți din straturile de tip brucit sunt substituiți izomorf de către cationi trivalenți, dând astfel

naștere unor straturi de hidroxizi încărcate pozitiv $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$. Acest exces de sarcină pozitivă este neutralizat de anionii prezenți între straturi. Spațiul interstrat conține și molecule de apă. Prezența anionilor și a moleculelor de apă în spațiul interstrat duce la lărgirea distanței interplanare la o valoare de aproximativ 7,7 Å, în hidroxidul dublu stratificat Mg-Al - CO₃. O reprezentare schematică a structurilor brucitului și a hidroxidului dublu stratificat Mg-Al - CO₃ este prezentată în figura 1.

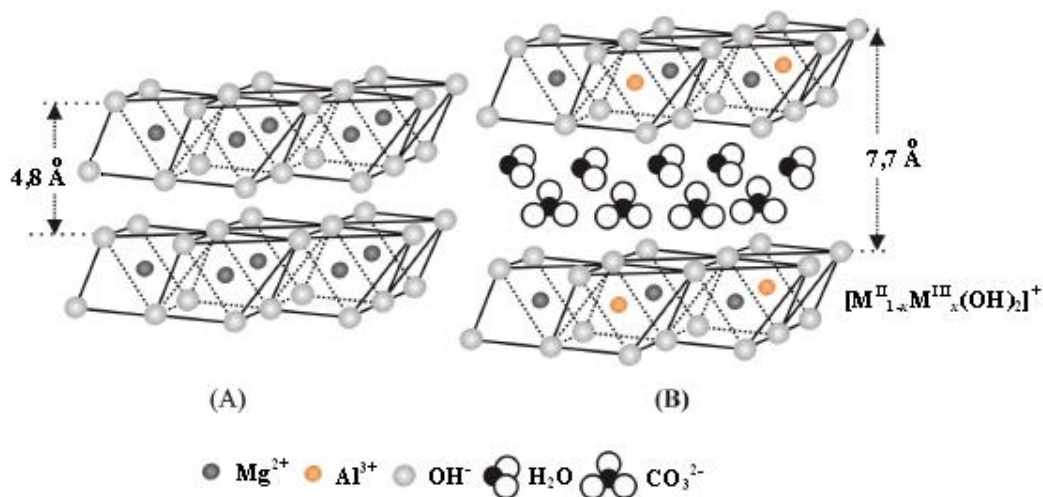


Figura 1. Structura cristalină a brucitului (A) și a hidroxidului dublu stratificat (B) [4]

Deși hidroxizii dublu stratificați au o structură asemănătoare cu cea a silicaților stratificați, există diferențe mari între cele două tipuri de materiale stratificate: pe când hidroxizii dublu stratificați au straturile încărcate pozitiv cu specii anionice aflate între straturi (fiind astfel numiți **argile anionice**), silicații stratificați au straturile încărcate negativ cu specii cationice între straturi și se numesc argile cationice. În ceea ce privește compoziția, geometria și grosimea straturilor, cele două tipuri de argile sunt total diferite. La hidroxizii dublu stratificați, fiecare strat al cristalului este compus dintr-un strat octaedric de hidroxid metalic, în timp ce, la silicații stratificați, structura este de tip sandwich, compusă din două sau mai multe straturi de oxizi metalici. De exemplu, structura cristalină a montmorillonitului cuprinde trei straturi: unul octaedric conținând oxizi de Fe, Al, Mg, și alte două straturi de silicat tetraedrice, care acoperă stratul octaedric. În cazul hidroxizilor dublu stratificați, grosimea stratului și rigiditatea sunt mai mici, dar densitatea de sarcină a acestora are valori cuprinse între 0,33 C/m² și 0,25 C/m² (asemănătoare cu densitatea de sarcină la mică, 0,32 – 0,34 C/m²), mult mai mare decât a argilelor cationice, fie ele naturale sau sintetice [4].

II. METODE DE SINTEZĂ A HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI

Metodele de sinteză a hidroxizilor dublu stratificați sunt diferite în funcție de utilizarea ulterioară a materialelor. Hidroxizii dublu stratificați pot fi sintetizați într-o gamă largă de compoziții, într-o mare varietate de combinații de cationi M^{II} / M^{III} sau M^I / M^{III} (unde M^I poate fi Li^+) și cu diferiți anioni în spațiul interstrat. Pentru obținerea unor faze pure de hidroxizi dublu stratificați, pot fi intercalați în golurile octaedrice ale rețelei hexagonal compacte de hidroxil din straturile de brucit doar ioni $M(II)$ sau $M(III)$ care au raze ionice cu valoare apropiată de cea a Mg^{2+} . Alți cationi, cu raze ionice prea mici (cum este Be^{2+}) sau prea mari (cum este, de exemplu, Cd^{2+}), dau naștere altor tipuri de compuși. De aceea, pentru obținerea unor faze pure este necesară menținerea unui raport $0,2 \leq x \leq 0,4$ (unde $x = M(III) / [M(II) + M(III)]$) [5].

Pentru sinteza hidroxizilor dublu stratificați se utilizează, în mod uzual, metoda coprecipitării, metoda schimbului ionic și metoda reconstrucției pe baza așa-numitului „efect de memorie”. Au mai fost dezvoltate alte metode de sinteză: metoda sol-gel cu folosirea soluțiilor de etanol sau acetonă și metoda nucleației rapide urmată de maturare la temperaturi înalte.

1. SINTEZA PRIN COPRECIPITARE

Metoda prin coprecipitare este cea mai utilizată metodă de sinteză. Ea se utilizează pentru obținerea unei game largi de hidroxizi dublu stratificați, în cantități mari. Metoda constă în încorporarea unei soluții apoase a unei sări a metalului divalent (sau a unui amestec de săruri de metale divalente) în soluția unei sări a metalului trivalent (sau a unui amestec de săruri de metale trivalente). Concentrațiile soluțiilor și raportul volumelor lor variază funcție de raportul M^{II} / M^{III} dorit.

Sinteza prin coprecipitare este utilizată și la obținerea unor hidroxizi dublu stratificați ce conțin un compus organic ca anion interstrat.

Pentru a asigura precipitarea simultană a doi sau mai mulți cationi, este necesară obținerea unor condiții de suprasaturație, prin controlul pH-ului soluției. Astfel, este necesară menținerea unui pH al soluției mai mare sau egal cu pH-ul la care precipită cel mai solubil hidroxid. În tabelul 1 se prezintă valorile pH-ului de precipitare a unor hidroxizi ai metalelor care formează cei mai cunoscuți hidroxizi dublu stratificați.

Tabelul 1. pH-ul de precipitare a unor hidroxizi ai metalelor divalente și trivalente [1]

Cation	pH la 10^{-2} M	pH la 10^{-4} M	pH de redizolvare a hidroxidului
Al^{3+}	3,9	8,0	9,0 – 12,0
Cr^{3+}	5,0	9,5	12,5
Cu^{2+}	5,0	6,5	
Zn^{2+}	6,5	8,0	14
Ni^{2+}	7,0	8,0	
Fe^{2+}	7,5	9,0	
Co^{2+}	7,5	9,0	
Mn^{2+}	8,5	10,0	

După procesul de coprecipitare, se realizează un tratament termic pentru a crește cantitatea și/sau cristalinitatea materialului obținut.

Mecanismul coprecipitării se bazează pe condensarea hexaqua complecșilor în soluție în vederea construirii straturilor de tip brucit cu o distribuție uniformă a cationilor metalici și a anionilor interlamelari.

Unul dintre primele rezultate privind sinteza prin coprecipitare a hidroxizilor dublu stratificați și variația valorii pH-ului în cursul procesului este prezentat de G.J. Ross și H. Komada, în anul 1967. Ei au titrat cu o soluție 1 N NaOH o soluție de AlCl_3 și MgCl_2 cu o concentrație totală de 0,1 M și cu un raport molar $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Al})$ de 0,8. S-a constatat că în acest fel se obține un precipitat, hidroxidul dublu stratificat, care are caracteristici structurale asemănătoare atât hidrotalcitului ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cu simetrie romboedrică), cât și manasseitului ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cu simetrie hexagonală) [6].

În figura 2 este prezentată o schemă a procesului de sinteză a hidroxizilor dublu stratificați prin metoda coprecipitării.

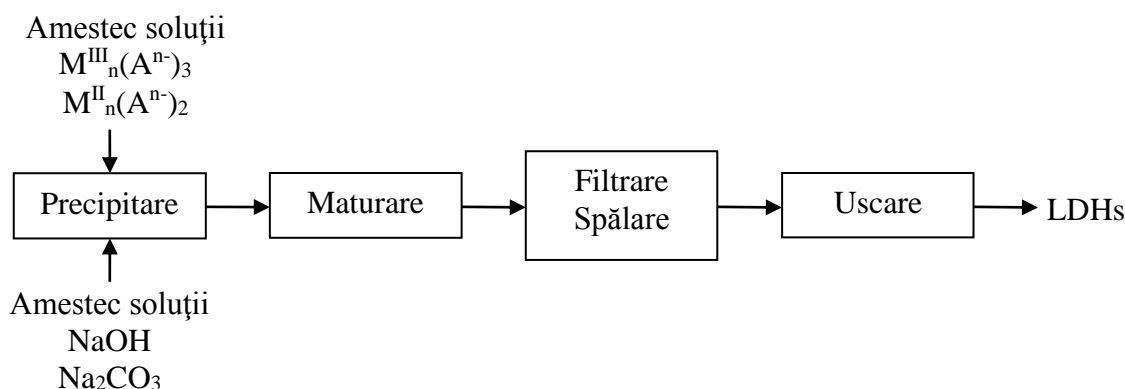


Figura 2. Schema procesului de sinteză a hidroxizilor dublu stratificați prin coprecipitare [7]

Coprecipitarea se realizează prin două metode: precipitarea la suprasaturație joasă și la suprasaturație înaltă.

a. Coprecipitarea la suprasaturație joasă

În general, coprecipitarea la suprasaturație joasă este realizată prin adăugarea, în cantități mici, a unei soluții de cationi divalenți și trivalenți în raportul dorit, într-un reactor ce conține o soluție a anionului interstrat. O a doua soluție alcalină este adăugată în reactor simultan, în scopul de a menține pH-ul la valoarea necesară coprecipitării sărurilor metalice. Viteza de adăugare a soluției alcaline poate fi controlată prin monitorizarea pH-ului. Anionul care trebuie introdus între straturi trebuie să prezinte o mare afinitate pentru straturile de hidroxizi dublu stratificați și trebuie să fie adăugat în exces, altfel între straturi se va intercala contraanionul sărurilor de metal, datorită reacțiilor competitive. Din aceste motive, ca săruri ale metalelor se aleg clorurile sau azotații, pentru că anionii clorură și azotat au o afinitate mai scăzută pentru straturile de hidroxizi dublu stratificați. Hidroxizii dublu stratificați au o afinitate deosebită pentru carbonați și, din acest motiv, dacă nu se dorește ca acest anion să fie introdus ca și contraanion, sinteza trebuie realizată în atmosferă inertă (de azot sau argon) pentru a preîntâmpina absorbția dioxidului de carbon atmosferic, ce duce la generarea de carbonați in situ. Unul din avantajele acestei metode este faptul că, prin reglarea

riguroasă a pH-ului masei de reacție, se poate controla densitatea de sarcină (raportul M(II)/M(III)) a hidroxidului dublu stratificat. Alt avantaj este faptul că, în condițiile unei suprasaturații joase, se obține un precipitat cu o cristalinitate mai bună decât în condițiile unei suprasaturații înalte, la suprasaturație înaltă obținându-se un randament mai bun în cristale mari în detrimentul randamentului nucleației.

Cu ajutorul acestei metode s-au preparat hidroxizi dublu stratificați (Mg-Al, Mg-Fe, Mn-Al, Zn-Al, Cu-Al, Ni-Al, Ni-Mn, Zn-Ga, Zn-Cr, Cu-Cr, Ni-Mn-Co, Cu-Ni-Al, Mg-Sn-Al, Cd-Al-Fe, Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al, Fe-Mg-Al) cu diverși anioni intercalați în spațiul interstrat, dintre care: ClO_4^- [2], CO_3^{2-} [8-23], SO_4^{2-} [24-28], CrO_4^{2-} [25-27], MoO_4^{2-} [27], NO_3^- [2,18,25,29-36], $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [32], Cl^- [2,25,29,32,37-43], HPO_4^{2-} [40].

Prin metoda sintezei la suprasaturație joasă s-au obținut și materiale speciale; astfel, s-au introdus în structura hidrotalcitului oxalato-complecși de tipul $\text{Me}(\text{edta})^{2-}$, unde Me = Mg, Al, Co, Ni, Cu. Metoda presupune întâi precomplexarea metalelor cu soluție de acid etilen-diamino-tetraacetic, apoi sinteza hidroxizilor dublu stratificați prin adăugarea unei soluții de azotați de metal divalent și trivalent, păstrând pH-ul la valoarea prescrisă [10]. Această metodă a fost folosită pentru comparație cu metoda clasică de obținere a hidroxizilor dublu stratificați cu trei cationi în structură. De asemenea, s-au obținut o serie de materiale funcționalizate, cum ar fi speciile active catalitice obținute prin intercalarea polioxometalaților de tipul $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ și $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ [5].

În ultimii ani, s-a acordat o atenție deosebită intercalării de biomolecule (aminoacizi cum sunt: D,L-alanină și L-triptofan) [12], sau de agenți farmaceutici (vitamina A, C, E) [5], precum și de acid dezoxiribonucleic (ADN) în structura hidroxidului dublu stratificat.

De asemenea, pentru stabilizarea unor coloranți acizi (Roșu Acid 1, Galben Acid 3, Verde Acid 35, Albastru Acid 45 și Albastru Acid 80), aceștia au fost introduși în interstratul hidroxizilor dublu stratificați prin sinteză [35].

O metodă de sinteză la suprasaturație joasă modificată a fost utilizată pentru obținerea hidroxizilor dublu stratificați cu carbonat interstrat, la rapoarte molare Mg:Al de 2:1, 3:1 și 4:1. Pentru sinteză, un amestec de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,2; 3,3 și 4,4 mmol) și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,1 mmol) a fost dizolvat în 18 mL apă distilată. Soluția a fost agitată magnetic timp de 6 ore și apoi a fost adăugată în picături într-o soluție de Na_2CO_3 (obținută prin dizolvarea a 0,24 g (2,3 mmol) Na_2CO_3 în 60 mL apă distilată) sub agitare puternică, timp de 45 de minute. Pentru menținerea pH-ului la valoarea constantă de aproximativ 11, s-a adăugat în picături o soluție 1 M NaOH. Gelul rezultat a fost maturat la 65 °C, timp de 12 ore, sub agitare, apoi precipitatul a fost separat prin centrifugare (2500 rot/min), spălat cu apă distilată și uscat în etuvă la 45 °C timp de 36 de ore [44].

Pentru caracterizarea unor hidroxizi dublu stratificați de tip Co-Al au fost sintetizate la temperatură ambiantă trei materiale, în atmosferă inertă sau în aer, utilizând metoda coprecipitării la suprasaturație joasă. Materialele au fost sintetizate în condiții similare condițiilor naturale, în care sunt prezente și alte minerale în mediul de reacție, de exemplu kaolinit. Ca atare, datorită dizolvării kaolinitului, în mediul de reacție se găsește o concentrație mai mare de aluminiu sau de siliciu. Pentru fiecare tip de material s-au variat timpurile de maturare, păstrându-se pH-ul constant pe tot timpul procesului de sinteză. S-a observat că, pe parcursul procesului, în proba în care nu s-a introdus siliciu, cu creșterea perioadei de maturare apare siliciu și crește concentrația acestuia, fapt datorat dizolvării sticlei în care s-au păstrat reactivii (soluțiile acide și alcaline) folosiți pentru reglarea pH-ului. S-a observat că valoarea raportului $x = \text{Al(III)} / [\text{Co(II)} + \text{Al(III)}]$ este dictată mai degrabă de anionul interstrat decât de conținutul de

aluminii din soluția inițială. La valori ale pH-ului aflate în imediata vecinătate a neutralității, faza dominantă stabilă este hidroxidul dublu stratificat Co-Al, format din soluții cu concentrații de 1 mM Al. La valori ale pH-ului mai mici, aluminiul se găsește în forma $\text{Al}(\text{OH})_3$ și este mult mai stabil, în timp ce cobaltul rămâne în soluție sau se adsorbe pe solid. La pH-uri bazice, cobaltul se găsește sub formă de hidroxid sau carbonat (fazele mai stabile). În concluzie, domeniul restrâns de pH în care hidrotalcitul este stabil și dimensiunile de ordinul nanometrilor ale particulelor, explică de ce fazele de tip hidrotalcit se găsesc rar în natură [45].

b. Coprecipitarea la suprasaturație înaltă

Această metodă presupune adăugarea unei soluții ce conține amestecul sărurilor cationilor divalenți și trivalenți într-o soluție alcalină ce conține anionul interstrat dorit. Sinteza în condiții de suprasaturație înaltă duce la obținerea unui număr mare de nuclee de cristalizare, în detrimentul unui bune cristalinități a materialului. Din cauză că în timpul sintezei, valoarea pH-ului nu este constantă, rezultă un hidroxid dublu stratificat cu raport M(II) / M(III) diferit de cel inițial impus și, ca impurități, faze $\text{M}(\text{OH})_2$ și/sau $\text{M}(\text{OH})_3$. Tratamentul termic al materialului sintetizat determină creșterea cristalinității hidroxidului dublu stratificat.

În primul patent privind utilizarea unor hidroxizi dublu stratificați ca precursori de catalizatori, se utilizează metoda de sinteză în condiții de suprasaturație înaltă. Au fost sintetizați: Mg-Al – CO_3 , Ni-Al – CO_3 , Co-Mn-Al – CO_3 , Co-Mn-Mg-Al – CO_3 , precum și alți hidroxizi dublu stratificați bimetalici sau multimetali. Metoda de sinteză a constat în adăugarea soluției ce conține săruri la o soluție de NaHCO_3 [5].

Metoda de sinteză prin coprecipitare la suprasaturație înaltă se utilizează, de obicei, atunci când se dorește obținerea de catalizatori sau precursori de catalizatori pe bază de oxizi mici [46-49]. Astfel, pentru studiul termochimic în fazele sistemului $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, au fost sintetizați hidroxizi dublu stratificați de tip Mg-Al - CO_3 atât prin metoda cu suprasaturație joasă, cât și prin metoda cu suprasaturație înaltă, aceasta din urmă permițând obținerea unei cantități mari de material într-un timp scurt [50,51].

De asemenea, metoda se poate utiliza atunci când în structura hidroxizilor dublu stratificați se introduc anioni organici, cum sunt: tereftalat, bifenil-4,4'-dicarboxilat, 5-aminosalicilat [52,53], atunci când pentru prepararea soluției contraanionului se utilizează altă bază decât NaOH (de exemplu NH_3) [54] sau atunci când sinteza se realizează într-o emulsie, de exemplu apă în ulei. În acest ultim caz, se realizează un amestec de octan, dodecilsulfat de sodiu și apă în proporție de 81 : 4 : 15 la care se adaugă soluțiile de NaOH și Na_2CO_3 . Acestui amestec i se adaugă amestecul de soluții de azotat de magneziu și aluminiu. Sinteza s-a realizat la pH constant (condiții de suprasaturație joasă), la pH variabil (condiții de suprasaturație înaltă), precum și utilizând metoda clasică de sinteză la suprasaturație înaltă. După preparare, octanul a fost eliminat prin evaporare naturală. Materialul obținut, cu structură floclulară sau sub formă de fibre, are aceeași compoziție cu a materialului sintetizat prin metoda convențională. Interfața apă-ulei în emulsie joacă un rol important în creșterea și orientarea cristalelor de hidroxizi dublu stratificați [55].

Metoda a fost utilizată pentru studiul mecanismului de formare a hidroxizilor dublu stratificați, întrucât permite prelevarea probelor în timpul sintezei. Astfel, s-a pornit de la o soluție ce conține 0,1 moli azotat de aluminiu și 0,3 moli de azotat de magneziu, peste care s-a adăugat, în picături, cu ajutorul unei pompe peristaltice, o soluție 3,5 M NaOH și 1 M Na_2CO_3 . S-a pornit de la valori ale pH-ului de 2,4,

ajungându-se la 13,2. S-au prelevat probe din mediul de reacție și s-au determinat rapoartele Mg / Al în faza solidă și în cea lichidă. S-a constatat că aluminiul precipită la valori ale pH-ului cuprinse între 3,4 și 7,1, în timp ce speciile bogate în magneziu precipită la valori apropiate de 8,5. La creșterea pH-ului între 2,4 și 7,1 în faza lichidă scade concentrația magneziului, acesta încorporându-se continuu în faza solidă până la obținerea hidroxidului dublu stratificat, ceea ce duce la concluzia că specii de materiale bogate în aluminiu se obțin la pH-uri scăzute, pe când speciile bogate în magneziu se obțin la pH-uri ridicate [56].

Au fost sintetizați hidroxizi dublu stratificați prin metoda de coprecipitare la suprasaturație înaltă pentru studiul proprietăților tixotropice și caracterizarea reologică a unei suspensii de hidroxid dublu stratificat de tip Mg-Al / amidon cationic. Aceste proprietăți sunt afectate de raportul masic între cei doi componenți ai suspensiei și de pH [57].

Cele două metode de sinteză, sinteza prin coprecipitare la suprasaturație joasă și sinteza prin coprecipitare la suprasaturație înaltă, au fost comparate prin prisma structurii și a proprietăților hidroxizilor dublu stratificați obținuți. Au fost sintetizate Mg-Al - tereftalat, Mg-Al - dodecilsulfat, Zn-Cr - tereftalat și Zn-Cr - dodecilsulfat plecând de la soluții de aceleași concentrații, prin cele două metode de sinteză. Pentru caracterizarea materialelor s-au folosit: tratamentul hidrotermic (menținere la 100 °C timp de 18 ore la presiune atmosferică), precum și metodele de caracterizare structurală: difracție cu raze X, analiză termică și analiză termică diferențială, microscopie de scanare electronică, determinarea suprafeței specifice, a diametrului mediu și a distribuției particulelor. S-a constatat că materialele obținute prin sinteza cu coprecipitare la suprasaturație joasă au dimensiuni ale particulelor apropiate, o cristalinitate mai ridicată, o puritate mai bună; în plus, folosind această metodă de sinteză se poate evita tratamentul hidrotermic, întrucât caracteristicile materialelor obținute pe această cale sunt foarte puțin influențate de acest tratament [58].

c. Metoda de sinteză cu nucleație separată și treaptă de maturare

Formarea cristalitelor presupune două trepte: nucleația și maturarea. Procesele de nucleație și maturare sunt foarte complexe, decurg succesiv sau concomitent, putând implica: creșterea cristalelor, aglomerarea, fisurarea etc. Deoarece amestecarea soluțiilor alcalină și de săruri ale metalelor, la suprasaturație joasă sau înaltă, necesită timp îndelungat, nucleeele formate la începutul procesului au timp mult mai mare de maturare decât cele formate la sfârșitul procesului. Ca o consecință inevitabilă, cristalele formate au dimensiuni foarte diferite, fiind greu de controlat mărimea particulelor și distribuția lor.

Metoda de sinteză cu nucleație separată și treaptă de maturare presupune amestecarea foarte rapidă a reactivilor într-un reactor, timp în care are loc și nucleația, urmate de maturare ca un proces separat. Reactorul utilizat în cadrul studiilor privind sinteza hidroxizilor dublu stratificați prin metoda cu nucleație separată și treaptă de maturare poate fi o moară coloidală [5,59,60], în care se introduc soluțiile sărurilor de metale și soluția alcalină. Soluțiile se amestecă rapid (1000 – 3000 rot/min). Aici are loc și procesul de nucleație. După îndepărtarea produsului obținut, se realizează maturarea, la diverse temperaturi și durate de timp diferite. Materialele sintetizate după această metodă au aceeași compoziție chimică, aceeași comportare termică, precum și aceeași parametri structurali ca cele sintetizate prin coprecipitare la suprasaturație înaltă, dar prezintă o cristalinitate mai bună. Un alt avantaj al acestei metode este obținerea unor

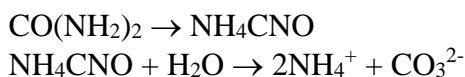
crystale cu o distribuție bună a mărimii cristalitelor. Spre deosebire de timpul îndelungat ce caracterizează sinteza prin coprecipitare, în acest caz nucleația este completă într-un timp scurt. Ea este urmată de o fază de maturare, iar dacă procesul de maturare se realizează separat, se obțin cristale mari, cu un spectru granulometric restrâns. Se presupune că forțele extreme la care este supus amestecul de reacție în moara coloidală previn agregarea nucleelor și, prin urmare, cristalitele formate au mărimi uniforme [5].

Pentru accelerarea treptei de cristalizare, la sinteza unor hidroxizi dublu stratificați de tipul Zn-Al, Mn-Al și Mn-Zn-Al în formă de azotați, după precipitare, probele au fost iradiate într-un cuptor cu microunde, la 80 °C. S-au obținut astfel materiale cu bazicitate mai scăzută decât a hidrotalcitului, care nu adsorb dioxid de carbon din atmosferă, fapt care permite utilizarea acestora ca adsorbanti în atmosferă de carbonat [61].

Cele mai multe materiale se sintetizează utilizând doar maturarea ca fază separată, procesul de sinteză a precipitatului realizându-se prin coprecipitare la suprasaturație joasă sau înaltă. Procesul de maturare separată se poate realiza în aer sau atmosferă inertă, la o anumită temperatură [62], în cuptoare cu microunde [63-66] sau în autoclavă și microunde [66].

d. Metoda bazată pe hidroliza ureei

Ureea este o bază Brønsted foarte slabă ($pK_b = 13,8$), foarte solubilă în apă, iar viteza sa de hidroliză poate fi controlată prin controlul temperaturii amestecului. Toate aceste proprietăți o fac un agent de precipitare din soluții omogene foarte atractiv. Hidroliza ureei are loc în două trepte, dintre care determinantă de viteză este formarea cianatului de amoniu (NH_4CNO), urmată de hidroliza rapidă a cianatului la carbonat de amoniu:



Reacțiile de hidroliză ale ionilor de amoniu cu formarea de amoniac și ale ionului de carbonat cu formarea de bicarbonat au loc la o valoare a pH-ului de aproximativ 9 și depind de temperatură. Această valoare a pH-ului este potrivită pentru precipitarea unui număr mare de hidroxizi ai metalelor.

Au fost preparați hidroxizi dublu stratificați de tipul Mg-Al, Zn-Al și Ni-Al în formă carbonat și s-a studiat efectul concentrațiilor reactanților (atât raportul molar Al / Al + M(II) cât și uree / Al + M(II), precum și concentrația totală a cationilor) și al temperaturii asupra compoziției și cristalinității probelor. Condițiile optime pentru sinteza unor probe cu cristalinitate bună într-un timp relativ scurt au fost: dizolvarea ureei într-o soluție ce conține 0,5 M cloruri de metale (raport molar Al / Al + M(II) = 0,33) astfel încât să se obțină un raport molar uree / metal = 3,3. Soluția limpede se menține la 100 °C timp de 36 ore [5].

Această metodă este adecvată pentru sinteza materialelor de tip Mg-Al cu densitate de sarcină mare, care nu se pot obține la fel de facil prin alte metode de sinteză [67]. Dacă hidroxidul metalului divalent este mult mai insolubil decât $Mg(OH)_2$, hidroxidul dublu stratificat obținut are o compoziție apropiată de cea preconizată.

Studiile au arătat că metoda nu este eficientă pentru obținerea hidroxizilor dublu stratificați ce conțin Cu(II) sau Cr(III). Comparând rezultatele obținute la sinteza unui hidroxid dublu stratificat de tipul Ni(II)-Cr(III) prin două metode – sinteza cu hidrolizarea ureei și metoda prin coprecipitarea hidroxizilor s-a constatat că nucleația

depinde de viteza de adiție a bazei, astfel încât coprecipitarea duce la obținerea unui material bine cristalizat în timp mai scurt [68].

Prin această metodă s-au sintetizat primii hidroxizi dublu stratificați ce conțin un metal divalent (Co) și unul tetravalent (V). Studiile morfologice au arătat că materialul de tip Co-V conținând anioni anorganici (cianat – intermediar din descompunerea ureei) sau organici (n-caprat și sterat – introduși în moleculă prin schimb ionic) are o structură plată, iar intercalarea anionilor organici duce la formarea unor cristale cu dimensiuni mai mari [69].

Pe lângă ureee, se pot folosi și alți reactivi care, la hidroliză, generează amoniu. Prin amestecarea unei soluții de hexametilentetramină împreună cu cloruri sau azotați de magneziu și aluminiu la 140 °C, s-au obținut cristale de hidroxid dublu stratificat care, se presupune, cresc, în cerc sau în spirală, în jurul unei particule de hidroxid de aluminiu. Cu creșterea cantității de hexametilentetramină, mărimea cristalelor scade, iar forma de cristalizare trece din cristalite în formă de spirală la cristalite în formă hexagonală [70].

Metoda de sinteză care folosește hidroliza ureei se utilizează atunci când se dorește obținerea unor cristale cu mărime controlată sau orientate într-un anumit plan. Pentru controlul mărimii particulelor hidroxidului dublu stratificat s-a studiat o metodă de obținere prin descompunerea enzimatică a ureei. Astfel, procesul biogenic poate fi utilizat pentru imobilizarea ureazei în structura hidroxidului dublu stratificat în timpul reacției de precipitare, obținându-se un material nou – un hibrid urează - LDH – cu importanță în realizarea de biosenzori pentru detecția ureei [71]. O altă metodă de obținere utilizează granule de polistiren sulfonat cu rol de suport pentru cristalizarea hidroxidului dublu stratificat Mg-Al-LDH sub formă de film subțire. S-a propus un mecanism de obținere a filmului subțire de hidroxid dublu stratificat prin metoda de sinteză cu hidroliza ureei și pe suport de polistiren, care include următoarele faze: transportul ionilor M^{2+} și M^{3+} pe suprafața polistirenului sulfonat; adsorbția și concentrarea ionilor pe suprafața polistirenului; nucleația și creșterea orientată a filmului de hidroxid dublu stratificat la limita dintre faze, unde determinant de viteză este procesul de nucleație [72].

A fost studiată o metodă de coprecipitare continuă, în regim staționar, metodă care ar putea fi utilizată la scară industrială. Experimentele au avut loc într-un reactor de laborator, în regim staționar, la presiune atmosferică și la temperatură ambiantă (21 ± 1 °C). Amestecarea s-a realizat cu ajutorul unui agitator magnetic, care a asigurat o amestecare hidrodinamică ce previne formarea incrustațiilor. Reactivii au fost introduși cu două pompe peristaltice cu punctele de injecție în apropierea centrului reactorului. În timpul procesului, pH-ul, debitul reactivilor și temperatura au fost controlate automat. S-au obținut hidroxizi dublu stratificați de tipul Zn-Al - CO_3 , cu structură și caracteristici conforme cu cele așteptate [73].

2. SINTEZA PRIN SCHIMB IONIC

Metoda de sinteză prin schimb ionic este utilizată, în special, atunci când metoda de sinteză prin coprecipitare este inaplicabilă, de exemplu, atunci când cationii metalului divalent sau trivalent sau anionii implicați în structura hidroxidului dublu stratificat sunt instabili în soluții alcaline, sau atunci când reacția directă dintre ionii metalelor și anionii ce se dorește a-i intercala este mai prielnică decât cea de formare a hidroxizilor. Această metodă presupune un schimb între anionii ce se dorește a fi introduși și anionii prezenți între straturile hidroxidului dublu stratificat. Din punct de

vedere termodinamic, schimbul ionic în hidroxizii dublu stratificați depinde mai ales de interacțiunile electrostatice dintre straturile gazdă încărcate pozitiv și anionii de schimb și, într-o măsură mai mică, de energia liberă implicată în schimbările ce au loc la hidratare [5].

Metoda are la bază una din următoarele reacții:



În primul proces, precursorul conține anioni monovalenți, cum sunt: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , care interacționează slab electrostatic cu straturile. În cel de-al doilea proces, precursorul conține anioni, cum ar fi tereftalatul, susceptibili la atacul acid al carbonaților sau carboxilaților.

Reacția de schimb ionic se realizează practic prin amestecarea unei anumite cantități de hidroxid dublu stratificat cu un exces al soluției de acid sau sare a anionului ce se dorește a fi intercalat, la temperaturi cuprinse între temperatura ambiantă și 60°C , timp de minim 24 de ore. Solidul obținut se separă, se spală și se usucă.

Procesul de schimb ionic este influențat de următorii factori:

A). Afinitatea pentru anionul de schimb

În general, capabilitatea anionilor pentru schimbul ionic crește cu creșterea densității de sarcină și cu scăderea razei ionice. Ordinea în care scade această abilitate este $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ pentru anionii divalenți și $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ pentru anionii monovalenți [5].

B). Mediul de reacție

Spațiul interstrat al hidroxizilor dublu stratificați poate fi lărgit dacă în mediul de reacție se adaugă solvenți, favorizându-se astfel procesul de schimb ionic cu anioni organici. Un mediu apos favorizează schimbul cu anioni anorganici.

C). pH-ul

Pentru anionii cum sunt tereftalatul sau benzoatul, care sunt baze conjugate ale acizilor slabi, cu cât valoarea pH-ului este mai mică în mediul de reacție, cu atât este mai slabă interacțiunea între straturi și anionii interstrat. La valori scăzute ale pH-ului este favorizată eliberarea anionilor sub formă de acid conjugat și incorporarea anionilor mai puțin bazici din soluție. Totuși, valoarea pH-ului nu poate fi mai mică decât 4, deoarece straturile bazice ale hidroxizilor dublu stratificați riscă să se dizolve.

D). Compoziția chimică a straturilor

Compoziția chimică a straturilor hidroxizilor dublu stratificați influențează densitatea de sarcină a acestora și nivelul lor de hidratare, prin urmare afectează și procesul de schimb ionic.

Procesul de schimb ionic mai este influențat și de alți factori, cum ar fi temperatura, dar o creștere prea mare a valorii ei poate duce la afectarea integrității structurale a hidroxidului dublu stratificat [5].

Metoda de sinteză prin schimb ionic este utilizată în special la prepararea hidroxizilor dublu stratificați necarbonați. Pornind de la hidrotalcit natural provenit din depozitul de la Snarum, Norvegia, prin tratarea cu soluții diluate de HCl , HClO_4 și H_2SO_4 , se obțin hidroxizi dublu stratificați cu anionii clorură, perclorat și sulfat în interstrat [74]. Pentru realizarea studiilor privind existența unei faze secundare, un intermediar în decursul procesului de hidratare, hidroxizii dublu stratificați de tip $\text{Mg}_3\text{-Al - CO}_3$ și $\text{Mg}_2\text{-Al - CO}_3$ au fost decarbonați prin schimbul ionic în mediu acid între carbonat și clorură. Apoi hidroxizii dublu stratificați având clorură în interstrat au fost

supuși din nou schimbului ionic pentru obținerea unor materiale cu bromură, iodură, perchlorat și sulfat în interstrat [75].

Deoarece, în condiții atmosferice se obțin hidroxizi dublu stratificați cu carbonat interstrat, o importanță deosebită s-a acordat studiului eliminării carbonatului prezent în structură prin schimb ionic. Astfel, hidroxidul dublu stratificat de tip Mg-Al - CO₃ a fost introdus în soluții mixte de acizi și săruri de cloruri, sulfați, perchlorati, azotați, ioduri, bromuri. Pentru procesul de eliminare a carbonatului interstrat cu clorură provenită dintr-un amestec de acid clorhidric și clorură de sodiu s-a propus următorul mecanism: la adăugarea HCl, concentrația protonilor din soluție crește, are loc reacția acestora cu CO₃²⁻ pentru a forma bicarbonat (HCO₃⁻). Pentru compensarea sarcinii, ionii Cl⁻ vor fi încorporați în spațiul interstrat al hidroxidului dublu stratificat. Acești ioni fiind monovalenți, tendința de schimb este diferită și probabil schimbul ionic este mai ușor decât pentru ionii divalenți. O concentrație mare de ioni clorură în soluție deplasează echilibrul spre obținerea unei forme de tip clorură a hidroxidului dublu stratificat, ducând la intensificarea procesului de eliminare a carbonatului și bicarbonatului din spațiul interstrat. O adăugare ulterioară de acid în sistem duce la protonarea bicarbonatului sub formă de CO₂, care este eliminat apoi din sistem [76,77].

În spațiul interstrat a fost introdus un mare număr de anioni organici, dintre care: săruri de acizi α, ω - dicarboxilici alifatici de tip (CH₂)_n(COO⁻)₂ unde n variază între 5 (sare a acidului pimelic) și 10 (sare a acidului 1,10 – decadicarboxilic) [9], citrat [34], 2,4-diclorfenoxiacetat [39], 5-aminosalicilat [53], săruri ai acidului dodecilsulfuric și de glicină [78], nitrilacetați [79], octilsulfați, dodecilsulfați, 4-octilbenzensulfoați, dodecilsulfoați [80], oxalați, malonați, succinați, maleați, sebacați, adipați, benzilcarboxilați, naftalensulfoați, tartrați [81] etc. S-a concluzionat că, în general, anionii organici sunt introduși cu succes în spațiul interstrat iar orientarea lor față de straturile de hidroxid este perpendiculară sau sub diferite unghiuri, funcție de mărimea moleculei și de electronegativitatea ei.

Cu ajutorul metodei de sinteză prin schimb ionic, în molecula hidroxizilor dublu stratificați au fost introduși: complecși de tip hexacianocobaltat [25], hexacianoferrat [33,78], ferocianură [78], fosfat [82,83], fosfat acid [40,82], perchlorat, fluorură și iodură [82,84], selenat și selenit [82,85], sulfat [43,82-86], clorură [83], precum și carbonat [83,84,86]. Metoda a fost utilizată și pentru obținerea unor anioni polioxometalați solizi de tipul [W₇O₂₄]⁶⁻, care sunt dificil de obținut prin alte metode: s-a pornit de la Mg-Al - tereftalat ca precursor, care a reacționat la pH = 6-7 și 70 °C cu anioni W₇O₂₄⁶⁻, în mediu apos [87].

În structura hidroxizilor dublu stratificați au fost introduse particule de aur utilizând schimbul ionic între azotatul prezent între straturile hidroxidului dublu stratificat de tip Zn-Al și anionii AuCl₄⁻ și reducerea tetracloroauratului la aur cu citrat de sodiu. Abilitatea acestor materiale de a incorpora coloizi metalici oferă noi oportunități pentru sinteza ulterioară a nanohibridilor anorganici [88].

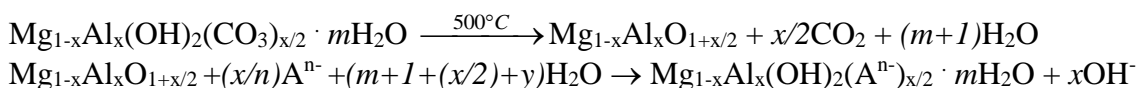
3. REHIDRATAREA UTILIZÂND EFECTUL DE MEMORIE

Prin calcinare, hidroxizii dublu stratificați pierd apa de cristalizare, anionii interstrat și grupările hidroxil, transformându-se într-un amestec de oxizi metalici ce nu poate fi obținut prin amestecare mecanică [5]. Este demn de subliniat faptul că hidroxizii dublu stratificați sunt capabili să-și redobândească structura stratificată atunci când sunt expuși umidității și anionilor. Apa este absorbită pentru a reforma straturile de hidroxid iar anionii și apa sunt încorporați în galeriile interstrat.

Conversia amestecului de oxizi metalici la hidroxid dublu stratificat a fost denumită regenerare, reconstrucție, rehidratare sau proces de calcinare-rehidratare, efect de memorie a structurii sau, simplu, efect de memorie. Această metodă este utilizată în special atunci când se dorește introducerea unor anioni cu volum mare între straturi, evitându-se intercalarea competitivă a anionilor rezultați din sărurile metalice. Metoda este mai complicată decât metoda de coprecipitare sau de schimb ionic, iar în decursul procesului se pot forma simultan faze amorse.

În procesul de reconstrucție, temperatura de calcinare și compoziția chimică a hidroxidului dublu stratificat au influențe semnificative. Efectul de memorie este diminuat la creșterea temperaturii de calcinare a hidroxidului dublu stratificat. O dată cu creșterea temperaturii de calcinare, se produc fenomene de difuzie a cationilor divalenți în pozițiile tetraedrice, care au ca finalitate obținerea de spineli stabili. La calcinarea unui hidroxid dublu stratificat de tip Mg-Al-CO₃, la 1000 °C apare o fază spinel (MgAl₂O₄) care rămâne foarte stabilă și după răcirea materialului [89].

Reacțiile care descriu acest proces sunt, pentru un hidroxid dublu stratificat de tipul Mg-Al - CO₃ [90]:



Efectul de memorie este o metodă de obținere a diverselor forme de hidroxizi dublu stratificați ce conțin anioni organici și anorganici în interstrat, precum și pentru obținerea structurilor stâlpuite [3,91].

Studiul efectului de memorie indus a fost realizat pentru hidroxizi dublu stratificați de tipul Cu-Co-Zn-Al, calcinați la temperaturi cuprinse între 200 °C și 600 °C. Inducerea efectului de memorie s-a realizat prin rehidratare în soluții apoase de K₂CO₃ și KOH și soluție alcoolică de KOH. S-a constatat că impregnarea umedă cu soluție apoasă de carbonat dă cele mai bune rezultate; încercarea de impregnare cu soluție alcoolică de hidroxid nu duce la formarea de hidroxizi dublu stratificați, însemnând că efectul de memorie poate fi indus doar în prezența apei. Creșterea temperaturii de calcinare duce la scăderea efectului de memorie. Se presupune că reformarea fazei de hidrotalcit are loc trecând printr-o transformare retro-topotactică care necesită prezența ionilor Al³⁺ și a ionilor de M²⁺ (M = Cu, Co, Zn) în golurile octaedrice ale spinelilor. Descompunerea topotactică a hidroxidului dublu stratificat la temperatură joasă (de exemplu 400 °C) duce la formarea de spineli care conțin în golurile octaedrice mai ales cationi divalenți. Creșterea temperaturii de calcinare duce la difuzia ionilor M²⁺ spre golurile tetraedrice și spinelul invers, instabil, se transformă progresiv într-o structură normală, stabilă. Produsul obținut prin calcinarea hidroxidului dublu stratificat la temperatura de 600 °C conține toți cationii divalenți în golurile tetraedrice și, prin urmare, efectul de memorie a dispărut [92].

Conform altei teorii, regenerarea în apă cu conținut natural de CO₂ a hidrotalcitului de tip Mg-Al - CO₃, calcinat la 600 °C, se realizează prin dizolvarea soluției solide de oxizi de Mg și Al și cristalizarea hidrotalcitului, știut fiind faptul că transformarea între oxizi de metale (cu structură cristalină de tip NaCl) și hidroxizi (cu structură cristalină de tip CdI) se realizează destul de ușor pentru multe elemente (Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺) [93-95].

Utilizarea acestei proprietăți a hidroxizilor dublu stratificați duce la obținerea unor materiale cu proprietăți îmbunătățite: cristalinitate mai bună și particule cu dimensiuni mai mari [96], capacitate bazică îmbunătățită la utilizarea ca și catalizatori în aldolizarea cetonei la materiale de tip Mg-Al - CO₃ [97], precum și posibilitatea

introducerii în structură, ca și contraanioni, a unor metale nobile care îmbunătățesc capacitățile de catalizatori ale spinelilor în reacții de oxidare, dehidrogenare, reformare a hidrocarburilor [98].

4. METODA HIDROTERMALĂ DE SINTEZĂ

Atunci când se dorește intercalarea unor specii organice cu afinitate mică pentru hidroxizii dublu stratificați, nu sunt aplicabile metode de sinteză cum sunt schimbul ionic sau coprecipitarea. Prin urmare, se utilizează metodele hidrotermale, care utilizează ca surse de metale hidroxizii insolubili și asigură introducerea între straturi a anionilor doriți.

Sinteza hidrotermală a fost utilizată pentru controlul dimensiunilor particulelor și distribuția acestora, la obținerea unui hidroxid dublu stratificat de tip Mg-Al - CO₃ plecând de la săruri de magneziu și aluminiu sub formă de pulbere. De asemenea, utilizând ca surse de săruri Ca(OH)₂, Al(OH)₃ și CaCO₃ s-a obținut un hidroxid dublu stratificat de tip Ca-Al - CO₃ cu structură ordonată dacă s-a lucrat la 120 °C și cu structură dezordonată la 100 °C [5].

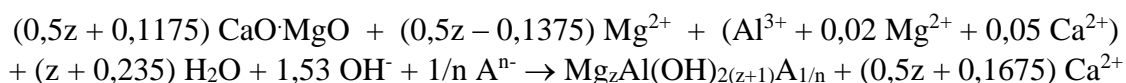
Pornind de la MgO, gel de alumină γ -Al₂O₃, MgC₂O₄ · 2H₂O și apă la presiunea de 100 MPa, au fost preparați hidrotermal, la temperaturi cuprinse între 100 °C și 350 °C hidroxizi dublu stratificați, la valori ale raportului $x = \text{Al}^{3+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+})$ cuprinse între 0,25 și 0,44. La valori mai mari decât 0,44 sau mai mici decât 0,25 ale raportului x și la temperaturi mari s-au obținut faze dezordonate de tip hidrotalcit, precum și urme de brucit sau alumină nereacționată [99].

5. METODA SARE-OXID SAU SARE-HIDROXID

Metoda sare-oxid sau sare-hidroxid se utilizează atunci când hidroxizii dublu stratificați sunt dificil de sintetizat prin coprecipitare. Se utilizează, de obicei, oxizi sau hidroxizi ai metalelor divalente și săruri ale metalelor trivalente (cloruri, azotați, aluminați).

Utilizând metoda sare-oxid s-a preparat un hidroxid dublu stratificat de tip Zn-Al-Cl, pornind de la AlCl₃ și ZnO. Sinteza presupune adăugarea unei soluții de clorură de aluminiu la o suspensie de oxid de zinc, cu monitorizarea pH-ului. Fiecare adăugare de AlCl₃ a dus la scăderea pH-ului, urmată de revenirea lui la valoarea inițială, fapt datorat capacității de tamponare a oxidului de zinc [100].

O altă modalitate de sinteză a fost utilizarea policlorurii de aluminiu (PAC), a clorurii de magneziu și a dolomitei calcinate pentru obținerea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg-Al - Cl. Policlorura de aluminiu este utilizată la scară industrială în tratarea apei prin coagulare, iar aceste materii prime sunt mult mai ieftine decât reactivii puri. Dolomita calcinată (CaO·MgO) este imediat hidratată după adăugarea în amestecul de soluții de MgCl₂ și PAC. Hidroxidul dublu stratificat se formează prin reacția dintre MgOH⁺ (care este un intermediar în reacția de hidratare a oxidului de magneziu din dolomită) și Al(OH)₄⁻. Oxidul de calciu se transformă prin hidratare în Ca(OH)₂, care crește pH-ul masei de reacție. Această creștere duce la formarea de Al(OH)₄⁻ din hidroxidul de aluminiu. Acesta reacționează cu MgOH⁺ formând hidrotalcit, iar excesul se transformă în hidroxid de aluminiu. Reacția de obținere a hidroxidului dublu stratificat este următoarea [101]:



Un hidroxid dublu stratificat de tip Mg-Al - NO₃ a fost sintetizat pornind de la Mg(OH)₂, Al(OH)₃ și Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, prin amestecarea mecanică, în două trepte, a celor trei reactivi. Cele mai bune rezultate s-au obținut prin amestecarea, în prima treaptă a hidroxizilor, timp de 1 h, până la obținerea unui amestec în fază apropiată de cea amorfă, apoi adăugarea în moară de azotat și amestecarea timp de 2 h. În timpul procesului s-a observat o pierdere mică a azotatului în apă, sugerând că metoda mecanică este o metodă bună de obținere a unor materiale cu pierderi controlate, cum este cazul fertilizatorilor [102].

6. METODA SOL-GEL

S-a obținut un hidroxid dublu stratificat de tip Mg-Al pornind de la etoxid de magneziu (C₂H₅O)₂Mg dizolvat în butanol, hidrolizat în mediu de acid azotic, la care s-a adăugat etoxid de aluminiu în etanol. Amestecul a fost refluxat până la formarea gelului. Materialul obținut are cristalite cu dimensiuni mai mici decât cel obținut prin coprecipitare [103].

7. METODA COMBUSTIEI

Prin această metodă s-au obținut oxizi de tipul Mg(Al)O, care, folosind efectul de memorie, au fost transformați în hidroxizi dublu stratificați. S-a pornit de la azotat de magneziu, azotat de aluminiu și carbonat de sodiu, la care s-a adăugat zahar (folosit drept combustibil). Amestecul a fost suspendat în apă, suspensia a fost încălzită la 80 °C până la evaporarea apei, apoi pasta a fost introdusă într-un cuptor, unde s-a menținut 5 minute la temperaturi cuprinse între 450 °C și 850 °C. După răcire, amestecul de oxizi a fost introdus în soluție de carbonat de sodiu, recristalizat, spălat și uscat. S-a concluzionat că metoda este rapidă, simplă și se obține un hidroxid dublu stratificat cu caracteristici similare celui obținut prin coprecipitare [103].

8. METODA DE SINTEZĂ PE TEMPLATE (MATRIȚĂ)

Utilizând agregate asamblate ca matrițe, se pot sintetiza hidroxizi dublu stratificați cu structura direcționată după matriță, adoptând morfologia și dimensiunile matriței. Reacțiile au loc la interfața dintre suprafața matriței organice și soluție, formându-se compozite organice-anorganice. După îndepărtarea matriței organice, materialul anorganic păstrează forma și morfologia acesteia. Ca matrițe se pot folosi: peptide, polizaharide, polimeri, microemulsii și miclele de surfactanți [5,72].

Un hidroxid dublu stratificat de tip Mg-Al, macroporos, a fost sintetizat utilizând sfere de polistiren ca matrițe. Materialul obținut a păstrat forma de fagure a matriței, chiar dacă a fost supus tratamentelor de calcinare sau dizolvare a matriței [104].

De asemenea, utilizând ca matriță oxid de aluminiu anodic, s-a obținut Zn₆Al₁₂(OH)₁₆CO₃ · nH₂O. Canalele nanoporoase și suprafața cu reactivitate mare a oxidului de aluminiu anodic sunt propice creșterii cristalelor de hidroxid dublu stratificat [105].

9. METODA DE SINTEZĂ ÎN POLIOLI [106]

Mediul poliolic prezintă numeroase avantaje în ceea ce privește sinteza compușilor anorganici: prezintă omogenitate la nivel molecular (formarea diolaților

micști), nu necesită control direct al pH-ului, datorită caracterului acid al polioliilor se evită prezența carbonaților și existența posibilității unui control al reacțiilor de hidroliză sau de polimerizare. În plus, are loc o competiție între hidroliză și reacția de reducere datorată puterii reducătoare a polioliilor, competiție care poate fi controlată cu ajutorul raportului de hidroliză.

S-a studiat raportul optim de hidroliză pentru obținerea unor hidroxizi dublu stratificați de tip Ni-Fe - CH₃COO. Materiile prime au fost acetatul de nichel și acetatul de fier, iar mediul de reacție a fost etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propandiol sau etanol.

Pentru sistemul bimetalic Ni-Fe, când apa nu este prezentă (raport de hidroliză 0), temperatura poate atinge punctul de fierbere al polioliului (245 °C). Acest lucru favorizează reducerea și se obțin particule bimetalice de NiFe cu dimensiuni submicrometrice. Un raport de hidroliză scăzut (în domeniul 1 – 6), duce la scăderea temperaturii de fierbere și favorizează reacția de oxolare care duce la obținerea de nanoparticule de NiFe₂O₄. S-a demonstrat că atunci când raportul de hidroliză este ridicat (aproximativ 40), temperatura mediului de reacție scade la 120 °C, oxolarea este inhibată, singura reacție fiind cea de hidroxilare care duce la formarea de hidroxid dublu stratificat.

Astfel, s-a lucrat la un raport de hidroliză ridicat prin adaosul a 50 mL apă, raport Ni / Fe = 3 și temperatură de 120 °C. După fierbere, amestecul este centrifugat, spălat cu etanol și uscat în vid la 60 °C. S-a obținut astfel un gel care, după câteva zile de repaus la 75 °C cu îndepărtarea regulată a supernatantului, a dus la formarea unui film multistrat prin metoda spin-coating.

Această metodă permite obținerea hidroxizilor dublu stratificați sub formă de gel, dar și sub formă cristalină. Cei obținuți sub formă de gel se pot filma, obținându-se filme subțiri cu orientare preferențială a cristalitelor.

10. ALTE METODE DE SINTEZĂ ÎN SOLUȚIE

Utilizând metoda de sinteză prin coprecipitare, se obțin adeseori hidroxizi dublu stratificați slab cristalizați și cu fluctuații în compoziție, datorită mai ales diferențelor de valori ale pH-ului la care are loc precipitarea hidroxizilor metalelor divalente și trivalente. În consecință, compoziția chimică a materialului obținut nu este întotdeauna în concordanță cu raportul $x = M(\text{III}) / [M(\text{II}) + M(\text{III})]$ de la care s-a pornit, iar controlul cantității de anion intercalate este, de asemenea, greu de realizat. Astfel, s-a propus o metodă de sinteză, numită „chimie dulce”, care să diminueze aceste inconveniente.

Sinteza pornește de la un precursor foarte cristalin, γ -oxihidroxid stratificat (Ni_{1-y}Co_y(OH)₂). Prin decuplarea straturilor și intercalarea unui oxoanion cu moleculă mare cuplată cu o reacție redox, se obține un hidroxid dublu stratificat cu o foarte mare acuratețe a compoziției chimice [5].

De exemplu, pentru obținerea unui hidroxid dublu stratificat de tip Ni-Co - W₂O₇ s-a procedat în felul următor: 1 g γ -oxihidroxid a fost dispersat într-o soluție ce conține 4 g Na₂WO₄ · 2H₂O în 500 mL apă distilată. Reducerea s-a realizat prin adăugarea a 50 mL H₂O₂ 5M. Datorită pH-ului bazic (aproximativ 10), în mediul de reacție se formează specia [W(O₂)₄]²⁻ (peroxowolfram), foarte instabilă. Pentru formarea unei specii de wolfram stabile, pH-ul a fost scăzut cu acid acetic (ales deoarece acetatul nu tinde să pătrundă între straturile hidroxidului dublu stratificat). După 24 h de amestecare, materialul obținut a fost filtrat, spălat și uscat. La fel s-a procedat și pentru obținerea unui hidroxid dublu stratificat de tip Ni-Co - Mo₇O₂₄, pornind de la (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 2H₂O [107].

11. METODA ELECTROCHIMICĂ DE SINTEZĂ

Metoda electrochimică de sinteză a fost utilizată pentru obținerea unor hidroxizi dublu stratificați de tip Ni-Cr, Ni-Al, Ni-Fe, Ni-Mn [108].

Metoda constă în introducerea unui electrod de nichel într-o soluție conținând un amestec de azotați de nichel și ai metalului trivalent. Aici are loc reducerea azotatului la azotit iar hidroxilul obținut provoacă precipitarea hidroxidului dublu stratificat.

Prin această metodă se obțin mai degrabă materiale cu o cristalinitate bună decât de o bună calitate.

Au fost obținuți și hidroxizi dublu stratificați de tip Fe(II)-Fe(III) (Green rust). În acest caz s-a concluzionat că aceștia sunt rezultatul coprecipitării speciilor fierului divalent și trivalent generate prin oxidarea fierului metalic utilizat ca materie primă [5].

12. METODE INDUSTRIALE DE SINTEZĂ

În contextul utilizării hidroxizilor dublu stratificați ca îngrășăminte cu microelemente cu eliberare lentă, a fost propusă o instalație, care poate fi integrată instalației industriale de obținere a azotatului de amoniu. Schema tehnologică a instalației convenționale de sinteză a azotatului de amoniu, împreună cu instalația de obținere a hidroxidului dublu stratificat este prezentată în figura 3. În acest caz se pot obține hidroxizi dublu stratificați de tip Mg-Al - NO₃, conform reacției:



Se pot obține și alte tipuri de hidroxizi dublu stratificați, prin schimb ionic, conform schemei din figura 4.

Pentru a demonstra fezabilitatea reacțiilor de substituție ale hidroxidului dublu stratificat, mai ales în condiții de obținere industrială, s-au realizat studii de laborator care au permis obținerea condițiilor optime (raport LDH : (NH₄)₂HPO₄ și LDH : (NH₄)₂SO₄, pH = 9,5). S-a constatat că, deși s-a lucrat fără a se ține seama de posibilitatea absorbției CO₂ din atmosferă, cantitatea de carbonat introdusă în spațiul interstrat nu a afectat primordial calitatea produselor obținute.

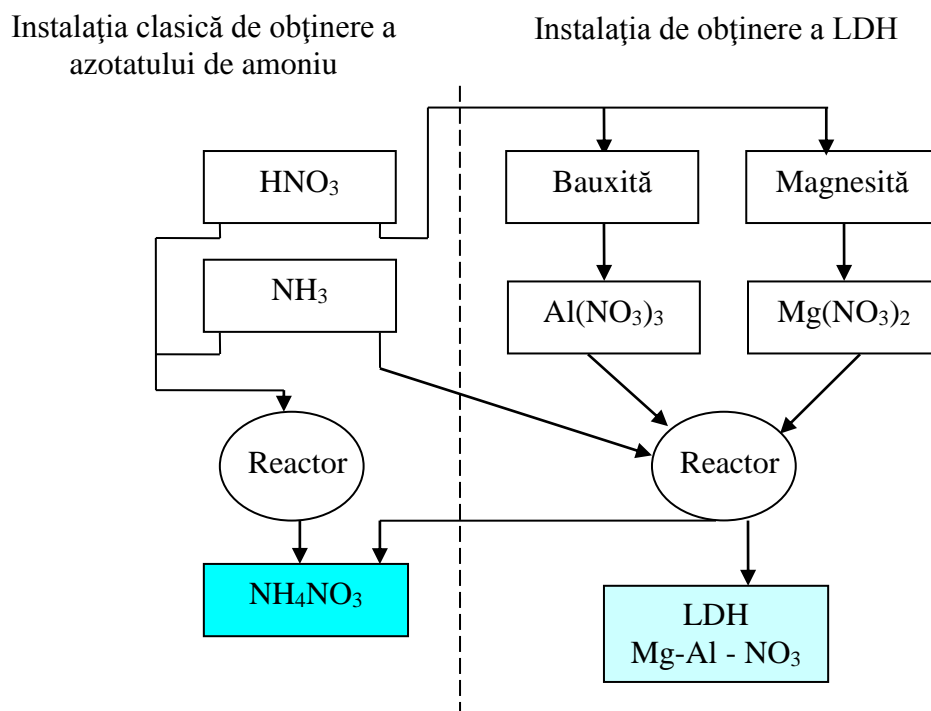


Figura 3. Schema industrială de obținere a hidroxidului dublu stratificat împreună cu azotatul de amoniu [109]

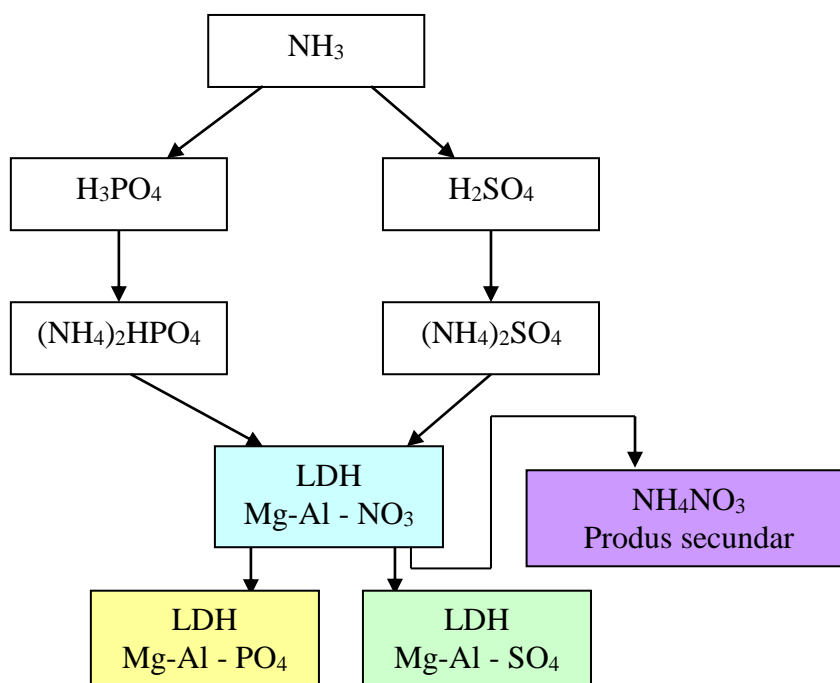


Figura 4. Schema industrială de obținere a hidroxizilor dublu stratificați prin schimb ionic [109]

III. PROPRIETĂȚILE HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI

1. STABILITATEA TERMICĂ

Hidroxidul dublu stratificat de tip Mg-Al - CO₃ este cea mai studiată argilă anionică din punct de vedere al comportării termice. S-a observat, atât pentru mineralul natural, cât și pentru cele sintetice, că există anumite intervale de temperatură în care au loc descompuneri ale anumitor specii. Aceste intervale diferă de la un material la altul. În atmosferă inertă, în intervalul de temperatură cuprins între temperatura ambiantă și 200 °C are loc pierderea apei de hidratare. De la 200 °C până la cca 450 °C se observă descompunerea parțială a hidroxizilor și a carbonaților interstrat, cu formarea unui oxihidroxid dublu. De la 450 °C și până la cca 600 °C are loc descompunerea restului de hidroxid și formarea unui oxid dublu de magneziu și aluminiu, împreună cu colapsarea structurii lamelare [108].

Acest comportament poate suferi modificări, funcție de raportul dintre cationi. Astfel, la rapoarte M(II) / M(III) egale sau superioare lui 3, comportamentul termic este identic cu cel descris anterior. La rapoarte mai mici decât 3, dacă materialul sintetic a fost calcinat la 500 °C pentru 2 ore, se conservă cca 20-30 % din carbonatul interstrat, care se descompune ulterior în două faze distincte, una având loc la temperatură medie (cca 600 °C) cu o pierdere maximă de CO₂, iar alta la cca 900 °C [51].

În intervalul de temperatură 120 – 260 °C, s-a observat existența a două metafaze, una corespunzătoare intervalului 140 – 180 °C când are loc dehidratarea reversibilă a interstratului; cealaltă corespunde intervalului 240 – 260 °C și este rezultatul dehidroxilării parțiale din stratul de tip brucit și includerii a doi atomi de hidrogen din carbonatul interstrat în stratul de tip brucit. Aceasta din urmă are o structură cristalină specifică, o capacitate mare de sorbție pentru vaporii de apă și o temperatură de activare mică [110].

La hidroxizii dublu stratificați substituiți izomorf, de tipul M₁(II)-M₂(II)-M(III), s-a observat că intervalele de temperatură la care au loc dehidratarea, dehidroxilarea și decarbonatarea diferă, funcție de raportul între cele două metale divalente existente în structura materialului [111,112].

Pentru hidroxizii dublu stratificați ce conțin ca anioni interstrat carbonat sau azotat, descompunerea termică are patru faze distincte, iar anionul se descompune la temperaturi de cca 300 °C. Atunci când există anioni halogenură în interstrat, descompunerea are loc în trei faze, anionul descompunându-se la o temperatură mai mare de 300 °C, în domeniul de temperaturi în care are loc a doua fază de descompunere a hidroxilului. Materialele care conțin anioni polioxometalat (V₁₀O₂₈⁶⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻, W₂O₇²⁻) sunt stabile la temperaturi mai mari de 500 °C, această comportare făcându-le atractive mai ales la utilizarea lor drept catalizatori [113].

În concluzie, stabilitatea termică a anionilor interstrat este puțin influențată de natura cationilor constituenți ai stratului, ci, mai degrabă de densitatea de sarcină a stratului, datorită creșterii interacțiunii electrostatice între strat și anionul interstrat [108].

2. SUPRAFAȚA SPECIFICĂ ȘI POROZITATEA

Porozitatea și suprafața specifică sunt două proprietăți de maximă importanță din punct de vedere al utilizării hidroxizilor dublu stratificați ca adsorbânți și catalizatori.

Valorile suprafețelor specifice pentru hidroxizii dublu stratificați se situează în domeniul 50 – 80 m²/g, dar au fost obținute și valori ale suprafeței specifice de

aproximativ 200 m²/g, la materiale tratate termic. Dimensiunile porilor variază între 70 – 300 Å [108].

Suprafața specifică teoretică a monostratului poate fi calculată, ținând cont de compoziție și caracteristicile structurale, conform relației [114]:

$$S_t = a^2 \sqrt{3} 10^{-18} \frac{N}{M} \quad (1)$$

unde: a – parametrul de rețea (nm);
 N – numărul lui Avogadro;
 M – greutatea specifică (g/mol).

Conform acestei relații, pentru hidroxizi dublu stratificați de tip Zn-Al s-au calculat suprafețe specifice de aproximativ 930 m²/g [37], iar pentru cei de tip Mg-Al, de 1280 m²/g [114]. Deoarece suprafața internă a hidroxidului dublu stratificat este foarte greu accesibilă, aceste valori nu pot fi măsurate practic. Suprafața specifică se măsoară prin metoda B.E.T. Argilele anionice prezintă în mod obișnuit izoterme de adsorbție a N₂ corespunzătoare materialelor mezoporoase, curbele de adsorbție indicând izoterme de adsorbție de tip II cu o histereză alungită, datorită porilor deschiși la ambele capete [114].

3. CAPACITATEA DE SCHIMB IONIC

Capacitatea de schimb ionic a hidroxizilor dublu stratificați este utilizată pentru obținerea unor noi materiale sau pentru reținerea anionilor din ape.

Capacitatea de schimb anionic este dată de anionul interstrat. În practică se obțin capacități de schimb mai mici decât cea teoretică, deoarece schimbul ionic este influențat de anumiți factori, cum sunt: natura anionului prezent între straturile hidroxidului dublu stratificat și a anionului de schimb, cristalinitatea materialului [115] și competițiile dintre anionii monovalenți și divalenți [116]. De asemenea s-a demonstrat că, pentru hidroxizii dublu stratificați de tip Mg-Al - NO₃, o valoare mai mare a raportului $x = M(\text{III}) / [M(\text{II}) + M(\text{III})]$ duce la o capacitate mai mare de schimb ionic datorită faptului că există o distanță mai mare între straturi și întregul spațiu interstrat se comportă ca o suprafață, pe când la valori mici ale raportului x , spațiul interstrat are dimensiuni mai mici și participă parțial la schimbul ionic. Distanța dintre straturile de hidroxid este pusă pe seama modului de orientare diferită a anionului NO₃⁻ în structura hidroxizilor dublu stratificați. Capacitatea de schimb ionic mai mare a fost pusă pe seama caracteristicilor structurale ale materialului și nu caracteristicilor morfologice ale suprafeței, ținând cont de faptul că hidroxidul dublu stratificat cu valoarea mai mare a lui x are o suprafață specifică mai mică [117].

Selectivitatea hidroxizilor dublu stratificați variază în ordinea: OH⁻ > F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻ > I⁻ pentru anionii monovalenți și în ordinea CO₃²⁻ > CrO₄²⁻ > SO₄²⁻ > HPO₄²⁻ pentru anionii divalenți [84,114,116].

4. EFECTUL DE MEMORIE

Efectul de memorie permite reconstrucția hidroxizilor dublu stratificați originali în condiții blânde, atunci când materialul tratat termic se pune în contact cu soluții apoase care conțin anioni.

Această proprietate este utilizată mai ales în epurarea apelor reziduale, permițând reținerea unui mare număr de anioni anorganici sau organici, dar și la sinteza hidroxizilor dublu stratificați.

Efectul de memorie este dependent de temperatura de calcinare (acesta dispare la temperaturi mai mari de 450 – 600 °C, funcție de compoziția hidroxidului dublu stratificat) și poate fi interpretat pe baza mecanismului descompunerii termice a hidroxizilor dublu stratificați. Descompunerea termică a hidroxizilor dublu stratificați are loc, în general, în două etape, cu o pierdere preliminară a moleculelor de apă interstițială la aproximativ 200 °C. Încălzirea materialelor între 280 și 450 °C duce la pierderea simultană a grupărilor hidroxil și ale carbonatului sub formă de apă, respectiv dioxid de carbon, obținându-se în final soluții mixte de oxizi.

Pentru sistemul Mg-Al s-a constatat că cea de-a doua etapă nu duce la modificări ale morfologiei cristalelor și nici la exfolieri ale structurii stratificate, permițându-se astfel reconstrucția hidroxizilor dublu stratificați originali. Studiul sistemului Mg-Fe – Aⁿ⁺ a dus la obținerea de MgO și MgFe₂O₄, formați topotactic la temperatura de aproximativ 350 °C. Cristalinitatea ambilor produși a fost mică și a crescut gradual cu temperatura de calcinare, funcție de procesele de nucleație și de creștere a cristalelor. Orientarea cristalelor obținute a fost controlată inițial de procesul de nucleație pe suprafața oxizilor micști formați [1].

În tabelul 2 este prezentată o corelare între condițiile de reacție la reconstrucția hidroxizilor dublu stratificați și condițiile termodinamice ale reacțiilor de hidratare ale oxizilor în sistemul de soluții solide de oxizi M(II), M(III).

Tabelul 2. Reconstrucția structurii hidroxizilor dublu stratificați prin reacția între oxizii micști ai metalelor cristalizați în structura NaCl și soluții 0,5 M Na₂CO₃ și NaNO₃ [1]

Oxidul	Condițiile reacțiilor de reconstrucție			Reacția de hidratare	
	80 °C, 2h	80 °C, 12h	250 °C, 4MPa, 12h	Oxidul	$\Delta G_{80^\circ\text{C}}^0$ [kJ/mol]
(Mg, Al)O	✓	✓	✓	MgO	-25,2
(Mg,Fe)O	✓	✓	✓		
(Co,Al)O	*	✓	✓	CoO	-11,6
(Ni,Al)O	*	*	✓	NiO	2,4
(Ni,Fe)O	*	*	✓		

✓ – reacția de reconstrucție s-a realizat cu succes; * - nu s-a realizat reconstrucția

Factorul determinant al procesului de reconstrucție al hidroxizilor dublu stratificați ar putea fi tendința diverselor elemente de a forma faze stabile de tip spinel, deoarece doar fazele amorfe ale oxizilor micști pot da naștere hidroxizilor dublu stratificați originali [114].

5. PROPRIETĂȚI ELECTROCHIMICE [108]

Testarea unor hidroxizi dublu stratificați cu compoziția [Zn₂Cr(OH)₆]X · nH₂O, unde X⁻ = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, 1/2 CO₃²⁻ și NO₃⁻, din punct de vedere al conductivității, a dus la concluzia că aceștia prezintă valori ale conductivității între 10⁻³ și 10⁻⁴ S/cm și aceasta este dată de mobilitatea anionilor aflați între straturi.

Electrozii preparați cu ajutorul metodei electrochimice de sinteză au fost supuși unor studii de voltametrie ciclică și s-a observat că în cazul adăugării de aluminiu are loc o creștere a potențialului cu cca 10 % față de cel al electrodului nichel/hidroxid de nichel, creștere care este atribuită formării hidroxizilor dublu stratificați pe suprafața electrodului.

IV. METODE DE CARACTERIZARE A HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI

1. ANALIZA ELEMENTALĂ

Analiza elementală a hidroxizilor dublu stratificați se poate realiza prin mai multe metode: spectroscopie de energie dispersivă a razelor X (EDS sau EDX), electron probe microanalysis (EPMA), sau, după dizolvare în acid clorhidric sau azotic pentru aducere în soluție, prin spectroscopie de absorbție atomică (AAS) sau spectroscopie de emisie atomică cuplată cu plasmă inductivă (ICP-AES). De asemenea, pot fi utilizate metode volumetrice sau gravimetrice de analiză, după dizolvarea materialului în acid.

Metoda Electron Probe Microanalysis (EPMA) este o tehnică ce utilizează fluxuri focalizate de electroni cu energie mare (5 - 30 KeV) pentru ionizarea nedistructivă a suprafeței unui solid (inclusiv filme subțiri și particule) cu scopul de a induce emisia de raze X caracteristice (0.1 - 15 KeV). Detecția razelor X se realizează la lungimi de undă particulare pentru fiecare element, iar intensitatea dă informații asupra concentrației. Cu această metodă pot fi determinate toate elementele chimice (mai puțin H, He și Li). Această tehnică instrumentală prezintă o mare rezoluție spațială și o bună sensibilitate. Metoda are o versatilitate bună în analiza unui compus necunoscut cu orice compoziție posibilă, exceptând elementele foarte ușoare, cu numărul atomic mai mic decât 6 [118,119].

S-a demonstrat că metoda are o distribuție a erorilor caracterizată printr-o deviație standard relativă mai mică de 3 %. Standardele utilizate sunt sub formă de elemente pure sau compuși simpli (de ex. MgO).

Aplicațiile tipice pentru această metodă sunt: studii metalurgice, analiza filmelor subțiri, a compușilor particulați, a mineralelor, a compușilor ceramici, studii antropologice, istoria artei etc.

2. SUPRAFAȚA SPECIFICĂ. ADSORBȚIA-DESORBȚIA AZOTULUI

Procesul de fizisorbție a N₂ este unul dintre cele mai utilizate în determinarea suprafeței specifice și a distribuției mărimii porilor, parametri importanți în caracterizarea solidului. Fenomenul de fizisorbție se produce la punerea în contact a unui gaz cu suprafața unui solid, când, prin intermediul forțelor Van der Waals, se produce un echilibru între moleculele adsorbantului și moleculele gazului. Procesul este dependent de temperatură și de presiune, în sensul că adsorbția fizică a gazului pe suprafața solidului crește cu scăderea temperaturii și cu creșterea presiunii. Relația dintre moleculele adsorbantului și presiune, la temperatură constantă, reprezintă izoterma de adsorbție.

Metoda cea mai utilizată pentru determinarea suprafeței specifice este metoda BET, bazată pe izoterma Brunauer, Emmet și Teller. Teoria BET se bazează pe cea dezvoltată de Langmuir, care conține conceptul de multistrat: forțele active ale condensării gazelor sunt responsabile de energia de legătură în adsorbția multistrat. Se ține cont de următoarele considerații:

- nu există centri preferențiali de adsorbție pentru că toți dețin aceeași energie superficială;
- nu există interacțiuni laterale între moleculele adsorbantului;

- forțele de condensare sunt active în adsorbție.
Ecuția BET în forma liniarizată are expresia:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (2)$$

Aceasta intersectează ordonata în $1/V_m C$ și are panta $(C - 1)/V_m C$.

Cu această metodă se determină V_m (volumul sau capacitatea microporilor), cu care se poate calcula suprafața specifică A_s (m^2/g), pe baza relației:

$$A_s(BET) = \frac{V_m N_A a_m}{m V_0} \quad (3)$$

- unde: N_A - numărul lui Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$);
 m - masa probei;
 V_0 - volumul molar al gazului (22414 cm^3);
 a_m - aria moleculei adsorbite (aria moleculei de N_2 este $16,2 \text{ \AA}^2$) [120].

Izotermele de adsorbție sunt clasificate, de către Brunauer, în cinci tipuri, prezentate în figura 5. În ultimul timp a fost adăugat și al șaselea tip de izotermă de adsorbție, care este prezentat în figura 6. Toate izotermele dau informații asupra cantității de N_2 adsorbite la o anumită presiune și permit calculul suprafeței specifice, a dimensiunii porilor etc. Izotermele constau dintr-un proces de adsorbție și unul de desorbție, realizându-se histereze atunci când izoterma de adsorbție nu coincide cu cea de desorbție.

Izoterma de tipul I este caracteristică materialelor microporoase. Tipurile II și IV indică existența materialelor neporoase sau a materialelor cu pori mari. Concret, tipul II de izotermă reprezintă o adsorbție monostrat-multistrat, iar tipului IV de izotermă îi sunt caracteristice histerezele, cunoscute pentru condensarea capilară produsă în mezopori, precum și pentru cantitatea adsorbită limitată când presiunea relativă este ridicată. Tipurile III și V sunt caracteristice cazului în care moleculele de N_2 au o afinitate scăzută pentru solid și, prin urmare, sunt mai puțin întâlnite. Tipul VI de izotermă de adsorbție se întâlnește cel mai rar și caracterizează un solid neporos, cu o suprafață complet uniformă.

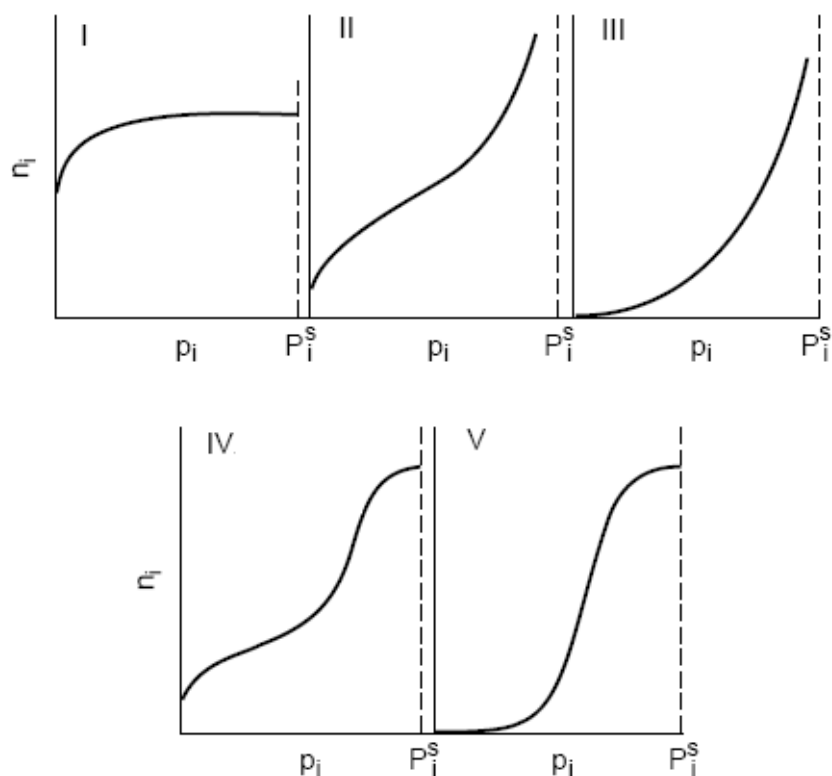


Figura 5. Tipurile reprezentative de izoterme de adsorbție
 p_i - presiunea solutului; P_i^s - presiunea de vapori a solutului;
 n_i - concentrația fazei adsorbite (mol/kg adsorbant) [121]

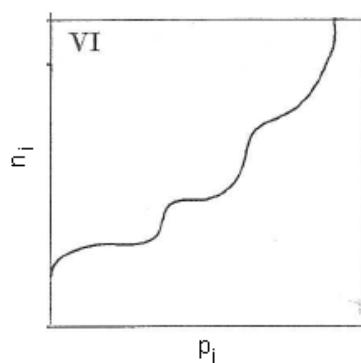


Figura 6. Tipul VI de izotermă de adsorbție [120]

Histerezele ce apar în zona multistrat a izotermelor de fizisorbție din cauza condensării capilare în structuri mezoporoase, se pot, de asemenea, prezenta în mai multe forme. În figura 7 sunt prezentate patru tipuri de histereze, dintre care, tipurile H1 și H4 sunt extreme.

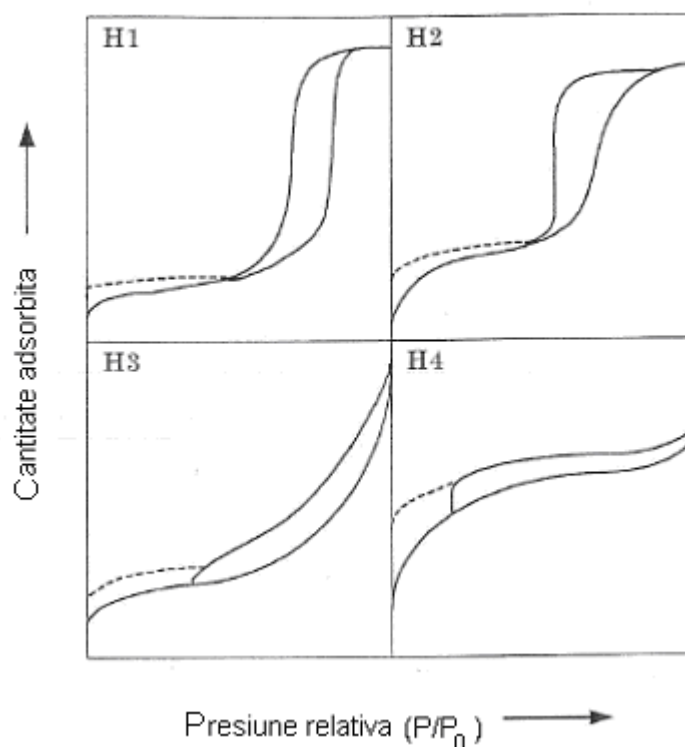


Figura 7. Tipurile de histereze

La tipul H1 izoterma de adsorbție este verticală și paralelă cu cea de desorbție și corespunde materialelor cu pori tubulari sau sub formă de sfere împachetate uniform, dispuși uniform, sau indică existența unei distribuții a mărimii porilor pe un domeniu îngust de valori.

La tipul H4, cele două izoterme, cea de adsorbție și cea de desorbție, sunt paralele și orizontale; tipul de izotermă corespunde unor pori înguști în formă deschisă și arată existența microporozității. Histerezele de tip H2 și H3 se pot considera ca situații intermediare. Tipul H2 corespunde cazului în care distribuția mărimii porilor și forma lor nu sunt pe deplin definite, dar se poate asocia cu diametre mari ale porilor și cu forme foarte puțin deschise. Tipul H3 este asociat cu materiale în formă de plăcuțe, care prezintă pori în formă deschisă. Liniile întrerupte reprezintă histereza la presiune joasă pentru materialele microporoase și apar datorită retenției ireversibile a moleculelor în porii materialului.

3. DIFRAȚIA DE RAZE X

Metoda de analiză care utilizează tehnica difracției de raze X este o metodă de importanță maximă în elucidarea structurii, precum și în identificarea calitativă și cantitativă a compușilor cristalini.

Când un fascicul de radiații de raze X întâlnește suprafața unui cristal sub un anumit unghi de incidență θ , o porțiune a fascicului este dispersată de către stratul de atomi superficial. Porțiunea nedispersată penetrează spre stratul al doilea de atomi, unde o fracțiune de radiație este dispersată iar cea nedispersată pătrunde în stratul al treilea de atomi, și așa mai departe. Radiația este difractată sub un unghi egal cu 2θ . Pentru ca difracția de raze X să se realizeze, trebuie îndeplinite două condiții: spațiile dintre straturile de atomi ale materialului să fie de aceeași mărime cu lungimea de undă și

centrii de dispersie să fie distribuiți uniform între spații. Intensitatea radiației difractate depinde de distanța dintre planurile cristalului și de unghiul θ . Pentru realizarea analizei de difracție a razelor X se realizează o baleiere a acestor unghiuri de la valori mici la valori mari. Astfel, se obține o difractogramă ce reprezintă intensitatea radiației difractate funcție de unghiul θ sau 2θ .

Regula lui Bragg se referă la relația între unghiul radiației difractate θ , spațiul reticular d_{hkl} și lungimea de undă λ a radiației razelor X, conform relației [122]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (4)$$

unde: n este un număr întreg.

După tipul probei, tehnica se poate utiliza în două moduri: difracție în pulbere cristalină și difracție în monocristal.

Pornind de la difractogramă se pot obține următoarele informații:

- spațiul interplanar;
- indicii Miller hkl ;
- dimensiunile unităților celulei și tipul de rețea;
- intensitățile liniilor de difracție;
- identificarea relativă a compușilor cristalini;
- analiza cantitativă a amestecurilor de cristale;
- determinarea dimensiunilor cristalului pornind de la lărgimea picurilor de difracție.

Pentru identificarea fazelor prezente în probă se utilizează baza de date Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) a Centrului Internațional de Date de Difracție (International Centre for Diffraction Data), care conține fișe ale unui număr mare de compuși organici și anorganici. Aceste fișe conțin informații despre spațiile d și intensitățile liniilor relative, precum și alte date. Mărimea particulelor se determină prin intermediul ecuației lui Scherrer, care conține relația între diametrul particulei cristaline și mărimea picului difractogramei de raze X:

$$B_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (5)$$

unde: D - diametrul particulei;

λ - lungimea de undă utilizată;

θ - unghiul de difracție;

k - constanta lui Scherrer ($k = 0,9$);

B - grosimea picului la jumătatea înălțimii.

În figurile 8 și 9 sunt prezentate, ca exemplu, difractogramele de raze X a doi hidroxizi dublu stratificați, Mg-Al - CO₃ și Zn-Al - CO₃. Ambele au fost înregistrate cu sursa CuK α .

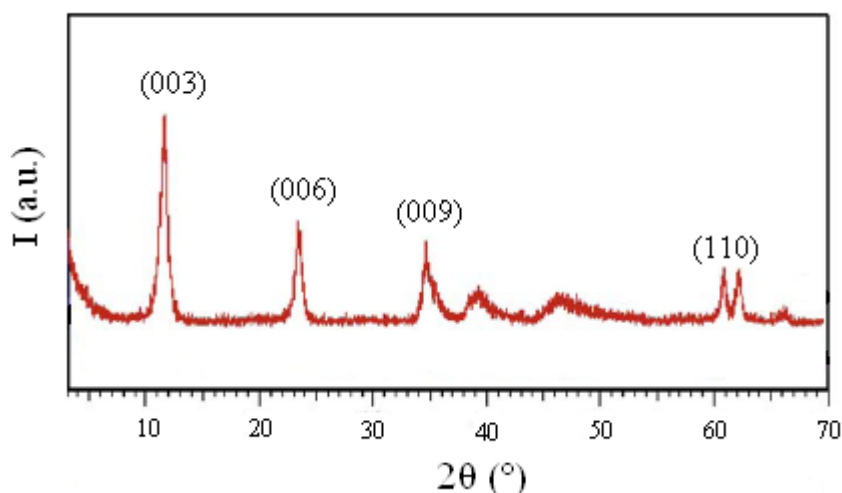


Figura 8. Difractograma de raze X a Mg₂Al - CO₃, sintetizat prin metoda coprecipitării la suprasaturație înaltă [55]

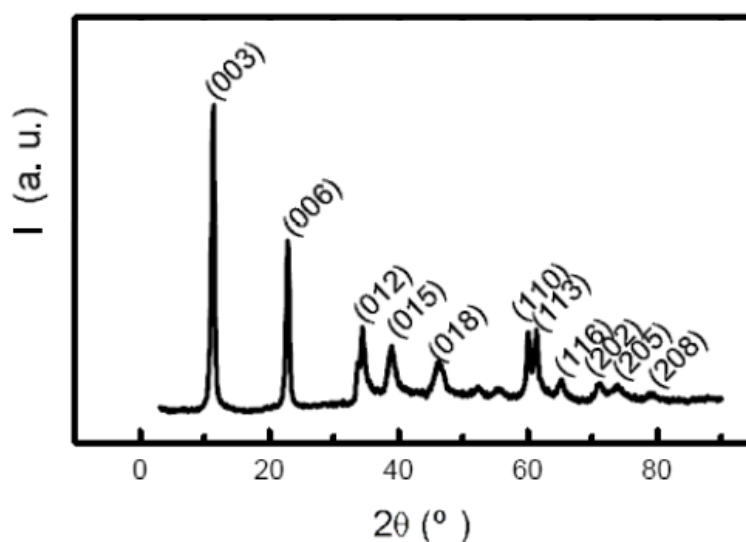


Figura 9. Difractograma de raze X a Zn_{2.4}Al - CO₃, sintetizat prin metoda coprecipitării la suprasaturație joasă [37]

Din ambele difractograme de raze X se observă picurile corespunzătoare planurilor (003) și (006), care sunt caracteristice acestor tipuri de materiale și sunt date de difracția spațiului dintre două plane adiacente. În plus, se observă reflexiile (110) și (113) la unghiuri 2θ cuprinse între 60 și 65 °, care sunt, de asemenea, caracteristice acestor tipuri de materiale. La unghiuri mici picurile sunt simetrice și ascuțite și arată o bună cristalinitate a materialelor. Calculul parametrilor de rețea se realizează prin indexarea picurilor în sistemul hexagonal. Astfel, reflexiile bazale [001] corespund, în ordine succesivă, parametrului de rețea c , grosimea totală a stratului, care se calculează cu formula:

$$c = 3d_{(003)} \quad (6)$$

dacă picurile sunt ascuțite. Parametrul c' , grosimea stratului format dintr-un strat de tip brucit și un strat interlamelar, este dat de relația $c = 3c'$.

Reflexia picului indexat ca [110] permite calculul parametrului cristalografic a , distanța dintre doi cationi adiacenți din stratul de tip brucit, după formula:

$$a = 2d_{(110)} \quad (7)$$

unde: $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ este spațiul reticular.

4. MICROSCOPIA DE SCANARE ELECTRONICĂ [123]

Microscopia de scanare electronică (Scanning electron microscopy – SEM) este o metodă de mare rezoluție pentru fotografierea suprafeței probei. Pentru aceasta, se utilizează un fascicol de electroni. Unul din avantajele metodei față de metoda clasică de fotografiere, este o magnitudine mai mare (mai mare de 100 000x) și adâncime mai mare a câmpului (de 100 de ori). Informațiile care se pot obține sunt calitative, referitoare la morfologia probei, dar pot fi și cantitative, dacă se utilizează EDX (spectroscopie de energie dispersivă a razelor X).

Microscopul generează un fascicol de electroni incidenți printr-o coloană, deasupra camerei probei. Electronii sunt produși prin emisie termică, produsă de un filament de wolfram sau de un catod. Energia emisă poate fi de la 100 eV până la 30 keV, în funcție de caracteristicile probei.

Electronii incidenți sunt reflectați datorită coliziunilor elastice și neelastice de la suprafața probei și zona imediat apropiată suprafeței materialului. Electronii cu energie foarte mare, care sunt emiși datorită coliziunii elastice a unui electron incident cu nucleul atomilor probei, au energia comparabilă cu cea a emisiei. Electronii emiși datorită coliziunilor neelastice între electronii incidenți și electronii probei, au energie mai mică și se numesc electroni secundari. Pentru crearea unei imagini SEM, fascicolul de electroni scanează suprafața probei și electronii emiși sunt detectați, pentru fiecare poziție a ariei scanate, de către un detector de electroni. Intensitatea semnalului emis de electronii reflectați este sincronizată cu intensitatea fascicolului incident și convertită sub formă de luminozitate pe un tub catodic, al cărui ecran afișează imaginea cu morfologia suprafeței probei scanată de către fascicolul electronic.

Dimensiunile probelor ce se pot analiza sunt de cca 200 mm în diametru și 50 mm înălțime. Pentru captarea imaginii cu ajutorul electronilor secundari, este necesar ca proba să posede conductivitate electrică. Materialele ce nu au conductivitate electrică sunt acoperite evaporativ cu un film de carbon sau aur, astfel încât să nu fie afectată semnificativ morfologia suprafeței ce se analizează.

Metoda se aplică la analiza caracteristicilor materialelor, studii de microstructură, evaluarea acoperirilor în film subțire și examinarea contaminărilor de pe suprafețe.

Hidrotalcitul natural prezintă particule cu formă hexagonală regulată și cu dimensiuni cuprinse între 2 și 20 μm , dar morfologia hidroxizilor dublu stratificați sintetici este dependentă de metoda de sinteză. De exemplu, utilizând metoda de sinteză prin coprecipitare la suprasaturație joasă sau metoda de sinteză bazată pe hidroliza ureei, se obțin particule cu un grad mare de coeziune a cristalelor, care prezintă spectre de difracție de raze X bine definite, dar dimensiunile acestor particule variază într-un domeniu larg de valori. În schimb, utilizând metoda de sinteză prin coprecipitare la suprasaturație înaltă, se obțin cristale fine, cu suprafețe superficiale relativ mari și cu mezopori cu dimensiuni variind între 50 și 300 Å. Morfologia suprafeței hidroxizilor dublu stratificați este afectată de compoziția chimică și structurală a materialelor [114].

Ca exemplu, în figura 10 sunt prezentate imaginile SEM ale unui hidroxid dublu stratificat de tip Zn-Al.

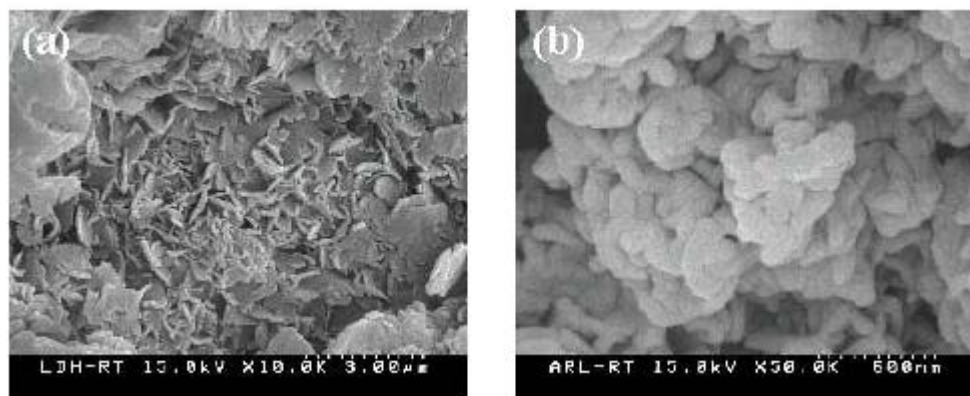


Figura 10. Imagini SEM: a) hidroxid dublu stratificat de tip Zn-Al - CO₃; b) același hidroxid dublu stratificat, dar cu colorant Roșu acid introdus prin sinteză în interstrat [35]

Se observă că, la introducerea unui compus organic cu moleculă mare, mărimea cristalelor crește semnificativ și aranjamentul lor se modifică.

5. ANALIZA TERMICĂ

Cu ajutorul analizei termice se măsoară modificările fizice sau chimice ale materialelor în funcție de temperatură. Dintre metodele termice de analiză, cele care conferă cele mai multe informații privind modificările suferite de probă la încălzire sau la răcire, sunt: analiza termică gravimetrică (ATG), gravimetria termică derivată (DTG), analiza termică diferențială (ATD) și calorimetria diferențială cu compensarea căldurii de reacție (DSC). Aceste metode sunt utilizate pentru determinarea proprietăților materialelor, de obicei compuși organici sau polimeri, atunci când proba este încălzită sau răcită în mod controlat sau menținută izoterm pentru un anumit timp.

Metoda de analiză termogravimetrică (ATG) presupune înregistrarea continuă a masei unei probe dispuse în atmosferă controlată, în funcție de temperatură și de timp. Proba este amplasată într-o capsulă mică ce este conectată la o microbalanță și încălzită. Modificările de masă observate în timpul procesului sunt corelate cu volatilizarea compușilor din probă, descompunere, oxidare/reducere sau alte reacții. Reprezentarea grafică a masei sau a procentelor masice funcție de timp se numește termogramă sau curbă de descompunere termică și se utilizează la studiul comportării la calcinare a materialelor.

Prin metoda de analiză calorimetrică diferențială (DSC) se măsoară cantitatea de căldură primită sau cedată de o probă în funcție de temperatură și timp. O mică porțiune de probă este așezată într-o capsulă de aluminiu și încălzită sau răcită în mod controlat. Simultan, are loc și tratarea termică a unui material de referință, de obicei o capsulă goală de aluminiu. Măsurătorile calorimetrice se realizează în timpul ciclurilor de încălzire-răcire. Cantitatea de energie absorbită (proces endoterm) sau cedată (proces exoterm) este măsurată ca funcție de temperatură. Se detectează și modificările fizice sau chimice ale probei, iar cele care presupun o modificare a capacității termice sunt înregistrate.

Principiul metodei de analiză termică diferențială (ATD) constă în măsurarea diferențelor de temperatură între proba de analiză și o referință, pe parcursul unui program de tratament termic. Curba DTA furnizează informații privind schimbările pe care le suferă proba. Aceste modificări ale probei sunt însoțite de variații de entalpie, atât în procese fizice, cât și în procese chimice.

Descompunerea termică a hidroxizilor dublu stratificați are loc în două trepte:

- prima treaptă este definită de pierderea apei interstrat și are loc la temperatură mai joasă, fără colapsarea structurii stratificate;
- cea de-a doua treaptă, la temperaturi mai ridicate, se referă la pierderea anionilor de compensare de sarcină și a hidroxilului din stratul de brucit.

Aceste trepte de descompunere termică sunt dependente de tipul de anion interstrat, de valoarea raportului $x = M(\text{III}) / [M(\text{II}) + M(\text{III})]$ și de temperatura de tratare a materialului.

În figura 11 se prezintă termogramele a două materiale de tip Mg-Al - NO₃.

Cele două termograme indică faptul că, odată cu creșterea valorii lui x , materialul are o stabilitate termică mai bună. De asemenea, pentru materialul care conține mai mult aluminiu descompunerea are loc în trei trepte. În ambele cazuri, în jurul valorii de 700 °C descompunerea este completă.

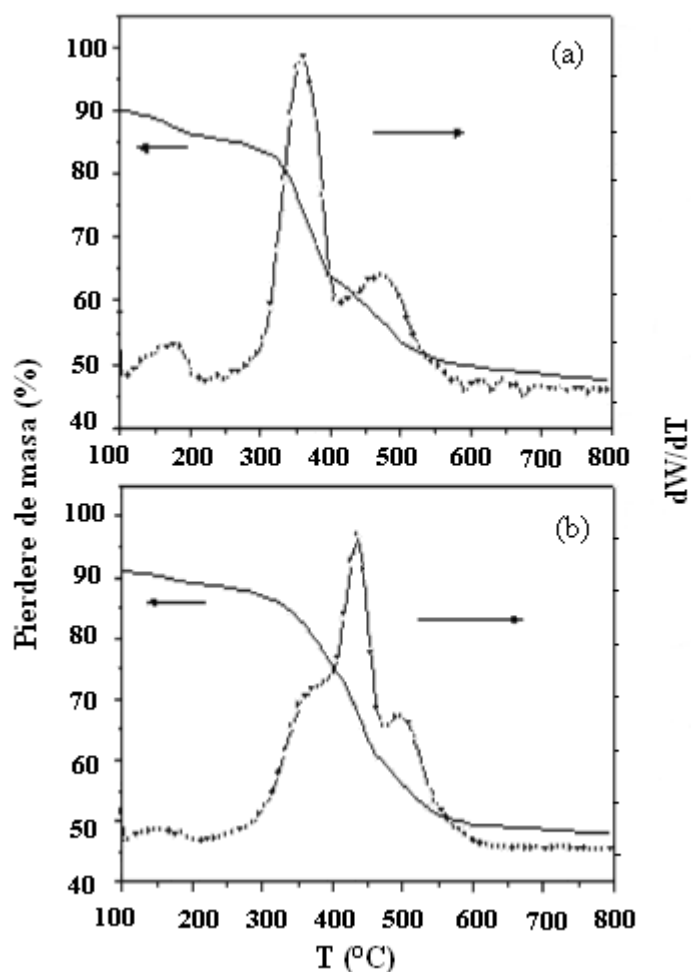


Figura 11. Exemple de termograme: a) Mg_{1-x}-Al_x-NO₃ cu $x = 0,25$;
b) Mg_{1-x}-Al_x-NO₃ cu $x = 0,33$ [117]

6. SPECTROSCOPIA FT-IR

Spectroscopia în IR cu transformată Fourier (FT-IR) are numeroase aplicații în analiza calitativă și cantitativă și se utilizează mai ales la identificarea compușilor organici.

Spectrul IR este divizat în trei regiuni, IR apropiat, mediu și îndepărtat, cărora le corespund lungimile de undă între 0,78 și 1000 μm . Cele mai multe aplicații se desfășoară în regiunea medie a spectrului, careia îi corespunde domeniul lungimilor de undă 2,5 – 25 μm , respectiv numerele de undă între 4000 și 400 cm^{-1} . Relația dintre lungimea de undă λ (μm) și numărul de undă $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) este:

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^{-4}}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (8)$$

Numărul de undă $\bar{\nu}$ este direct proporțional cu energia E sau cu frecvența ν din ecuația lui Planck. Pentru a absorbi radiație IR, molecula prezintă o modificare netă a momentului dipolar, datorită mișcării sale de vibrație sau de rotație. Identificarea compușilor prin intermediul acestei tehnici comportă două etape. Prima implică identificarea grupărilor funcționale în regiunea de frecvență a grupului, care cuprinde domeniul 3600 – 1200 cm^{-1} . Cea de-a doua etapă constă în compararea spectrului compusului necunoscut cu spectre ale compușilor puri ce conțin grupările funcționale determinate în prima etapă. De asemenea, domeniul cuprins între 1200 și 600 cm^{-1} este important, deoarece diferențele în structura moleculară generează schimbări importante în distribuția picurilor spectrului.

În analiza hidroxizilor dublu stratificați, spectroscopia FT-IR permite identificarea prezenței anionilor în spațiul interstrat, precum și obținerea unor informații privind tipurile de legături formate. Astfel, în domeniul 200 – 1000 cm^{-1} , se obțin benzile relative de vibrație a anionilor și ale legăturilor cation-oxigen, iar în zona 1800 – 1000 cm^{-1} se găsesc principalele benzi ale anionilor. De exemplu, anionul carbonat prezintă trei benzi de absorbție, observate la 1350 – 1380 cm^{-1} (ν_3), 850 – 880 cm^{-1} (ν_2) și 670 – 690 cm^{-1} (ν_4) [1,120].

În figura 12 este prezentat spectrul IR al unui hidroxid dublu stratificat de tip $\text{Mg}_3\text{-Al - CO}_3$.

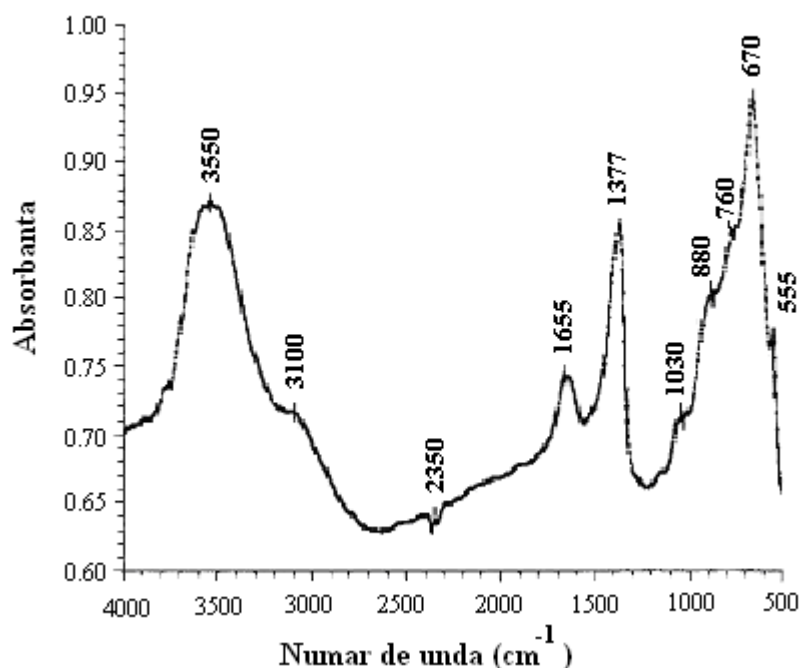


Figura 12. Spectrul IR al unui hidroxid dublu stratificat de tip $Mg_3-Al - CO_3$ [120]

Principalele benzi sunt:

- 3550 și 3100 cm^{-1} : benzile de vibrație ale apei de fizisorbție, vibrațiile grupărilor structurale OH^- , vibrațiile legăturilor $OH \cdots OH$ și $M-OH$ din hidroxicarbonați;
- 1655 cm^{-1} : vibrația de deformare a apei ($\delta_{(HOH)}$);
- 1377 cm^{-1} : vibrația asimetrică de tip ν_3 a carbonatului interstrat;
- 670 și 880 cm^{-1} : vibrații caracteristice anionului carbonat de tip ν_4 (deformare în plan) și de tip ν_2 (deformare în afara planului);
- 555 și 760 cm^{-1} : vibrații de translație ale grupărilor hidroxil, influențate de către cationii Al^{3+} .

7. MICROSCOPIA ELECTRONICĂ DE TRANSMISIE

Microscopia electronică de transmisie (Transmission electron microscopy - TEM) utilizează electroni cu energia de minim 100 kV care sunt transmiși pe o peliculă fină de probă și dispersați, apoi amplificați. Cu ajutorul lor se pot obține imagini cu amplificare ridicată ale suprafeței probei.

Această tehnică se utilizează în scopul obținerii de informații adiționale asupra morfologiei compușilor. În figura 13 sunt prezentate imaginile TEM pentru un material de tip $Mg_3-Al - CO_3$, sintetizat și după calcinare.

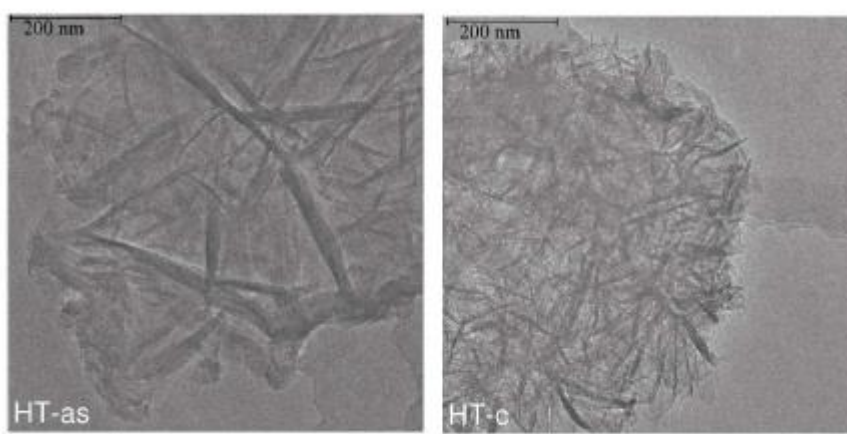


Figura 13. Imagini TEM ale unui hidroxid dublu stratificat: HT-as este materialul sintetizat; HT-c este materialul calcinat la 450 °C [120]

Imaginea TEM a oxidului mixt obținut în urma calcinării hidroxidului dublu stratificat arată că încă se mai observă cu claritate prezența straturilor. Acest lucru sugerează că, în urma tratării termice, nu a avut loc o colapsare totală a structurii stratificate. Acest lucru nu a fost observat prin tehnica SEM și este în acord cu literatura de specialitate, astfel explicându-se capacitatea de reconstrucție prin efectul de memorie a acestor materiale [120].

8. SPECTROSCOPIA CU REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN) se bazează pe măsurarea absorbției radiației electromagnetice în regiunea de radiofrecvență, între 4 și 600 MHz, proces în care sunt implicate nucleele atomilor. Aceasta este o tehnică foarte potrivită pentru elucidarea structurilor, atât pentru compușii organici, cât și pentru cei anorganici.

Baza teoretică a acestei tehnici a fost dezvoltată de către W. Pauli în 1942, care a sugerat că anumite nuclee de atomi pot conține spini și momente magnetice și, expunând aceste nuclee câmpului magnetic, se produc perturbări în nivelele lor de energie. Mai târziu, s-a descoperit că nucleele, într-un câmp magnetic intens, absorb radiație electromagnetică, care are ca și consecință perturbarea nivelelor lor de energie. Apoi s-a observat că absorbția radiației de către nucleu în câmpul magnetic influențează întreg mediul molecular și acest efect poate fi corelat cu structura moleculară.

Aplicația cea mai importantă a acestei tehnici este spectroscopia de proton, utilizată pentru identificarea și elucidarea structurii moleculelor organice și organo-metalice. Mai mult de 200 de izotopi prezintă moment magnetic și pot fi studiați prin spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară.

Această tehnică și-a găsit una din utilizările mai importante în cataliza heterogenă, constând în caracterizarea mediului chimic și structural al atomilor catalizatorului sau a speciilor adsorbite pe suprafața catalizatorului.

Pentru caracterizarea hidroxizilor dublu stratificați și-a găsit aplicație metoda RMN cu ^{27}Al , ea permițând cunoașterea speciilor de aluminiu prezente în timpul descompunerii termice a materialului la temperaturi ridicate. Astfel, s-a stabilit că o parte a aluminiului coordonat octaedric se transformă în aluminiu tetraedric în timpul calcinării hidroxizilor dublu stratificați [120].

V. UTILIZĂRILE HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI

Hidroxizii dublu stratificați, atât cei obținuți din sinteză cât și oxizii micști obținuți după descompunerea lor termică, și-au găsit diverse aplicații industriale. În figura 14 sunt prezentate, schematic, domeniile în care hidroxizii dublu stratificați au aplicații până în prezent.

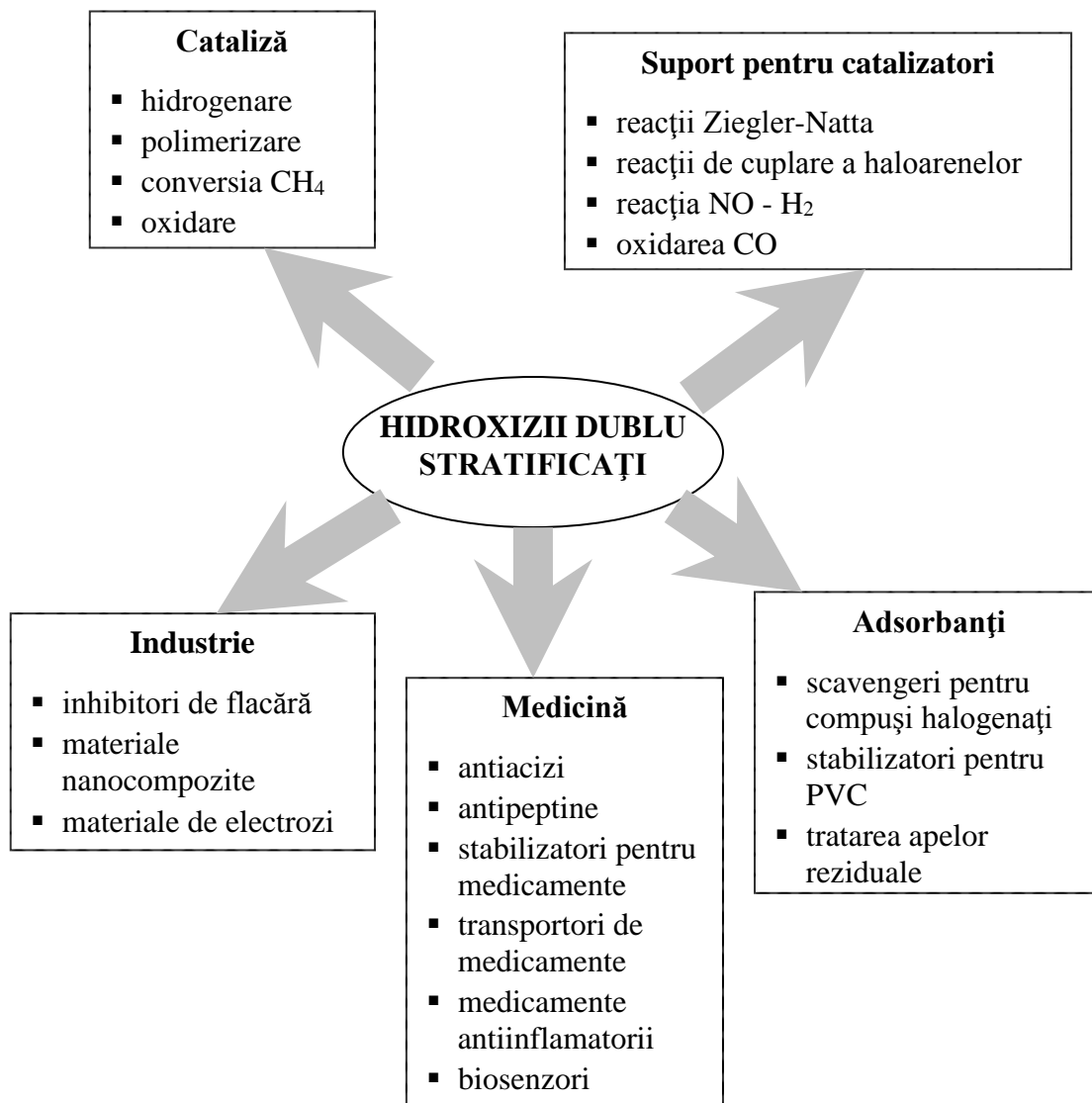


Figura 14. Domeniile de aplicare a hidroxizilor dublu stratificați [1,4]

1. UTILIZAREA HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI ÎN CATALIZĂ

Caracteristicile hidroxizilor dublu stratificați, cum sunt suprafața specifică mare, dispersia foarte bună a ionilor metalici activi, omogenitatea soluției solide obținute după calcinare și nestoechiometria lor, îi recomandă ca fiind candidații ideali pentru utilizarea în reacții catalitice. În anii 1970, hidroxizii dublu stratificați au fost studiați în scopul utilizării ca precursori în sinteza catalizatorilor utilizați în reacții de hidrogenare, sinteza

alcoolor, reacții Fischer-Tropsch. În ultimii ani s-a acordat o atenție sporită materialelor de tip hidrotalcit calcinate în scopul utilizării lor la obținerea compușilor organici de sinteză fină și la reacțiile catalitice în domeniul protecției mediului, atât în cataliză redox, cât și în cataliză bazică.

a. Reacții de polimerizare

Polimerizarea etilenoxidului și a propilenoxidului este o reacție importantă în industria epoxizilor. Polietilenoxidul este utilizat ca lubrifianț solubil în apă pentru matrițele de cauciuc, pentru fibrele textile, precum și ca materie primă în industria cosmetică și cea farmaceutică. Polipropilenglicolul este utilizat la fabricarea poliuretanului [1].

Mecanismele de polimerizare pot fi clasificate în trei categorii: polimerizarea anionică în trepte, care este indusă de alcalii și are ca produși polimeri cu masă moleculară mică; polimerizarea cationică, indusă de catalizatori de tipul acizilor Lewis, când produșii sunt, de asemenea, polimeri cu masa moleculară mică; polimerizarea coordnată anionic, caracterizată prin obținerea unor produși cu masă moleculară extrem de mare și care este indusă de oxizi ai metalelor alcalino-pământoase (printre care MgO este un catalizator de referință).

Aceste reacții de polimerizare pot fi catalizate de oxizii obținuți prin calcinarea hidroxizilor dublu stratificați de tip Mg-Al - CO₃ și Mg-Al - A, unde A sunt anioni anorganici și organici ce se pot descompune ușor la calcinare [1].

b. Reacții de condensare aldolică

Aldehidele și cetonele sunt condensate la dimeri sau la produși cu molecule mai mari, conform schemei din figura 15.

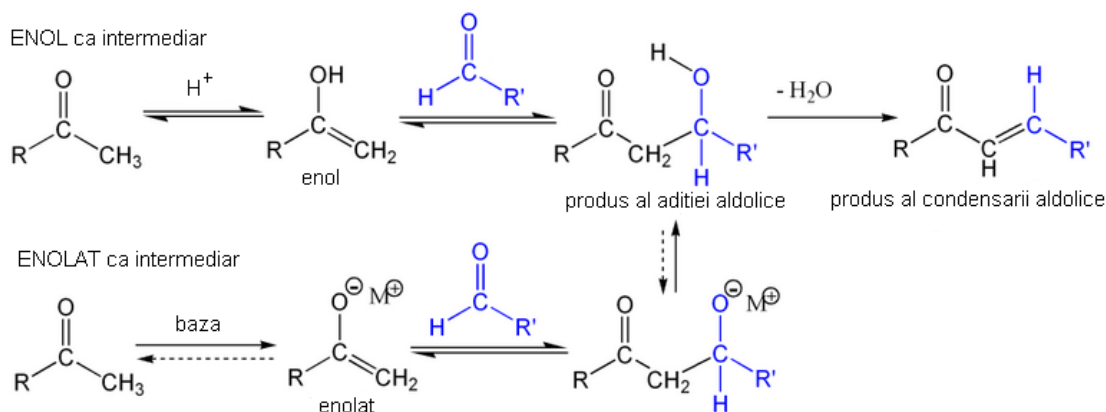


Figura 15. Schema reacțiilor de condensare aldolică

Din punct de vedere industrial, cea mai interesantă reacție este cea a condensării aldolice a acetonei pentru obținerea oxidului de mesitol (izopropilidenacetona), precum și pentru sinteza izoforonului (3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-onă) și a 2-etilhexenalului, care sunt hidrogenate pentru obținerea solvenților sau a lubrifianților, sau sunt utilizate ca intermediari la sinteza insecticidelor [1].

Ca și catalizatori bazici pentru reacțiile de condensare aldolică ale acetonei au fost studiați oxizii micști proveniți din calcinarea în aer timp de 18 ore la 450 °C a hidroxizilor dublu stratificați de tipul: Mg-Al, Ni-Cr, Ni-Mg-Al, Mg-Al-Cr, Ni-Al, Zn-

Cr, Co-Al, reacțiile având randamente de conversie a acetonei cuprinse între 10 % și 40 %. S-a constatat că Mg-Al - CO₃ duce la obținerea celui mai activ catalizator, în timp ce prezența altor metale influențează natura produșilor secundari obținuți. În prezența acestui catalizator, produsul principal este izoforonul, obținându-se doar cantități mici de oxid de mesitol [1].

Pentru hidroxidul dublu stratificat de tipul Mg-Al, s-a constatat că, dacă anionul interstrat este 1,12-dodecandicarboxilat, randamentul de conversie a acetonei este de 55,5 %. Alți anioni, precum carbonatul, oxalatul, clorura, sulfatul, cromatul sau adipatul duc la obținerea unor randamente mai mici, cuprinse între 10 și 45 % [1,124]. De asemenea, s-a constatat că performanța catalizatorului depinde de temperatura de rehidratare și de compoziția lui chimică și, cu cât conținutul în aluminiu este mai mare, cu atât randamentul de conversie a acetonei este mai mare [97].

c. Reacții de oxidare

Oxidarea catalitică a compușilor organici a câștigat o atenție deosebită atât în procesele industriale, cât și în sintezele organice. Reacția clasică de oxidare a compușilor organici se realizează cu oxidanți cum sunt bicromatul sau permanganatul, dar aceste reacții produc cantități importante de săruri metalice ca produși secundari. Din acest motiv, au fost realizate cercetări pentru optimizarea procesului de oxidare în sistem catalitic heterogen. Oxidarea catalitică cu oxigen molecular este unul din procesele de oxidare catalitică heterogenă, cu avantaje atât din punct de vedere economic, cât și din punct de vedere al protecției mediului. Comparativ cu oxidarea în cataliză omogenă, această metodă de oxidare oferă posibilitatea recuperării și a reutilizării catalizatorului și a creșterii stabilității procesului de oxidare [98].

Pentru oxidarea alcoolilor la compuși carbonilici **cu oxigen din aer** (oxidarea aerobă) s-a propus utilizarea unui hidroxid dublu stratificat de tip Mg-Ni-Al drept catalizator, când reacția se desfășoară după mecanismul prezentat în figura 16.

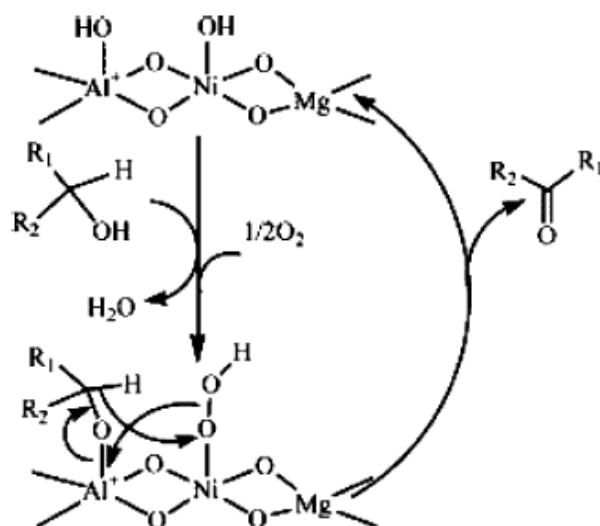


Figura 16. Mecanismul propus pentru oxidarea aerobă a alcoolilor [98]

Conform acestui mecanism, cationii de Ni(II) coordinați octaedric au o capacitate de catalizare eficientă. Se consideră că centrii de Ni(II) activează oxigenul molecular, rolul acestora fiind susținut de centrii de Mg(II) care activează ca baze. Simultan, alcoolul este activat de centrii de Al(III), care se comportă ca acid și astfel

rezultă o creștere a activității catalitice în sistem heterogen a hidroxidului dublu stratificat [98].

Alte reacții de oxidare în cataliză heterogenă sunt **reacțiile de oxidare de tip Baeyer-Villiger** ale cetonelor. Ca oxidanți se utilizează peroxidul de hidrogen, un peroxiacid organic sau un hidroperoxid de alchil. Producții de reacție sunt esteri sau lactonă, ori un alcool sau un derivat al acidului carbonilic. Mecanismul general al procesului presupune două trepte și este prezentat în figura 17. În prima treaptă peroxiacidul este adăugat la compusul carbonilic, formând așa-numitul aduct Criegee, care se transformă în produsul final. Migrarea grupării R' este conjugată cu clivajul legăturii O-O. Bazele favorizează rearanjarea aductului prin facilitarea eliberării protonului în produsul intermediar [125].

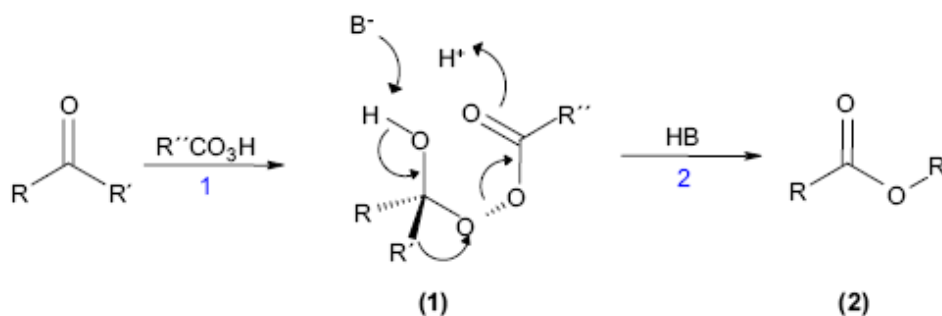


Figura 17. Mecanismul general al oxidării Baeyer-Villiger a cetonelor [126]

În mod uzual, reacțiile Baeyer-Villiger sunt conduse în cataliză heterogenă. Ca și catalizatori se pot utiliza hidroxizii dublu stratificați de tip Mg-Al, Mg-Al-Sn, Mg-Al-Zr pentru oxidarea ciclohexanonei cu peroxid de hidrogen și benzonitril [125] și hidroxidul dublu stratificat de tip Mg-Al cu un raport Mg / Al = 4 pentru oxidarea unui mare număr de cetone cu randamente de conversie mai mari de 70 % [126].

De asemenea, s-a realizat oxidarea Baeyer-Villiger a cetonelor cu oxigen molecular și benzaldehidă, utilizând drept catalizatori hidroxizi dublu stratificați de tip Mg-Ni-Al și Mg-Fe-Al [98].

Oxidarea cu ozon este un proces des utilizat, mai ales în tehnologiile de tratare a apelor, datorită potențialului ridicat al ozonului de oxidare și dezinfectie. Se știe că ozonul reacționează lent cu anumiți compuși organici, mai ales cu cei aromatici, și în multe cazuri oxidarea nu este completă, ci duce la formarea unor compuși organici biodegradabili. Ozonizarea catalitică poate fi o metodă care îmbunătățește randamentul de degradare a poluanților organici, mai ales acizii carbonilici cu moleculă mică, care nu sunt atacați de către oxidant în procesul convențional. Pentru catalizarea reacției de ozonizare a fenolului s-au utilizat hidroxizi dublu stratificați de tip Mg-Al-Fe, Mg-Al-Co, Mg-Al-Ni și Mg-Al-Cu, în formă de periclaz. În timpul procesului s-a observat reconstrucția structurii hidroxizilor dublu stratificați, reacție care concurează cu oxidarea [98].

Hidroxizii dublu stratificați au fost utilizați în **reacții de fotocataliză**. Astfel, materiale de tip hidrotalcit conținând polioxometalați (în special [V₁₀O₂₈]⁶⁻) ca anioni interstrat, au fost tratați termic la 350 – 450 °C, când structura lor a fost distrusă, dar fără a da naștere la reacții între vanadat și speciile existente în stratul de tip brucit. Aceste materiale au fost utilizate drept catalizatori în reacțiile de fotooxidare a

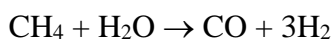
alcoolului izopropilic cu formare de acetonă și a o-xilenului la o-toluiden. Reacțiile de oxidare fotocatalitică au avut eficiențe mult sporite față de cele în cataliză omogenă, în condiții echivalente [1].

Un alt material utilizat în reacțiile de fotocataliză este hidroxidul dublu stratificat de tip Zn-Al. Pentru catalizarea fotooxidării fenolului s-a sintetizat un hidroxid dublu stratificat prin hidroliza acetatului de zinc. Proporția de Zn^{2+} a fost îmbunătățită prin heterocoagularea între $Zn(OH)_2$ și hidroxidul dublu stratificat. Produsul format a dat naștere, după tratamentul termic, la nanocristale de ZnO, cărora li s-a studiat efectul fotocatalitic [127]. Pentru oxidarea fotocatalitică a metilorangeului s-a utilizat un hidroxid dublu stratificat de tip Zn-Al- CO_3 , studiindu-se influența raportului $x = Al(III) / [Zn(II) + Al(III)]$ asupra procesului. A fost observat faptul că materialul cu raportul $x = 0,2$ a avut o activitate catalitică destul de bună chiar și fără un tratament termic. La calcinarea lui la $500\text{ }^\circ\text{C}$ structura de tip hidrotalcit nu a fost total distrusă, iar acesta a avut capacitatea de a cataliza fotooxidarea, care s-a desfășurat cu un randament de distrugere a colorantului mai mare de 90 % [16]. Un alt studiu a utilizat hidroxidul dublu stratificat sintetizat prin două metode: metoda de coprecipitare la suprasaturație joasă și sinteza sub energie ultrasonică. Experimentele de fotooxidare a p-clorfenolului s-au desfășurat în condiții de fotocataliză omogenă (cu reactiv Fenton) și heterogenă (materialele de tip hidrotalcit utilizate drept catalizatori). Utilizarea undelor ultrasonice în sinteza catalizatorului a dus la obținerea unor materiale care au catalizat procesul cu eficiențe mai bune de oxidare, iar adăugarea peroxidului de hidrogen ca agent oxidant a dublat randamentele de mineralizare a fenolului clorurat în procesele desfășurate sub cataliză heterogenă [128].

Un alt proces de oxidare, cu aplicații în celulele de combustie cu hidrogen, este **conversia oxidativă cu aburi a metanolului**. Acest proces combină, într-un singur reactor, reacția catalitică endotermă de conversie cu aburi și reacția exotermă de oxidare parțială, aportul de căldură din exterior nefiind necesar iar concentrația hidrogenului rezultat fiind destul de ridicată (65 % la utilizarea aerului ca oxidant). Avantajul acestui proces este volumul mic al reactorului de proces, dar dezavantajul constă în producerea unor cantități apreciabile de CO, cu acțiune otrăvitoare asupra anozilor de platină ai celulelor de combustie. Acest dezavantaj a creat premiza utilizării unui catalizator cu selectivitate ridicată, care conține Cu metalic în prezența ZnO și a Al_2O_3 și care poate fi obținut printr-o varietate de metode de sinteză. Dispersia matricei de oxizi în catalizatorul Cu / ZnO / Al_2O_3 joacă un rol important în activitatea lui catalitică. De aceea, unele studii s-au axat pe obținerea de nanoparticule de cupru metalic cu un grad de dispersie foarte ridicat, prin tratarea termică a unui hidroxid dublu stratificat de tip Cu-Zn-Al [98,129].

d. Conversia metanolului

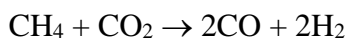
Producerea de hidrogen în celule de combustie este un domeniu de cercetare dezvoltat cu preponderență în ultimul timp. Conversia metanolului cu vapori de apă este cea mai economică metodă de sinteză a hidrogenului, după reacția:



Catalizatorii utilizați în procesul de conversie a metanolului cu vapori de apă sunt oxizi micști proveniți din tratarea termică a hidroxizilor dublu stratificați de tip Ni-Mg-

Al sau Ni-Ca-Al, sintetizați prin diferite metode și cu rapoarte Ni : M(II) : Al diferite [1,98].

O altă metodă de conversie a metanului este cea cu dioxid de carbon, după reacția:



Catalizatorii de tip Ni-Mg-Al utilizați în studiul acestui proces au fost preparați prin metoda impregnării nichelului pe hidroxidul dublu stratificat $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3^{2-}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sau prin cristalizare în fază solidă la 850 °C. Randamentele de conversie a metanului utilizând catalizatorii derivați din hidroxizii dublu stratificați au avut valori mai mari de 90 % [130].

e. Reacții de hidrogenare

Reacția de hidrogenare a nitrobenzenului la anilină a fost studiată din punct de vedere al catalizatorilor utilizați. S-a încercat conversia utilizând catalizatori proveniți din hidroxizi dublu stratificați de tip Co-Mn-Al – CO₃ și Ni-Al-Cr – CO₃, comparativ cu catalizatorul utilizat convențional (care conține 70 % Co și 3,8 % Mn). Randamentele de conversie obținute la utilizarea catalizatorilor proveniți din hidroxizi dublu stratificați au fost mai ridicate cu 10 – 15 % față de cele în care se utilizează cei clasici [1].

f. Reacții de dehidrogenare

Stirenul, un compus chimic utilizat ca materie primă în sinteza polimerilor, este produs industrial prin dehidrogenarea etilbenzenului, utilizând un catalizator pe bază de oxizi Fe-K-Cr în prezența unei mari cantități de aburi la temperaturi de 600 – 700 °C, sensibil mai mici decât cele la care are loc cracarea termică.

Catalizatorul utilizat este selectiv, dar prezintă o serie de dezavantaje: starea de oxidare a formei active catalitice este instabilă (hematita - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – tinde să se reducă la oxizi inferiori sau chiar la Fe elemental, acestea catalizând formarea cocsului și reacția de dealchilare); catalizatorul are o suprafață specifică mică; în timp, catalizatorul se dezactivează, fiind susceptibil la otrăvirea cu halide sau impurități formate din compuși organici halogenați. Însă, dezactivarea catalizatorului are drept cauză principală pierderea potasiului, odată cu îmbătrânirea catalizatorului. În plus, compușii cromului sunt toxici. De aceea, cercetările s-au axat pe sinteza unor sisteme catalitice cu suprafețe specifice mari, capabile să mențină fierul în starea activă catalitic în absența potasiului.

Au fost studiați, ca promotori ai oxizilor micști utilizați drept catalizatori în reacția de dehidrogenare a stirenului în atmosferă de CO₂ sau de O₂, hidroxizii dublu stratificați de tip Fe-Mg, Fe-Mg-Al, Fe-Zn-Al. Dintre aceștia, ultimii doi, obținuți în formă de periclaz, Mg(Fe,Al)O și Zn(Fe,Al)O, au prezentat cea mai mare activitate catalitică, o selectivitate bună, iar temperaturile optime de proces au avut valori mai mici decât cele utilizate în procesele industriale [98].

Un alt compus, izovaleraldehida, este un intermediar în sinteza industrială a rășinilor sintetice, a acidului izovaleric și a produselor chimice speciale utilizate în industria medicamentelor. S-a studiat dehidrogenarea alcoolului izoamilic la izovaleraldehidă, utilizând catalizatori proveniți din hidroxidul dublu stratificat de tip Mg-Cu-Cr, cu diferite rapoarte între cationi. După calcinare, materialul a fost redus în atmosferă de hidrogen la 300 °C, obținându-se cupru metalic și spineli. Randamentele de conversie au avut valori de aproximativ 60 %, când cantitatea de cupru prezentă în

catalizator a fost de 90 % iar selectivitatea catalizatorului a fost maximă. Atunci când cantitatea cuprului în catalizator a atins valoarea de 40 %, randamentele de conversie au fost de 80 %, cu o selectivitate pentru izovaleraldehidă de 90 % [131].

g. Reacții de izomerizare

Eugenolul (4-alil-2-metoxifenol – $C_{10}H_{12}O_2$), safrolul (5-(2-propenil)-1,3-benzodioxol – $C_{10}H_{10}O_2$) și estragolul (1-metoxi-4-prop-2-enil-benzen – $C_{10}H_{12}O$) sunt olefine care, prin izomerizare, dau naștere unor compuși (trans- și cis-izoeugenol; trans- și cis-izosafrol; respectiv trans- și cis-anetol) cu aplicații în industria farmaceutică, în industria băuturilor alcoolice și în parfumerie. În general, reacția de izomerizare este condusă în soluții alcoolice care conțin alcalii. Reacțiile au fost conduse și în cataliză heterogenă, utilizând complecși ai metalelor prețioase, catalizatori de tip KF / Al_2O_3 , zeoliți și Pd pe Al_2O_3 , motivul fiind operarea mai simplă și considerente privind impactul asupra mediului. Studiile recente au arătat că alcaliile pot fi înlocuite cu hidroxizi dublu stratificați de tip Mg-Al – CO_3 , când randamentele de izomerizare sunt comparabile cu cele obținute în procesul clasic, dar catalizatorul poate fi reutilizat. S-a constatat că doar 10 % din hidroxidul dublu stratificat a fost consumat, după trei cicluri de reacții de izomerizare [132].

h. Sinteza Fisher-Tropsch

Sinteza Fischer-Tropsch este reacția catalică de sinteză a hidrocarburilor pornind de la gazul de sinteză (CO și H_2). Catalizatorii utilizați sunt cei de fier și cobalt, dar se utilizează și catalizatori pe bază nichel și ruteniu. Studiile au demonstrat posibilitatea utilizării hidroxizilor dublu stratificați de tip Co-Cr, Cu-Co, Cu-Co-Zn, Cu-Co-Zn-Cr. Prezența particulelor cu dimensiuni mari de Co în materialele tratate termic este responsabilă de hidrogenarea monoxidului de carbon cu randamente ridicate. Dacă tratarea termică se realizează în atmosferă reducătoare, între 20 și 350 °C, catalizatorul are o activitate scăzută, care se poate datora prezenței cobaltului sub formă de particule de dimensiuni mici. Dacă împreună cu Co, în catalizator este prezent și Cu, se observă două tipuri de comportament al catalizatorului: în primul rând, o activitate catalică mare atunci când catalizatorul conține cantități comparabile ale celor două metale, indiferent dacă în catalizator sunt prezente și alte metale sau nu; în al doilea rând, o otrăvire a activității în cazul sintezei metanolului, la prezența unor cantități reduse de cobalt [1].

i. Reacții de adiție Michael

Reacția Michael este adiția unui enolat al cetonelor sau aldehydelor la carbonul din poziția β al unui compus carbonilic α,β -nesaturat. Ca exemple de reacții de adiție Michael sunt reacțiile dintre dietilmalonat și dietilfumarat, dintre oxid de mesitol și dietilfumarat, dintre etil-fenil-cianoacetat și acrilonitril, dintre nitropropan și metilvinilcetonă.

Catalizatorii acestui tip de reacții trebuie să posede proprietăți acido-bazice și activitate catalitică selectivă.

S-au realizat studii privind activitatea catalitică a hidroxizilor dublu stratificați de tip Mg-Al, cu diferite rapoarte $x = Al(III) / [Mg(II) + Al(III)]$, precum și a oxizilor micști obținuți prin calcinarea acestora, asupra reacției de adiție Michael dintre 2-metilciclohexanonă-1,3-dionă și metilvinilcetonă. Comparativ, s-a studiat și activitatea

catalitică a MgO, precum și a Al₂O₃. În figura 18 sunt prezentate reacția de adiție Michael și apoi reacția consecutivă de ciclizare a aldolului obținut prin adiția Michael.

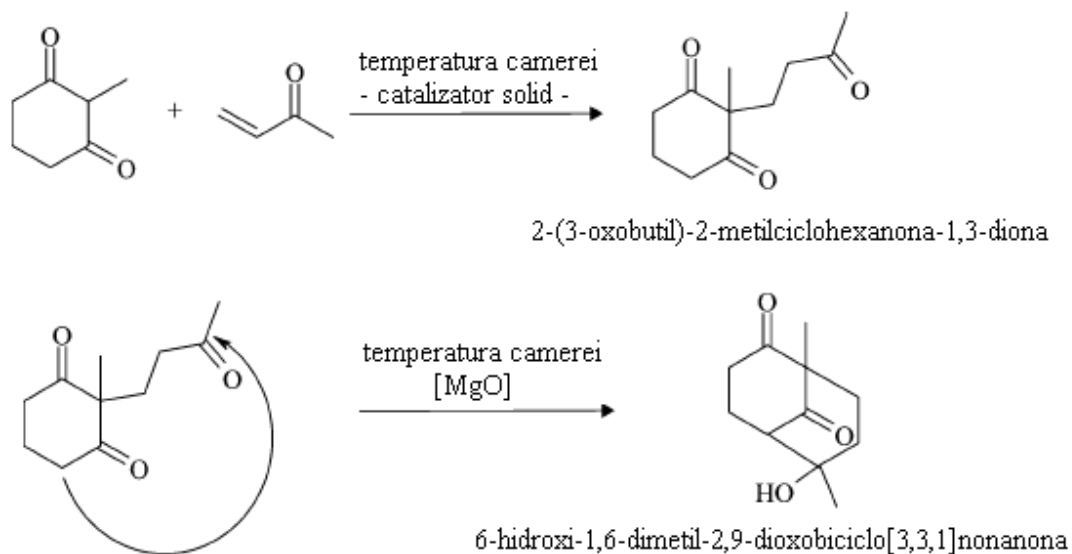


Figura 18. Adiția Michael dintre 2-metilciclohexanonă-1,3-dionă și metil-vinilcetonă și reacția consecutivă de ciclizare a aldolului obținut prin adiția Michael [133]

Atât hidroxizii dublu stratificați, cât și oxizii micști obținuți prin calcinarea lor au catalizat această reacție de adiție Michael.

Activitate catalitică superioară a avut oxidul de magneziu. Hidrotalciții oxidați sunt acizi Lewis, baze Bronsted și au centri activi de tip baze Lewis. Dacă în structură cantitatea de aluminiu este ridicată, hidrotalciții calcinați posedă situri de tip acid Lewis, cu tărie similară celei a oxidului de aluminiu. Odată cu creșterea numărului de centri activi de tip bazic crește activitatea catalitică a oxizilor micști. Numărul de centri activi de tip bazic detectat prin microcalorimetrie în fază lichidă a fost corelat cu intensitatea benzilor speciei OH⁻, detectate prin spectrofotometrie FT-IR [133].

j. Descompunerea protoxidului de azot

Protoxidul de azot, unul din gazele responsabile de efectul de seră, este implicat puternic în procesul încălzirii atmosferei deoarece, în ciuda concentrațiilor sale destul de scăzute, de cca 300 ppb, are un timp de viață de 150 de ani și un efect de seră de 300 de ori mai puternic decât CO₂. Pentru descompunerea catalitică a N₂O în elementele constituente, s-au studiat mai mulți hidroxizi dublu stratificați de tipul M(II)-M(III), unde M(II) = Ni, Co, Cu, Mg, Fe, iar M(III) = Fe, Cr, Al, cu diverse rapoarte între cationii divalenți și trivalenți și în condiții diferite ale procesului. Materialele de tip hidrotalcit studiate s-au dovedit a avea capacitate catalitică foarte bună, în condiții mai blânde de reacție decât alți catalizatori [132].

k. Sinteza biodieselului

Utilizarea uleiurilor vegetale pentru obținerea biocombustibililor a devenit un domeniu de cercetare tot mai studiat, datorită potențialului ridicat al materiilor prime, economicității procesului și, nu în ultimul rând, scăderii rezervelor existente de

combustibili fosili. Pentru sinteza unui combustibil compatibil cu motoarele Diesel, trigliceridele acizilor grași sunt supuse reacțiilor de transesterificare cu alcoolii cu catenă scurtă (de obicei metanol) și transformate în esterii alchilici respectivi și glicerol.

Reacția de transesterificare poate fi condusă atât în cataliză acidă, cât și în cataliză bazică. Procesul industrial se desfășoară în cataliză bazică omogenă, catalizatorul utilizat fiind hidroxidul de sodiu sau de potasiu sau alți alcoxi. Separarea catalizatorului este o problemă importantă datorită reacțiilor secundare de saponificare sau de formare a unor emulsii.

Cataliza heterogenă permite separarea catalizatorului de produșii de reacție, fiind astfel preferată catalizei omogene. Posibilitatea utilizării hidrotalciților drept catalizatori a fost studiată pornind de la hidroxizii dublu stratificați de tip Mg-Al și Li-Al, care au fost utilizați atât ca atare, cât și ca oxizi micști rezultați în urma calcinării. S-a demonstrat că hidroxidul dublu stratificat având formula chimică $[Al_2Li(OH)_6](CO_3)_{0,5} \cdot mH_2O$, prezintă proprietăți catalitice foarte bune după calcinare, pentru transesterificarea uleiului de soia. Temperatura optimă de calcinare este 400 - 450 °C, aceasta nu favorizează formarea fazelor oxidice $LiAlO_2$ și $LiAl_5O_8$ cu suprafețe specifice mici și cu proprietăți bazice scăzute. Catalizatorul își păstrează proprietățile după mai multe cicluri de utilizare, doar o mică parte a litiului fiind solubilizată la fiecare utilizare [134].

Un alt studiu s-a realizat utilizând drept catalizatori oxizii amorfi rezultați prin calcinarea la 460 °C a unor hidroxizi dublu stratificați de tip Mg-Al - M(III), unde M(III) = Fe, Ga, Cr. S-a urmărit și s-a demonstrat capacitatea catalitică bună a acestor materiale în reacțiile de transesterificare ale triacetinei la acetat de metil și ale uleiului de soia la esterii metilici ai acizilor grași [135].

2. UTILIZAREA HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI CA SUPORT PENTRU CATALIZATORI

Primele utilizări ale hidroxizilor dublu stratificați ca suport pentru catalizatori au fost în **reacțiile Ziegler-Natta** de polimerizare a olefinelor. Prepararea catalizatorilor Ziegler-Natta se realizează prin calcinarea hidroxidului dublu stratificat la temperaturi cuprinse între 180 – 400 °C și tratarea cu clorură sau fosgen. Clorura sau oxicloriga obținute sunt folosite ca suport pentru faza activă a catalizatorului, adică un amestec de cloruri ale titanului sau vanadiului cu un compus alcalin al aluminiului [1].

Pentru **polimerizarea etilenei** a fost utilizat un hidroxid dublu stratificat de tip Zn-Al ca suport pentru catalizatorul de nichel a-diimină. Catalizatorul de nichel-diimină se utilizează în procesul de polimerizare a olefinelor deoarece, în comparație cu catalizatorul convențional Ziegler-Natta, poate oferi flexibilitate și versatilitate procesului de sinteză, precum și un control mult mai bun al structurii poliolefinei. Deoarece catalizatorul de nichel-diimină se utilizează în procesele catalitice omogene, iar reacția de polimerizare ar decurge în condiții mai bune în cataliză heterogenă, s-a încercat utilizarea unor materiale solide, inerte din punct de vedere catalitic, drept suporturi pentru catalizator, astfel încât procesul să se realizeze în cataliză heterogenă [136]. Obținerea unor nanocompozite pe bază de polietilenă s-a realizat prin polimerizarea in-situ a etilenei utilizând un catalizator de nichel a-diimină (complex al dibromurii de nichel cu bis(4,4'-metilen-bis(2,6-diizopropilamino))acetonafteină) pe suport de hidrotalcit de tip Zn-Al. Hidroxidul dublu stratificat a fost modificat prin schimb ionic cu dodecilsulfat de sodiu, apoi tratat cu soluție de trietilaluminu în heptan la 0 °C, separat prin decantare, spălat și uscat în vacuum. Catalizatorul de nichel-

diimină a fost dizolvat în diclorometan și amestecat cu suportul de hidroxid dublu stratificat modificat, obținându-se un catalizator hibrid organic-anorganic [137].

Reacțiile de cuplare a haloarenelor Heck, Suzuki și Stille sunt metode cunoscute în sinteza organică, produșii de cuplare având aplicații ca intermediari în obținerea unor materiale, a unor produși naturali și a unor compuși bioactivi. Drept catalizatori ai reacțiilor de cuplare a haloarenelor se utilizează complexii paladiului, dar a fost studiat comportamentul altor catalizatori cum sunt: nichelul, cuprul, ruteniul, rodiul, fierul, platina, iridiul. S-a încercat cuplarea haloarenelor prin reacțiile Heck, Suzuki și Stille, utilizând un catalizator de Rh(0) având ca suport un hidroxid dublu stratificat de tip Mg-Al - CO₃. Prepararea catalizatorului s-a realizat prin tratarea hidrotalcitului cu RhCl₃ pentru obținerea unui material Mg-Al-Rh(III). Acest material a fost supus reducerii cu hidrogen molecular la 250°C, obținându-se rodiu metalic pe suport de hidrotalcit. După desăvârșirea celor trei tipuri de reacții de cuplare a haloarenelor, catalizatorii utilizați au fost recuperați cantitativ prin filtrare și reutilizați, demonstrându-se că activitatea catalitică rămâne neschimbată după mai multe cicluri de utilizări [138].

O altă reacție de polimerizare la care s-a încercat utilizarea de hidroxizi dublu stratificați drept suport pentru catalizatori este **polimerizarea norbornenei** (biciclo-[2-2-1]-hepta-2-enă). Polinorbornenele sintetizate sunt materiale plastice funcționale. Drept suport au fost utilizați hidroxizi dublu stratificați de tip Zn-Al cu clorură și carbonat în interstrat, pe suprafața cărora s-au imobilizat catalizatorii, compuși organici ai metalelor tranziționale: bis-(acetilactonat) de Ni(II) și dicloro-(ftalocianinat) de Zr(IV), obținându-se hibridi anorganici-organici. Acești catalizatori, utilizați în reacții sub cataliză heterogenă, au avut activități catalitice mai bune decât catalizatorii utilizați pentru reacțiile în cataliză omogenă [139].

O altă direcție de utilizare a hidroxizilor dublu stratificați ca suport de catalizatori a fost dată de **reacția catalitică NO-H₂** în prezența oxigenului. Ca și catalizator s-a utilizat platina pe suport de diverși oxizi, dar selectivitatea mai ridicată pentru protoxidul de azot decât pentru azot molecular, la temperaturi scăzute, a făcut ca dezavantajul să fie major, știut fiind că protoxidul de azot este unul din gazele responsabile de efectul de seră. Astfel, s-a încercat îmbunătățirea selectivității catalizatorilor de platină – molibden și platină – wolfram pe suport de hidroxizi dublu stratificați, care s-au dovedit a avea un grad de selectivitate la fel de scăzut pentru N₂, comparativ cu N₂O la temperaturi scăzute [140].

Pentru **oxidarea catalitică a izopropanolului** s-a utilizat un catalizator obținut prin impregnarea umedă a metavanadatului de amoniu pe hidroxizi dublu stratificați de tip Mg-Al cu rapoarte $x = \text{Al(III)} / [\text{Mg(II)} + \text{Al(III)}]$ diferite și calcinarea materialelor obținute la 450 °C. S-a demonstrat că, dacă procentul de magneziu este mai ridicat, se obțin cantități mai mari de acetonă, ca produs al oxidării, din cauza prezenței în număr mare a zonelor cu proprietăți bazice. În schimb, dacă procentul de aluminiu din catalizator este mai mare, datorită centrilor activi acizi existenți cu preponderență, selectivitatea catalizatorului crește în sensul obținerii propilenei ca produs de reacție [141].

Un alt catalizator utilizat la **oxidarea CO** este cel de Au pe suport de hidrotalciți. Prepararea catalizatorului presupune sinteza hidroxidului dublu stratificat de tip Mg-Al - CO₃, calcinarea acestuia și depunerea prin precipitare a aurului pe suprafața materialului. Catalizatorul obținut după calcinarea materialului a prezentat activitate catalitică selectivă pentru reacția de oxidare a monoxidului de carbon [142].

3. UTILIZAREA HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI ÎN INDUSTRIE

Datorită faptului că hidroxizii dublu stratificați sunt materiale a căror sinteză este relativ rapidă și economică iar proprietățile lor versatile îi fac extrem de atractivi, s-a studiat, mai ales în ultima perioadă, posibilitatea utilizării lor în procese industriale, ca: inhibitori de flacără, materiale nanocompozite utilizate în fabricarea betonului, materii prime la obținerea unor materiale ceramice colorate, materiale cu proprietăți optice sau ca materiale de electrozi.

Materialele nanocompozite epoxidice cu argile cationice dispersate în structură au proprietăți de inhibitori de flacără cunoscute, ei participând la inhibarea flăcării în timpul combustiei compușilor polimerici. Dispersia la scară nanometrică a argilelor organomodificate în polimeri crește proprietățile mecanice, de inhibitori de flacără și stabilitatea termică a matricei polimerilor, chiar la concentrații mai mici de 10 % ale argilelor în polimeri. S-a observat o creștere a capacității de inhibare a arderii și la adăugarea altor clase de materiale dispersate, cum sunt hidroxizii dublu stratificați sau nanotuburi de carbon. S-a încercat obținerea unor astfel de materiale utilizând hidroxizi dublu stratificați drept argile dispersate, studiindu-se proprietățile de inhibitori de flacără în comparație cu cele ale nanomaterialelor cu montmorillonit dispersat. Astfel, s-au sintetizat hidroxizi dublu stratificați organomodificați prin schimbul ionic între carbonatul interstrat al hidroxidului dublu stratificat de tip Mg-Al – CO₃ și acidul 3-aminobenzensulfonic, acidul 4-toluensulfonic monohidrat, respectiv acidul 4-hidroxibenzensulfonic. Materialele astfel obținute au fost amestecate mecanic la cald cu rășina epoxidică. S-au studiat apoi proprietățile de inhibitori de flacără prin teste caracteristice și s-a demonstrat că nanocompozitele epoxi pe bază de hidroxizi dublu stratificați pot fi utilizate pentru obținerea materialelor inhibitoare de flacără fără conținut de halogeni [143].

Un studiu comparativ al proprietății de inhibitori de flacără a fost realizat utilizând trei polimeri: polietilenă, poliacetat de etil-vinil și polistiren, și trei materiale dispersate în matricea polimerilor: nanotuburi de carbon, montmorillonit modificat organic și hidroxid dublu stratificat de tip Mg-Al – CO₃. Cele mai bune proprietăți din cele studiate s-au dovedit a avea materialele ce conțin montmorillonit, dar bariere termice datorate suprafețelor mari dezvoltă și nanomaterialele ce conțin hidroxid dublu stratificat, precum și cele ce au în compoziție nanotuburi de carbon [144].

Pentru a mări capacitatea de inhibare a flăcării caracteristică nanocompozitelor pe bază de hidroxizi dublu stratificați, este necesară o dispersie bună a hidrotalcitului în matricea polimerului, rezultată din exfolierea particulelor de hidroxid dublu stratificat. Acest lucru reprezintă o provocare, reușindu-se doar o exfoliere parțială a particulelor hidrotalcitului modificat organic. Nanomaterialul obținut, având 10 % hidroxid dublu stratificat în structură, reduce semnificativ viteza de ardere și prezintă o tendință scăzută de curgere [145].

Industria materialelor de construcții are drept strategie, în contextul dezvoltării durabile, creșterea performanțelor materialelor odată cu minimizarea costurilor de producție. În acest scop, studiile se concentrează pe utilizarea materialelor cimentoide suplimentare, capabile să imobilizeze metalele grele din cenușile de incinerator sau a creșterii performanțelor betoanelor prin adăugarea unor agenți de dispersie, cum sunt materialele plastice. În acest ultim scop, s-a studiat posibilitatea introducerii în masa betoanelor a hidroxizilor dublu stratificați de tip Ca-Al intercalați cu săruri ale acizilor organici: sare a acidului nitrobenzoic, a acidului 2,6-naftalensulfonic și a acidului 2-naftalensulfonic [146].

S-a demonstrat că introducerea unor cantități mici de Cr și Y în structura hidroxidului dublu stratificat de tip Mg-Al – CO₃ duce la obținerea, după calcinare, a unor spineli de culoare roz, stabili la tratamentul de reducere și care pot fi utilizați la obținerea materialelor ceramice colorate [147].

Alte posibile utilizări în industrie ale hidroxizilor dublu stratificați sunt în domeniul materialelor optice, studiile privind proprietățile unui hidroxid dublu stratificat de tip Co-Al demonstrând că acesta poate fi utilizat ca material pentru stocarea și conversia energiei, reacții fotochimice, materiale luminescente, probe fluorescente etc. [148]. Aceștia mai pot fi utilizați în domeniul sintezelor electrozilor cu proprietăți schimbătoare de ioni [149] sau a catozilor pentru bateriile ce conțin oxizi de litiu [150].

4. UTILIZAREA HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI ÎN MEDICINĂ, FARMACIE ȘI GENETICĂ

Utilizarea hidroxizilor dublu stratificați în domeniul medicinei, mai ales în medicina de laborator, în farmacie și cosmetică, precum și în genetică, a cunoscut o dezvoltare exponențială în ultimii ani.

Cercetările privind utilizarea materialelor de tip hidrotalcit în **medicina de laborator** s-au axat pe sinteza și caracterizarea unor hidroxizi dublu stratificați capabili a fi utilizați ca senzori pentru detecția ureei [71] sau pe obținerea unor electrozi selectivi. Prin electrodepunerea unui hidroxid dublu stratificat de tip Ni-Al – NO₃ pe nanoparticule de Pt, electrodul sintetizat astfel este capabil să detecteze, cu un domeniu larg de liniaritate, concentrații de până la 65 mM etanol, dar și concentrații de 8 mM de glucoză [151].

Cele mai multe aplicații în medicină ale hidroxizilor dublu stratificați s-au dovedit a fi cele biologice, în **domeniul farmaceutic**, bazate pe capacitatea de tamponare a acizilor și pe proprietățile de schimb anionic.

S-a demonstrat că hidroxizii dublu stratificați au proprietăți de bariere contra acizilor, la fel ca mucoasa gastrică, prin urmare acordă protecție similară acesteia, utilizându-se ca inhibitori ai acidității [152,153].

O serie întreagă de substanțe active componente ale medicamentelor, cum sunt: vitaminele A, C, E [5], D,L-alanina și L-triptofanul [12], acidul ferulic, diclofenacul, ibuprofenul, indometacinul, acidul tiaprofenic [154], gramicidina, ampicilina [155], cordycepina [156], curcumina [157], acidul L-ascorbic [158], acidul folinic și methotrexatul [159] pot fi introduse în spațiul interstrat al hidroxizilor dublu stratificați. Medicamentele astfel obținute au capacitate de eliberare prelungită, nu atacă mucoasa gastrică și prezintă o solubilitate în fluide biologice îmbunătățită.

Industria cosmetică beneficiază, de asemenea, de avantajele oferite de hidroxizii dublu stratificați prin imobilizarea între straturi a compușilor care conferă protecție solară. Știut fiind că oxizii micști obținuți în urma calcinării materialelor de tip Zn-Al sau Mg-Al absorb radiația ultravioletă, aceasta este imobilizată înaintea reacției cu produsul responsabil cu protecția împotriva razelor ultraviolete [154,160].

În spațiul interstrat al hidroxizilor dublu stratificați pot fi intercalate biomolecule, cum sunt oligomerii și ADN-ul. O adevărată provocare este, în **genetică**, introducerea în structură a ADN-ului sau ARN-ului, datorită susceptibilității acestor molecule la degradare și denaturare în timpul procesului de intercalare, dar, respectând strict condițiile de manipulare și cele de lucru, moleculele genetice pot fi introduse în interstrat, păstrate și apoi eliberate. La fel se poate proceda și cu inhibitorii de creștere a

unor celule canceroase, care pot fi introduși cu ajutorul hidrotalcitelor în organism și dirijați spre celulele în cauză [152,161].

5. UTILIZAREA HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI CA ADSORBANȚI

Utilizarea hidroxizilor dublu stratificați ca adsorbantți se referă la folosirea proprietăților acestora în tratarea apelor contaminate cu diverși poluanți anorganici sau organici, la stabilizarea policlorurii de vinil și la utilizarea lor drept scavengeri pentru compuși halogenați.

a. Stabilizarea policlorurii de vinil

Policlorura de vinil este utilizată pe scară largă, drept polimer termoplast, la fabricarea țevilor pentru transportul apei, a țiglelor și a foliilor. Polimerul conține 56,8 % cloruri și, prin urmare, prezintă o rezistență ridicată la igniție și o bună capacitate de inhibare a flăcării, dar, din același motiv, polimerul are o stabilitate termică și fotochimică limitată, participând, la încălzire și în prezența radiațiilor UV, la reacții autocatalitice de dehidroclorinare, care împieteză asupra proprietăților acestuia. Cercetările efectuate pentru îmbunătățirea stabilității termice și fotocatalitice a policlorurii de vinil au demonstrat posibilitatea consolidării acestor proprietăți prin introducerea unor aditivi, cum sunt: metale, oxizi metalici, cloruri sau hidroxizi ale metalelor, precum și argile. Drept argilă anionică a fost utilizat un hidroxid dublu stratificat de tip Zn-Al – CO₃ devenit hidrofob, din hidrofil, prin adaosul în structură a unei cantități mici de anion surfactant, oleatul (cis-CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COO⁻). S-a folosit acest material ca aditiv la fabricarea polimerului, având ca ipoteză sinergia produsă între caracterul hidrofob al PVC-ului și cel hidrofil al carbonatului. Studiile privind descompunerea termică a compozitului astfel obținut au relevat faptul că hidroxidul dublu stratificat facilitează dehidroclorinarea polimerului la temperaturi scăzute, atât în aer cât și în atmosferă inertă. Însă, adaosul a 4 % hidroxid dublu stratificat în structura policlorurii de vinil duce la reținerea mai bună a clorurii în structură, îmbunătățind capacitatea de inhibare a flăcării în timpul tratamentului termic [162].

b. Epurarea apelor reziduale

Utilizarea hidroxizilor dublu stratificați în tratarea apelor contaminate cu diverși poluanți organici și anorganici se bazează pe trei dintre proprietățile acestora: suprafața specifică mare, capacitatea de schimb ionic și efectul de memorie.

Adsorbția pe suprafață presupune adeziunea contaminanților pe suprafața hidroxizilor dublu stratificați, ducând la obținerea unor filme atomice sau moleculare pe acesta. Procesul de schimb anionic este, de obicei, influențat de anionii care compensează sarcina, anionii interstrat, și de densitatea de sarcină a stratului. Efectul de memorie este proprietatea cea mai utilizată a hidroxizilor dublu stratificați în tratarea apelor, datorită faptului că foarte multe studii au demonstrat că, după calcinare, materialele au o capacitate de sorbție mult mai mare decât materialele netratate termic și utilizate drept adsorbantți. Diferența semnificativă între comportarea adsorbivă a hidroxizilor dublu stratificați calcinați și necalcinați este dată de mecanismul sorbției. Pentru materialele calcinate, mecanismul presupune rehidratarea oxizilor metalici micști și, ca proces concurrent, intercalarea anionilor prezenți în apa reziduală în spațiul interstrat, pentru reconstrucția structurii hidroxidului dublu stratificat. Pentru materialul

netratat termic, procesul de sorbție este datorat adsorbției pe suprafață sau schimbului ionic cu anionii interstrat [163].

În tabelul 3 se prezintă o listă a unor poluanți ai apelor pentru care au fost realizate studii privind utilizarea hidroxizilor dublu stratificați în procesul de epurare.

Tabelul 3. Date privind tipurile de hidroxizi dublu stratificați studiați în reținerea diferiților poluanți din ape

Poluantul	Tipul de LDH utilizat	Bibliografie
metil orange	Zn-Al, calcinat la 500 °C	[164]
indigo carmine	Mg-Al, calcinat la 300, 400, 500, 600 și 700 °C	[165]
albastru acid 9	Mg-Al, calcinat la 500 °C	[166]
2,4-diclorfenoxiacetat	Zn-Al – Cl, necalcinat Mg-Al – NO ₃ , necalcinat	[167,168] [169]
surfactanți anionici (acid dodecilbensulfonic, dodecil sulfit, acid izoftalic sulfonat, monoesterul acidului dodecilfosfonic, acid aleuritic, acid sebacic)	Mg-Al – CO ₃ , necalcinat	[170]
2,4-diclorfenol	Mg-Al – CO ₃ , necalcinat Mg-Al, calcinat la 550 °C Mg-Al – stearat, necalcinat	[171]
tereftalat, benzoat, 4-metilbenzoat în competiție	Mg-Al, calcinat la 500 °C	[172]
acizi humici	Mg-Fe – Cl și Mg-Fe – CO ₃ , necalcinate Mg-Al – NO ₃ , Mg-Al – CO ₃ și Mg-Al – Cl, necalcinate	[173] [174]
acid fulvic	Mg-Al – NO ₃ , Mg-Al – CO ₃ și Mg-Al – Cl, necalcinate	[174]
rășini și cleiuri din industria hârtiei	Mg-Al – NO ₃ și Mg-Al – CO ₃ , necalcinate	[175]
Cr(VI)	Zn-Al – Cl, necalcinat Mg-Al – CO ₃ , necalcinat Mg-Al, calcinat la 500 °C Mg-Al și Zn-Al, calcinate la 450 °C; Mg-Fe și Mg-Fe-Al, calcinate la 500 °C și Mg-Al – Cl, necalcinat Mg-Al, Zn-Al, Mg-Al-Zr și Zn-Al-Zr calcinate la 450 °C Ni-Fe – NO ₃ , Ni-Fe – Cl și Ni-Fe – CO ₃ , necalcinate Li-Al – Cl, necalcinat	[176,182] [177,179,180,181] [178,181] [182] [183] [184] [185,186]

Tabelul 3. Continuare

Poluantul	Tipul de LDH utilizat	Bibliografie
Cu^{2+}	Mg-Al – CO_3 , necalcinat Mg-Al – EDTA, necalcinat Zn-Al – NO_3 , Zn-Al – dietilen-triamin-pentaacetat și Zn-Al – mezo-2,3-dimercapto-succinat, necalcinate	[187,188] [188] [189]
Pb^{2+}	Mg-Al – CO_3 , necalcinat Zn-Al – NO_3 , Zn-Al – dietilen-triamin-pentaacetat și Zn-Al – mezo-2,3-dimercaptosuccinat, necalcinate Mg-Al – CO_3 , necalcinat și calcinat la 500 °C	[187] [189] [190]
Cd^{2+}	Mg-Al – CO_3 și Mg-Al – EDTA, necalcinate Zn-Al – NO_3 , Zn-Al – dietilen-triamin-pentaacetat și Zn-Al – mezo-2,3-dimercapto-succinat, necalcinate Mg-Al – CO_3 , necalcinat și calcinat la 500 °C	[188] [189] [190]
Ni^{2+}	Mg-Al – CO_3 , necalcinat și calcinat la 500 °C	[190]
Ca^{2+}	Mg-Al, calcinat la 500 °C	[191]
As(V)	Mg-Al, calcinat Mg-Al – CO_3 , necalcinat și calcinat la 500 °C Mg-Al, calcinat la 450 °C Mg-Fe – NO_3 , Mg-Fe – SO_4 și Mg-Fe – Cl, necalcinate și calcinate la 450 °C Mg-Al – NO_3 , necalcinat	[192] [193] [194] [195] [196]
As(III)	Mg-Al – Cl, Mg-Al – NO_3 și Mg-Al – CO_3 , necalcinate	[197]
Se(IV)	Mg-Al, Zn-Al, Mg-Al-Zr și Zn-Al-Zr calcinate la 450 °C Mg-Al – CO_3 , necalcinat și calcinat la 500 °C Mg-Fe, calcinat la 500 °C	[183] [193] [198]
Se(VI)	Mg-Al – CO_3 , necalcinat și calcinat la 500 °C	[193]
B(III)	Mg-Al – NO_3 , Mg-Fe – CO_3 , necalcinate Mg-Al – NO_3 , necalcinat și calcinat la 400 °C	[199] [200]
BF_4^-	Mg-Al, calcinat la 500 °C	[201]

Tabelul 3. Continuare

Poluantul	Tipul de LDH utilizat	Bibliografie
Tc(VII)	Ni-Al – CO ₃ , Ni-Cr – CO ₃ , Ni-Bi – CO ₃ , Ni-Al – NO ₃ , Ni-Ga – NO ₃ , Mg-Al – CO ₃ , Fe-Al – CO ₃ , Co-Al – CO ₃ , Cu-Al – CO ₃ , Zn-Al – CO ₃ , Cd-Al – CO ₃ , Mg-Al – NO ₃ , Co-Al – NO ₃ , Ni-Al – SO ₄ , Cu-Al – SO ₄ , necalcinate	[202]
F ⁻	Mg-Al, calcinat Mg-Al – CO ₃ , necalcinat Mg-Al, calcinat la 200, 400, 500, 600, 800 și 1000 °C Ni-Al și Zn-Al, calcinate la 500 °C Mg-Al, calcinat la 500 °C Mg-Al – CO ₃ , necalcinat și calcinat la 500 °C Zn-Al, calcinat la 450 °C Zn-Al – Cl – CO ₃ , necalcinat și calcinat la 100, 300, 500, 700 și 900 °C	[192] [203] [204] [205] [206] [207] [208]
¹³¹ I ⁻	Mg-Al – NO ₃ , necalcinat și calcinat la 500 °C	[209]
Cl ⁻	Mg-Al, calcinat la 500 °C Zn-Al – NO ₃ , necalcinat	[90,191,210] [211]
Br ⁻	Mg-Al – CO ₃ , necalcinat și calcinat la 500 °C	[212]
HPO ₄ ²⁻ și H ₂ PO ₄ ⁻	Zn-Al – Cl, necalcinat	[213,214]
PO ₃ ⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻ , P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	Zn-Al – Cl, necalcinat	[214]
PO ₄ ³⁻	Mg-Al – CO ₃ , necalcinat și calcinat la 500 °C Zn-Al – Cl, necalcinat Mg-Al – Cl, necalcinat Mg-Zn-Al, calcinat la 500 °C Mg-Ni-Al, calcinat la 500 °C Mg-Al, calcinat la 500 °C	[190] [214] [215] [112] [216] [217]
SCN ⁻	Mg-Al – CO ₃ , necalcinat și calcinat la 500 °C Mg-Zn-Al, calcinat la 500 °C Mg-Ni-Al, calcinat la 500 °C Mg-Al, calcinat la 500 °C	[190] [112] [216] [217,218]
NO ₃ ⁻	Mg-Al, calcinat	[192]
bacterii și viruși	Mg-Al – Cl, necalcinat Zn-Al – Cl, necalcinat	[219,220] [220]

PARTEA EXPERIMENTALĂ

VI. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA HIDROXIZILOR DUBLU STRATIFICAȚI DE TIPUL Mg/Zn-Al-CO₃

1. SINTEZA MATERIALELOR

Hidroxizii dublu stratificați utilizați în cercetările experimentale au fost sintetizați prin metoda coprecipitării la suprasaturație joasă. Soluții obținute prin dizolvarea azotaților de magneziu, zinc și aluminiu ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, puritate analitică, Sigma), cu concentrația totală 1 M și conținând cei trei cationi în diferite rapoarte molare, au fost adăugate lent unei soluții 2 mM Na_2CO_3 , sub agitare magnetică. Menținerea continuă a pH-ului la o valoare prestabilită s-a realizat prin adaosul în picături a unei soluții 2 M NaOH. Monitorizarea strictă a pH-ului amestecului de reacție s-a realizat cu un pH-metru MultiLine P4 WTW.

După adaosul reactivilor, amestecul de reacție a fost menținut sub agitare la temperatura camerei 3 ore, apoi la temperatura de 70 – 80 °C (pe baie de ulei) timp de 18 ore. Precipitatul obținut a fost separat prin filtrare, apoi spălat cu apă distilată până la un pH neutru, uscat la 80 °C și mojarat. Utilizând acest mod de lucru s-au sintetizat mai mulți produși, cu rapoarte molare diferite Mg / Zn / Al. Au fost luați în studiu produșii cu rapoartele molare Mg / Zn / Al = 2 / 0 / 1 (proba HT1); 2 / 1 / 1 (proba HT2); 1,5 / 2 / 1 (proba HT3); 1 / 2,5 / 1 (proba HT4) și 0 / 4 / 1 (proba HT5). În tabelul 4 sunt prezentate date asupra rapoartelor molare prestabilite între cationii Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} și pH-ul de lucru.

Tabelul 4. Date cu privire la produșii luați în studiu

Simbol probă	Raport Mg / Zn / Al	Raport R = M ^{II} / M ^{III}	pH
HT1	2 / 0 / 1	2	10
HT2	2 / 1 / 1	3	9 – 10
HT3	1,5 / 2 / 1	3,5	8,5 – 9
HT4	1 / 2,5 / 1	3,5	8 – 8,5
HT5	0 / 4 / 1	4	7,5

În cercetările experimentale au fost utilizați atât hidroxizii dublu stratificați obținuți prin sinteză, cât și produșii rezultați prin calcinarea acestora. Calcinarea s-a realizat la 500 °C, cu o viteză de încălzire de 5 °C/min, timp de 4 ore, utilizând un cuptor de calcinare tip Nabertherm B150.

2. CARACTERIZAREA MATERIALELOR LUATE ÎN STUDIU

Produșii obținuți din sinteză au fost supuși caracterizării structurale și morfologice.

Caracterizarea structurală s-a realizat prin: difracție de raze X, spectroscopie FT-IR, analiză termogravimetrică și analiză elementală prin metoda EPMA.

Pentru determinarea suprafeței specifice a produșilor calcinați a fost folosită metoda BET. Caracterizarea morfologică a produșilor obținuți prin sinteză și a celor calcinați s-a realizat prin analiză SEM.

a. Mod de lucru

Analiza elementală s-a realizat prin metoda EPMA (Electron Probe Microanalysis) utilizând un analizor tip JEOL JCXA 733 Superprobe EPMA. Rezultatele au fost obținute sub formă de procente masă, corespunzător metalelor prezente în probă și au fost folosite pentru calculul rapoartelor molare între cationii prezenți în structura hidroxizilor dublu stratificați.

Curbele TG și DTG au fost înregistrate în intervalul de temperatură 20 – 500 °C, cu o viteză de încălzire de 5 °C/min, în atmosferă inertă (N₂), utilizând o termobalanță Netzsch TG 209. Studiul comportării la încălzire a produșilor a permis identificarea domeniilor de temperatură în care au loc modificări de masă, precum și corelarea acestora cu procesele de deshidratare, dehidroxilare și decarbonatare.

Spectrele de difracție de raze X au fost înregistrate cu un difractometru Bruker D8 Advance, utilizând materialul în pulbere. Radiația utilizată a fost MoK α ($\lambda = 0.70930$ nm, 50 kV, 30 mA). Din datele obținute prin indexarea picurilor în sistem hexagonal s-au calculat parametrii de rețea, respectiv valorile a (distanța dintre doi cationi adiacenți din stratul de tip brucit) și $c = 3c'$ (unde c' reprezintă grosimea stratului constituit dintr-un strat de tip brucit și un interstrat).

Spectrele obținute prin metoda spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) au fost înregistrate cu un spectrofotometru Shimadzu Prestige-21, în intervalul numerelor de undă 400 – 4000 cm⁻¹, la rezoluție de 4 cm⁻¹, utilizând metoda pastilării cu KBr. Compararea datelor experimentale cu datele din literatură a permis obținerea de informații privind natura anionilor din regiunea interstrat, precum și tipurile de legături formate.

Suprafața specifică, volumul porilor și izotermele de adsorbție-desorbție de N₂ la 77 K (-196 °C) au fost determinate prin metoda adsorbției și desorbției de azot, cu ajutorul unui sorbtomat tip Micromeritics ASAP 2020. Analiza a fost realizată pentru produșii calcinați timp de 4 ore la temperatura de 500 °C (viteză de încălzire de 5 °C/min), într-un cuptor de calcinare tip Nabertherm B150.

Date privind morfologia suprafețelor produșilor luați în studiu au fost obținute cu ajutorul microscopiei de scanare electronică (SEM), utilizând un analizor Philips XL20, la o tensiune de accelerare de 15 kV. Au fost supuși analizei atât produșii sintetizați, cât și produșii calcinați.

b. Analiza elementală

În tabelul 5 sunt prezentate rezultatele obținute la analiza elementală prin metoda EPMA. Tabelul cuprinde, de asemenea, valorile prestabilite ale rapoartelor molare între cationi, valorile calculate pe baza analizei elementale, precum și valoarea raportului $x = M(\text{III}) / [M(\text{II}) + M(\text{III})]$, caracteristic materialelor de acest tip.

Tabelul 5. Rezultatele analizei EPMA

Proba	Raport Mg/Zn/Al inițial	Analiza elementală			x	Raport Mg/Zn/Al final
		% Mg	% Zn	% Al		
HT1	2 / 0 / 1	35,8	-	20,0	0,335	1,98 / 0 / 1
HT2	2 / 1 / 1	19,5	35,4	12,3	0,253	1,76 / 1,19 / 1
HT3	1,5 / 2 / 1	12,4	48,8	9,5	0,219	1,45 / 2,12 / 1
HT4	1 / 2,5 / 1	8,6	54,8	9,0	0,218	1,06 / 2,52 / 1
HT5	0 / 4 / 1	-	68,7	6,5	0,186	0 / 4,37 / 1

Se observă o bună concordanță între rapoartele molare ale cationilor în soluțiile inițiale de azotat și cele finale, din hidroxizii dublu stratificați.

c. Analiza termogravimetrică

În figurile 19 – 23 sunt prezentate termogramele celor cinci hidroxizi dublu stratificați studiați.

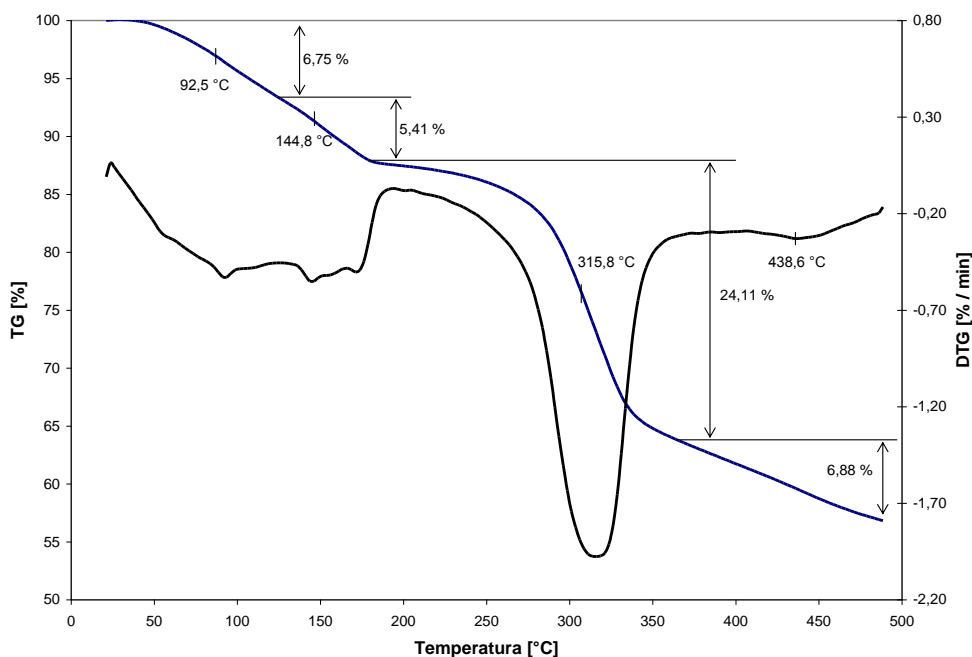


Figura 19. Curbele TG și DTG pentru HT1

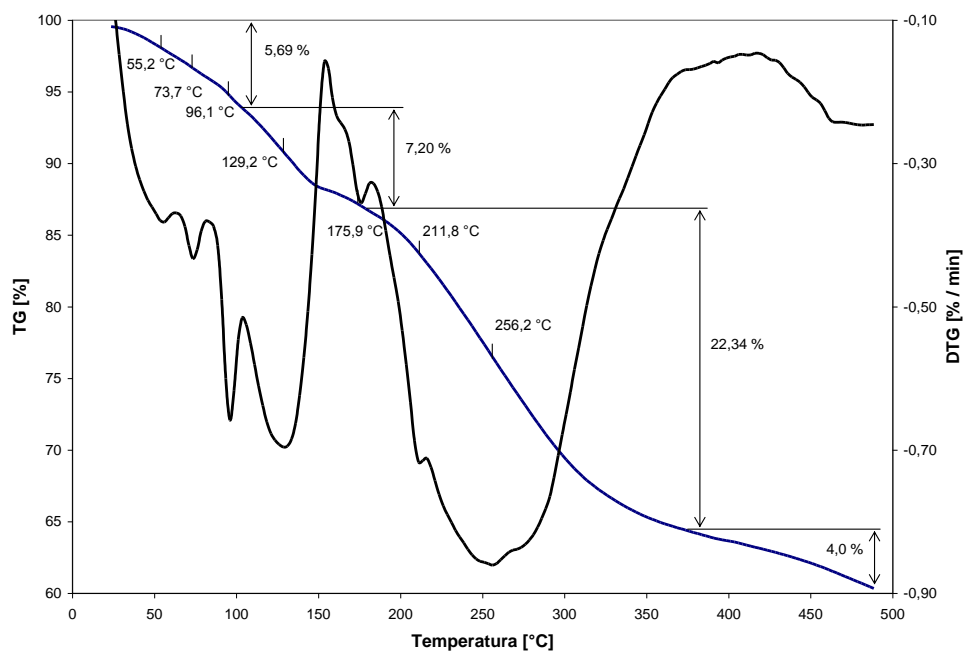


Figura 20. Curbele TG și DTG pentru HT2

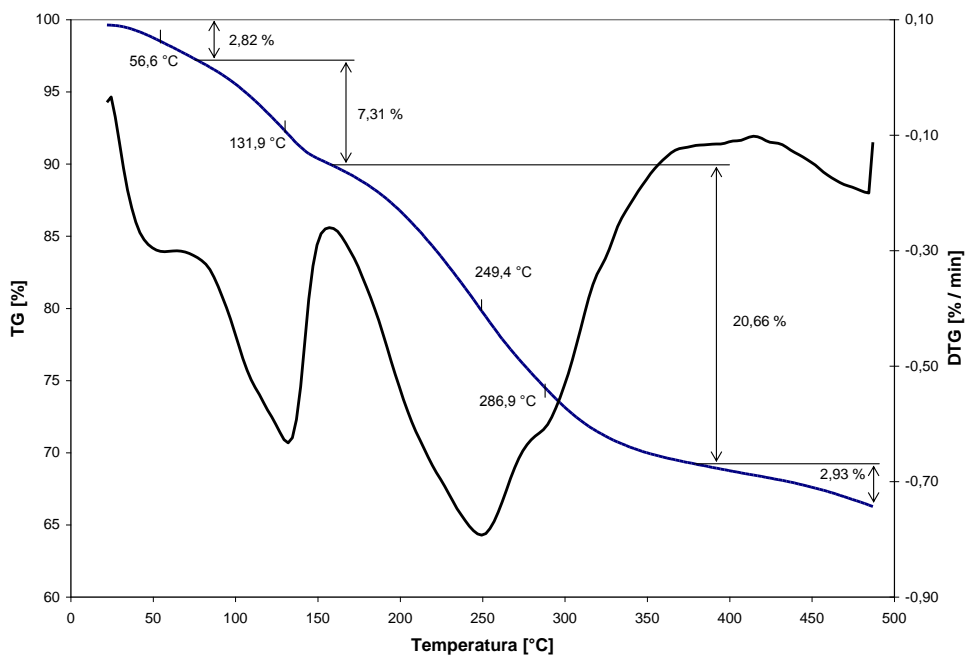


Figura 21. Curbele TG și DTG pentru HT3

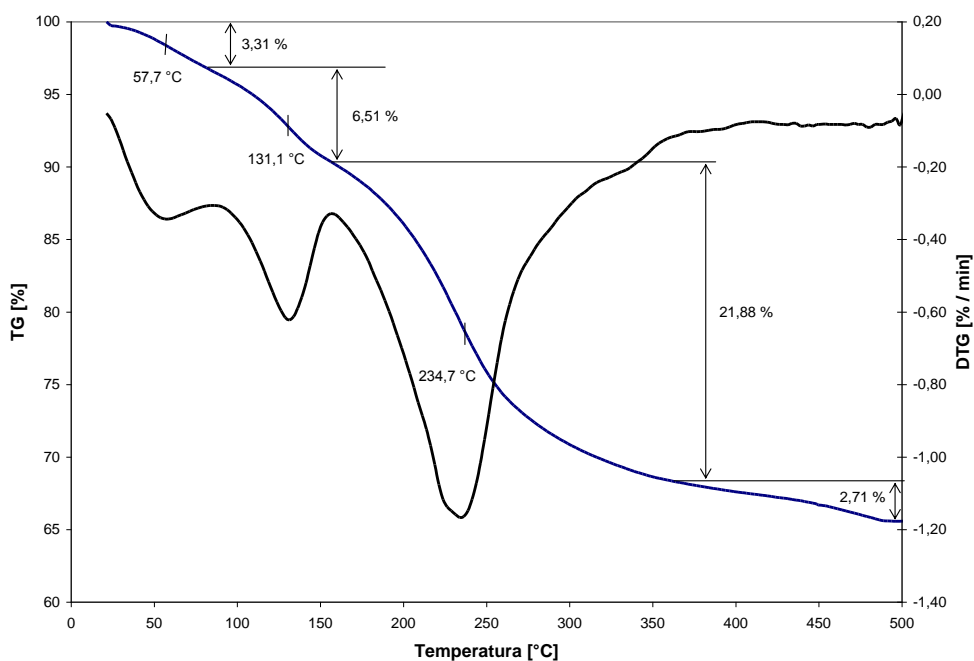


Figura 22. Curbele TG și DTG pentru HT4

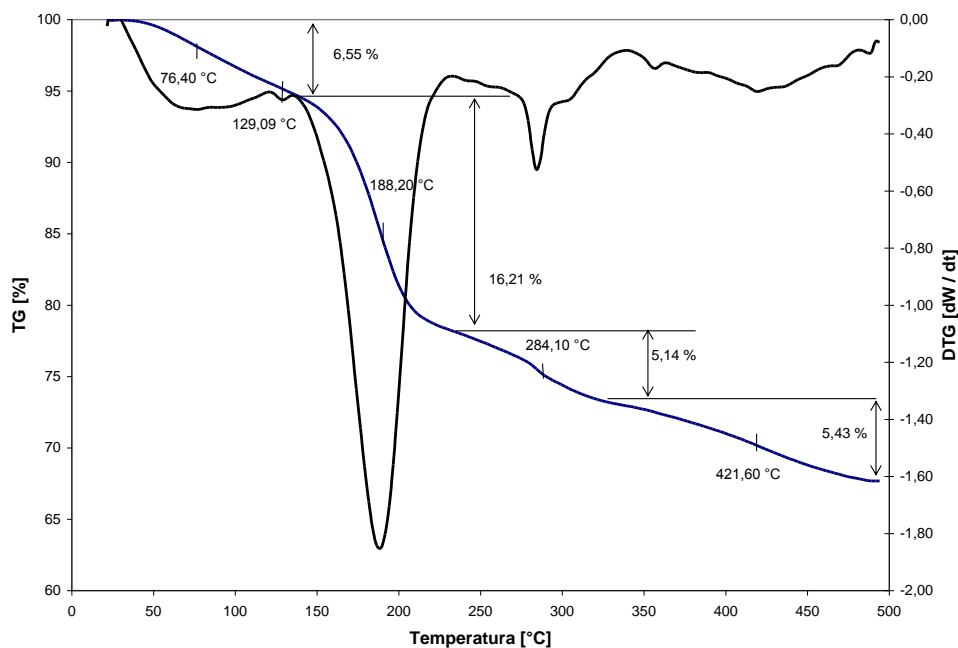


Figura 23. Curbele TG și DTG pentru HT5

Se observă că, la încălzirea în regim neizoterm cu viteză constantă de 5 °C/min, de la temperatura ambiantă până la 500 °C, probele suferă patru procese cu pierdere de masă. Pentru probele HT2, HT3 și HT5, unele procese au loc în două etape, iar pentru proba HT2 există un proces care se desfășoară în trei etape. Domeniile de temperatură, temperaturile la care procesele au viteză maximă, precum și valorile pierderilor de masă suferite de probe sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6. Rezultatele analizei termogravimetrice

Proba	Domeniul de temperatură [°C]	Temperatura la viteză maximă [°C]	Pierderea de masă [%]	
			pe etape	totală
HT1	20 – 126	92,5	6,75	43,15
	126 – 181	144,8	5,41	
	181 – 368	315,8	24,11	
	368 – 500	438,6	6,88	
HT2	20 – 103	55,2	5,69	39,23
		73,7		
		96,1		
	103 – 180	129,2	7,20	
180 – 373	175,9	22,34		
373 – 500	211,8	4,00		
HT3	20 – 77	55,6	2,82	33,72
	77 – 160	131,9	7,31	
	160 – 380	249,4	20,66	
	380 – 500	286,9	2,93	
		424,5		

Tabelul 6. Continuare

Proba	Domeniul de temperatură [°C]	Temperatura la viteza maximă [°C]	Pierderea de masă [%]	
HT4	20 – 86	57,7	3,31	34,41
	86 – 158	131,1	6,51	
	158 – 366	234,7	21,88	
	366 – 500	449,8	2,71	
HT5	20 – 136	76,4 129,1	6,55	33,33
	136 – 236	188,2	16,21	
	236 – 321	284,1	5,14	
	321 - 500	421,6	5,43	

Primul proces cu pierdere de masă, în domeniul de temperaturi cuprins între temperatura ambiantă și aproximativ 100 °C, este datorat pierderii umidității (apa adsorbită fizic). Valorile pierderilor de masă corespunzătoare acestui proces variază între 3 și 7 %. Încălzirea probelor până la temperatura de aproximativ 160 °C duce la pierderea moleculelor de apă existente în spațiul interstrat, valorile pierderilor de masă situându-se între 5 și 7 %. În cazul probei HT1, pierderile de masă la temperaturi joase au loc într-o singură etapă (92,5 °C – apa adsorbită fizic și 144,8 °C – apa din regiunea interstrat). Odată cu substituția cationilor Mg^{2+} cu Zn^{2+} , pierderea moleculelor de apă, atât a celor fizisorbite, cât și a celor din spațiul interstrat, are loc în mai multe etape (tabelul 6). Structura hidroxizilor dublu stratificați se bazează pe substituția unor cationi divalenți (Mg^{2+}) cu cationi trivalenți (Al^{3+}), adică $Mg(OH)_2 \cdot xH_2O$ devine $Mg_6Al_3(OH)_{16}CO_3 \cdot mH_2O$. Acesta din urmă, prin substituția unor cationi Mg^{2+} cu Zn^{2+} , devine $Mg_xZn_yAl_2(OH)_{16}CO_3 \cdot mH_2O$. Pierderile de masă în mai multe etape la temperaturi joase sugerează că moleculele de apă sunt adsorbite diferit pe unități Mg-OH, Al-OH, respectiv Zn-OH.

Cel mai important proces cu pierdere de masă are loc în intervalul de temperatură 180 – 380 °C, când pierderile de masă sunt importante, între 20 și 24 %. Aceste pierderi sunt datorate dehidroxilării (descompunerea hidroxilului din stratul de tip brucit) și decarbonatării (descompunerea carbonatului interstrat) parțiale ale materialelor. La încălzirea produșilor la temperaturi de peste 380 °C, pierderile de masă suferite au valori care variază între 3 și 7 %. Acest proces cu pierdere de masă este asociat cu decarbonatarea totală a materialelor [46].

Considerentele de mai sus sunt valabile pentru probele HT1, HT2, HT3 și HT4. Proba HT5 suferă principalul proces cu pierdere de masă de 16,2 % în intervalul de temperatură cuprins între 136 și 236 °C.

Valorile pierderilor totale de masă sunt cuprinse între 33,3 și 43,15 %. Astfel, pe parcursul substituției cationilor Mg^{2+} cu Zn^{2+} , pierderile de masă se realizează la temperaturi mai scăzute. Aceste valori sunt comparabile cu valorile regăsite în literatura de specialitate [46,111].

d. Analiza structurală prin difracția de raze X

În figura 24 sunt prezentate difractogramele probelor studiate.

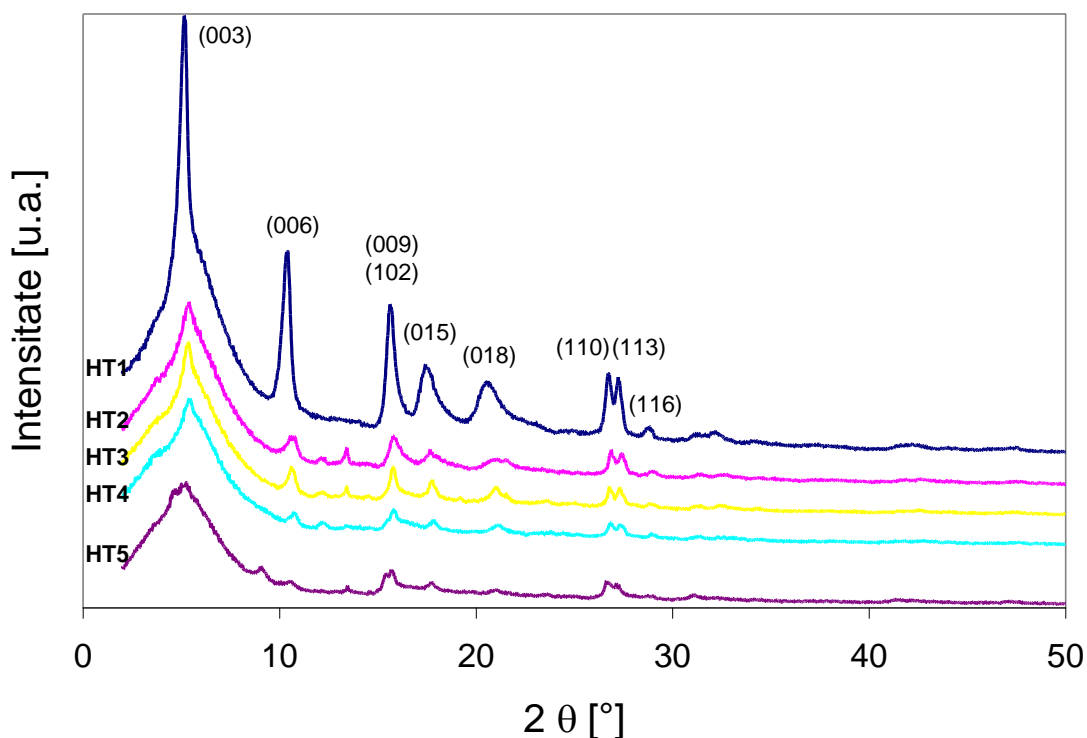


Figura 24. Difractogramele produșilor luați în studiu

Din analiza difractogramelor se observă că toți produșii au structura stratificată [16]. Picurile bazale corespundătoare planurilor (003) și (006), caracteristice pentru hidroxizii dublu stratificați, sunt prezente la valori mici ale unghiului 2θ . De asemenea, se observă reflexiile (110) și (113), la unghiuri 2θ cuprinse între 25 și 30°, care sunt, de asemenea, caracteristice hidroxizilor dublu stratificați [221]. Prin indexarea picurilor în sistem hexagonal s-a realizat calculul parametrilor de rețea:

c - se calculează pe baza relației $c = 3d_{(003)}$;

c' - reprezintă grosimea stratului format dintr-un strat de tip brucit și un strat interlamelar, este dat de relația $c = 3c'$;

a - distanța dintre doi cationi adiacenți și se calculează pe baza relației $a = 2d_{(110)}$;

$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ - spațiul reticular.

De asemenea, se poate calcula grosimea spațiului interlamelar ca diferență între valoarea c' și 4,8 Å (grosimea lamelei de brucit) [4,16]. În tabelul 7 se prezintă parametrii de rețea pentru cei cinci hidroxizi dublu stratificați.

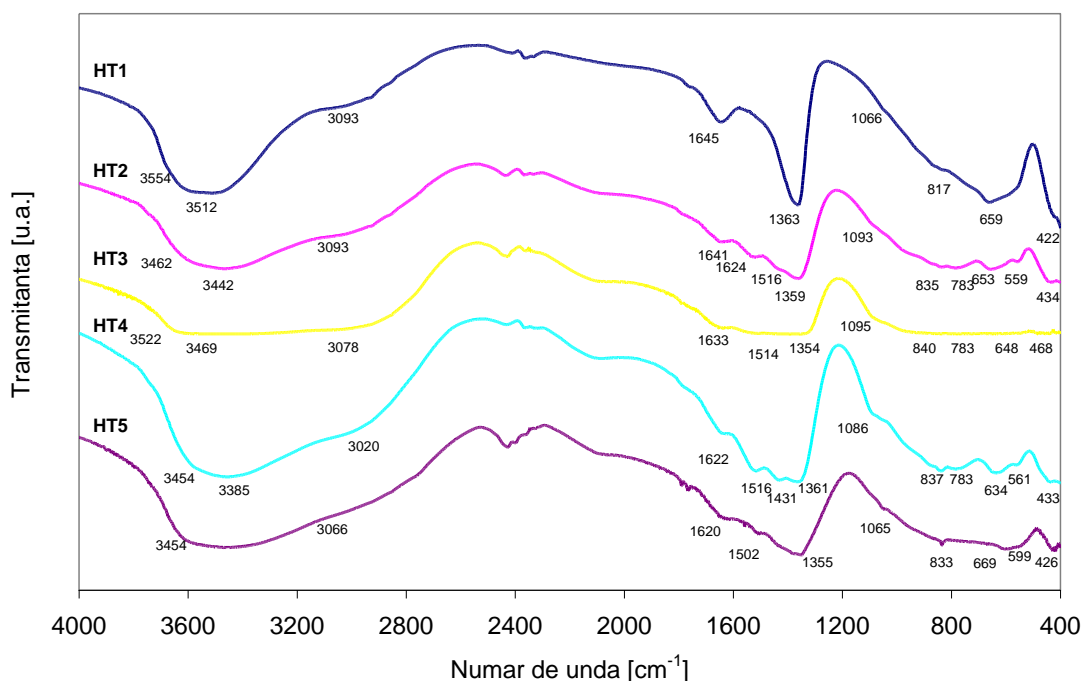
Tabelul 7. Parametrii cristalografici ai hidroxizilor dublu stratificați studiați

Proba	Parametri de rețea				Politip cu simetrie
	a [Å]	c [Å]	c' [Å]	grosimea spațiului interstrat [Å]	
HT1	3,04	23,64	7,88	3,08	3R
HT2	3,02	22,83	7,61	2,81	3R
HT3	3,02	22,95	7,65	2,85	3R
HT4	3,02	22,65	7,55	2,75	3R
HT5	3,08	23,68	7,79	3,01	3R

Se observă că valoarea parametrului a (distanța dintre doi cationi adiacenți) nu variază semnificativ odată cu introducerea în rețea a celui de-al doilea cation divalent. Acest lucru se explică prin faptul că razele ionice ale celor doi cationi divalenti au valori relativ apropiate ($r_{Mg^{2+}} = 0,65$ Å, $r_{Zn^{2+}} = 0,74$ Å) [1]. În schimb, valorile parametrilor cristalografici c , respectiv c' , sunt mai mici atunci când în rețeaua hidroxidului dublu stratificat există doi cationi divalenti. Acest lucru se poate explica prin deformările de rețea datorate substituției cationului Mg^{2+} cu Zn^{2+} . Valorile obținute pentru grosimea spațiului interstrat sunt caracteristice pentru cazurile în care anionul carbonat este prezent în spațiul interstrat cu planul său molecular paralel cu stratul de tip brucit [44,222].

e. Analiza structurală prin spectroscopie FT-IR

În figura 25 sunt prezentate spectrele FT-IR pentru toți cei cinci produși studiați. Alura spectrelor este caracteristică pentru acest tip de materiale, cu benzile de vibrație caracteristice anionului CO_3^{2-} aflate în domeniile $1350 - 1380$ cm^{-1} (ν_3), $850 - 880$ cm^{-1} (ν_2) și $670 - 690$ cm^{-1} (ν_4) [1,44].

**Figura 25.** Spectrele FT-IR ale produșilor studiați

Pentru toate probele studiate se observă o bandă largă de absorbție în domeniul $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, rezultată prin suprapunerea mai multor tipuri de vibrații, respectiv vibrații de valență ale grupărilor hidroxil aflate în lamelele de tip brucit, vibrații ale apei adsorbită fizic, vibrații ale legăturilor $\text{OH} \cdots \text{OH}$ și $\text{M} - \text{OH}$ din hidroxicarbonați [120]. O altă bandă largă, cu maximul în jurul valorii de 3000 cm^{-1} , poate fi atribuită legăturilor de hidrogen dintre apă și anionii carbonat, prezenți în spațiul interstrat [1,4]. Banda aflată în domeniul $1650 - 1620 \text{ cm}^{-1}$, este datorată vibrațiilor de deformare ale legăturilor apei ($\delta_{(\text{HOH})}$) [1,120].

Benzile de absorbție, cu maxime în jurul valorii de 1500 cm^{-1} , identificate în spectrele probelor HT2, HT3, HT4 și HT5, se pot datora vibrațiilor de valență asimetrică (de tip ν_3) ale legăturilor $\text{O} - \text{C} - \text{O}$ din carbonatul unidentat care interacționează cu cationii $\text{Zn}(\text{II})$ [103,110,120,223].

Maximele de absorbție aflate în domeniul $1400-1350 \text{ cm}^{-1}$ pot fi datorate vibrațiilor de valență asimetrică (de tip ν_3) ale carbonatului interstrat, prezent în formă de chelat (bidentat) [1,120] sau vibrațiilor de valență simetrică ale legăturilor $\text{O} - \text{C} - \text{O}$ din carbonatul unidentat [223].

În cazul produsului HT4 se observă un maxim de absorbție la valoarea de 1431 cm^{-1} , care poate fi atribuit despărțirii în două a benzii de absorbție din domeniul $1400-1350 \text{ cm}^{-1}$. Acest lucru se poate datora simetriei scăzute (existența unui grad mare de dezordine) în spațiul interstrat, cauza probabilă fiind existența unor legături de hidrogen între carbonat și grupările OH^- și/sau moleculele de apă [63].

Umărul observat în domeniul $1050 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ se poate datora vibrațiilor de deformare a legăturilor $\text{Al} - \text{OH}$.

Banda de absorbție care se observă în domeniul $850 - 820 \text{ cm}^{-1}$, se poate datora vibrațiilor de deformare în afara planului (de tip ν_2) ale carbonatului [1,120].

Probele HT2, HT3 și HT4 prezintă o bandă de absorbție cu maximul la valoarea de 783 cm^{-1} , ce poate fi atribuită vibrațiilor legăturilor $\text{Al} - \text{O}$ sau legăturilor $\text{Zn} - \text{Al} - \text{O}$ din stratul de hidrotalcit [224].

Următoarea bandă de absorbție se găsește în domeniul $670-620 \text{ cm}^{-1}$ și poate fi datorată vibrațiilor de deformare (de tip ν_4) în plan ale carbonatului, influențate de diferenții cationi din structura hidroxizilor dublu stratificați [1,120].

Pentru produșii HT2, HT4 și HT5, a fost identificată banda cu maximul de absorbție în domeniul $590 - 560 \text{ cm}^{-1}$, bandă tipică pentru straturile de tip brucit, probabil datorată vibrațiilor de valență și deformare ale legăturilor $\text{M} - \text{O}$, $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ și $\text{O} - \text{M} - \text{O}$ [224].

La limita inferioară a domeniului spectral în care s-a realizat analiza, respectiv în domeniul $460 - 420 \text{ cm}^{-1}$, s-au identificat maxime de absorbție tipice pentru acest tip de materiale. Acestea pot fi atribuite vibrațiilor legăturilor $\text{Mg} - \text{OH}$, $\text{Al} - \text{OH}$ și $\text{Zn} - \text{OH}$ din rețeaua octaedrică a straturilor de tip brucit, observându-se o deplasare a maximelor odată cu creșterea gradului de substituție a cationilor de Mg^{2+} cu Zn^{2+} în rețea [222,224].

În tabelul 8 sunt prezentate domeniile de absorbție și maximele principalelor benzi, pentru cei cinci hidroxizi dublu stratificați studiați.

Tabelul 8. Domeniile de absorbție și tipurile de vibrații atribuite acestora

Domeniul de absorbție [cm ⁻¹]	Maximul de absorbție [cm ⁻¹]					Tipul vibrației
	HT1	HT2	HT3	HT4	HT5	
3550 – 3100	3512 3554	3442 3462	3469 3522	3385 3454	3454	- vibrații de valență ale grupărilor OH ⁻ - vibrații ale H ₂ O - vibrații ale legăturilor OH ... OH și M – OH
~ 3000	3093	3093	3078	3020	3066	vibrații ale legăturilor de hidrogen dintre H ₂ O și CO ₃ ²⁻
1660 – 1630	1645	1624 1641	1633	1622	1620	vibrații de deformare ale H ₂ O ($\delta_{(HOH)}$)
1550 – 1500		1516	1514	1516	1502	vibrații de valență asimetrică (ν_3) ale CO ₃ ²⁻
1480 – 1430				1431		vibrații ale legăturilor de hidrogen între CO ₃ ²⁻ și OH ⁻ și/sau H ₂ O
1380 – 1350	1363	1359	1354	1361	1355	- vibrații de valență asimetrică (ν_3) ale CO ₃ ²⁻ bidentat - vibrații de valență simetrică ale CO ₃ ²⁻ unidentat
1050 - 1100	1066	1093	1095	1086	1065	vibrații de deformare ale legăturilor Al–OH
850 - 820	817	835	840	837	833	vibrații de deformare în afara planului (ν_2) ale CO ₃ ²⁻
785 - 765		783	783	783		vibrații ale legăturilor Al – O sau Zn – Al – O
670 - 620	659	653	648	634	669	vibrațiilor de deformare (ν_4) în plan ale CO ₃ ²⁻
580 - 560		559		561	599	vibrații de valență și deformare ale legăturilor M-O, M-O-M și O-M-O
460 - 420	422	433	468	433	426	vibrații ale rețelei octaedrice

Analizând datele prezentate se observă că structura produșilor sintetizați este o structură tipică pentru hidroxizii dublu stratificați cu anionul carbonat prezent în spațiul interstrat.

f. Analiza proprietăților texturale

Deoarece pentru determinarea suprafețelor specifice și dimensiunilor porilor s-a utilizat metoda de analiză pentru zeoliți, care presupune degazarea la temperatura de 400 °C, au fost luați spre analiză produșii tratați termic la temperatura de 500 °C. Simbolurile probelor tratate au fost modificate astfel: CHTa, unde a = 1 – 5.

Suprafața specifică după metoda BET s-a determinat pentru toți cei cinci produși, iar volumul porilor și curbele de adsorbție-desorbție s-au realizat pentru materialele CHT1, CHT4 și CHT5.

În tabelul 9 se prezintă caracteristicile texturale ale celor cinci materiale luate în studiu: suprafața specifică și volumul porilor, iar în figura 26 sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție pentru cei trei produși luați în studiu.

Tabelul 9. Caracteristicile texturale ale hidroxizilor dublu stratificați

Proba	Raport Mg / Zn / Al	S _{BET} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]
CHT1	2 / 0 / 1	244	0,49
CHT2	2 / 1 / 1	57	-
CHT3	1,5 / 2 / 1	56	-
CHT4	1 / 2,5 / 1	55	0,42
CHT5	0 / 4 / 1	32	0,14

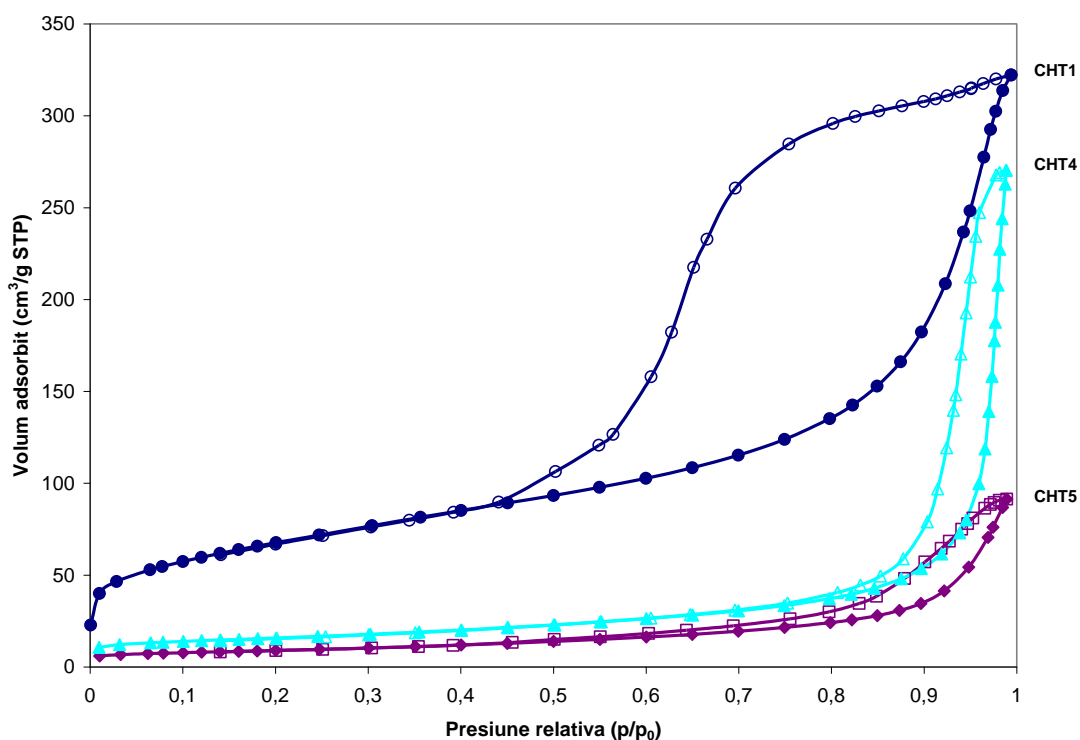


Figura 26. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pentru probele CHT1, CHT4 și CHT5

Se observă că suprafețele specifice ale produșilor calcinați la 500 °C au valori diferite. Valoarea cea mai mare a suprafeței specifice (244 m²/g) corespunde probei CHT1. Produșii cu două metale divalente în structură au valori ale suprafețelor specifice apropiate, dar sensibil mai mici decât a produsului CHT1: 57, 56, respectiv 55 m²/g pentru probele CHT2, CHT3 și CHT4. Proba CHT5, cu Zn²⁺ ca metal divalent, are suprafața specifică cea mai mică, respectiv 32 m²/g. În mod similar variază și volumul porilor (tabelul 9). Pentru produsul CHT4, care conține ambii cationi divalenti, volumul porilor are o valoare intermediară, dar apropiată de cea a produsului CHT1, care conține doar Mg²⁺ ca și cation divalent în structură.

Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului sunt de tipul IV, dar histerezele sunt diferite. Astfel, proba CHT1 prezintă o histereză de tip H2, cu izoterma de desorbție mai abruptă decât cea de adsorbție, acest tip fiind caracteristic multor materiale mezoporoase de tipul oxizilor, cu structura porilor complexă, aceștia tinzând să formeze rețele interconectate de diverse mărimi și forme [216,225]. Odată cu substituția parțială sau totală a cationilor Mg²⁺ cu Zn²⁺ sunt observate forme diferite ale izotermelor de adsorbție-desorbție de azot, indicând modificări importante ale porozității materialelor studiate. Probele CHT4 și CHT5, în a căror structură este prezent zincul, prezintă histereze de tipul H1, cu izotermele de adsorbție paralele cu cele de desorbție, acest tip fiind caracteristic materialelor cu pori tubulari, dispuși uniform [216].

g. Analiza proprietăților morfologice

În figurile 27 și 28 sunt prezentate imaginile SEM pentru produșii inițiali, respectiv calcinați la 500 °C.

Se știe că, utilizând metoda de sinteză prin coprecipitare la suprasaturație joasă, se obțin particule bine cristalizate, dar cu un grad mare de coeziune și cu dimensiuni care variază într-un domeniu larg de valori. Coeziunea cristalelor are loc atât la marginile lor, cât și pe fețele straturilor de hidroxid dublu stratificat [114]. Aceste aspecte s-au confirmat la produșii luați în studiu (figura 27).

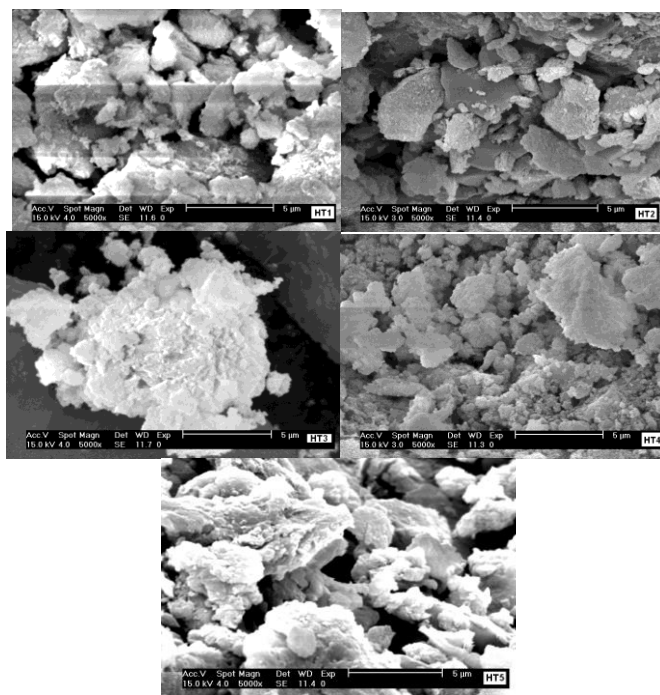


Figura 27. Imagini SEM ale probelor sintetizate

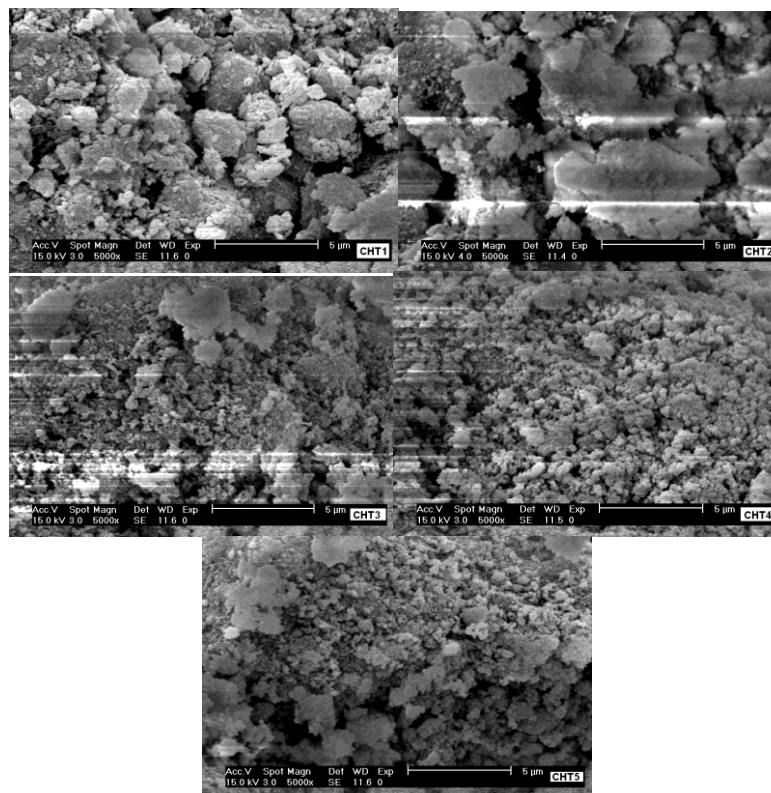


Figura 28. Imagini SEM ale probelor tratate termic

Așa cum rezultă din imaginile prezentate în figura 28, calcinarea determină micșorarea dimensiunilor produșilor și uniformizarea lor.

3. CONCLUZII

Pornind de la soluții apoase ale azotaților corespunzători, au fost sintetizați hidroxizi dublu stratificați cu diferite rapoarte molare Mg : Zn : Al. Au fost luați în studiu produșii cu rapoartele Mg / Zn / Al = 2 / 0 / 1 (proba HT1); 2 / 1 / 1 (proba HT2); 1,5 / 2 / 1 (proba HT3); 1 / 2,5 / 1 (proba HT4) și 0 / 4 / 1 (proba HT5). Sinteza s-a realizat prin metoda coprecipitării la suprasaturație joasă.

Analiza elementală prin metoda EPMA a evidențiat faptul că, în urma sintezei, raportul molar între cationii prezenți în probe s-a păstrat. A fost calculat raportul $x = M(\text{III}) / [M(\text{II}) + M(\text{III})]$ pentru fiecare dintre produșii luați în studiu.

Analiza termogravimetrică a arătat că, la tratarea termică a produșilor în intervalul 20 – 500 °C, au loc patru procese cu pierdere de masă, respectiv pierderea apei adsorbită fizic, pierderea apei interstrat, dehidroxilarea și decarbonatarea materialelor. Pentru unele dintre probe, aceste procese au loc în mai multe trepte. Procesul cu viteza cea mai mare de pierdere de masă are loc în intervalul de temperatură 180 – 380 °C, când pierderile de masă sunt importante, între 20 și 24 %. Pierderile totale de masă suferite de produșii luați în studiu au valori cuprinse între 33 și 43 %, valori regăsite și în literatura de specialitate.

Analiza prin metoda difracției de raze X a permis calculul parametrilor de rețea, respectiv a , c , c' și *grosimea spațiului interstrat*. Odată cu introducerea celui de-al

doilea cation divalent în rețea, valoarea parametrului a nu s-a modificat semnificativ, în schimb valorile celorlalți parametri au suferit modificări, ca urmare a deformărilor din rețea. Valorile grosimii spațiului interstrat sunt tipice pentru situațiile în care anionul interstrat, carbonatul, este așezat cu planul său molecular paralel cu stratul de tip brucit.

Analiza prin metoda FT-IR a evidențiat faptul că singurul anion prezent interstrat este carbonatul. Au fost identificate domeniile de vibrație ale anionului interstrat, ale apei adsorbite fizic, precum și ale legăturilor specifice rețelei hidroxizilor dublu stratificați.

Ambele metode de analiză structurală au dus la obținerea unor difractograme, respectiv spectre FT-IR, specifice hidroxizilor dublu stratificați.

Analiza texturală s-a realizat pentru cei cinci produși tratați termic la temperatura de 500 °C, temperatură atinsă cu o viteză de 5 ° / min și menținută timp de 4 ore. Suprafețele specifice, calculate după metoda BET, au scăzut pe măsură ce în structura hidroxizilor dublu stratificați crește cantitatea de zinc. Cea mai mare valoare a suprafeței specifice, 244 m²/g, a prezentat-o proba CHT1. Materialele care au prezenți ambii cationi divalenti în structură au suprafețe specifice cu valori apropiate, 57, 56 și 55 m²/g, pentru CHT2, CHT3, respectiv CHT4. Proba CHT5 a avut suprafața specifică cea mai mică, valoarea ei fiind 32 m²/g. Volumul porilor produșilor a scăzut, de asemenea, odată cu introducerea zincului în structura hidroxizilor dublu stratificați. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului sunt de tipul IV. Proba CHT1 prezintă histereză de tip H2, acest tip fiind caracteristic materialelor mezoporose de tipul oxizilor, cu structura porilor complexă, aceștia tinzând să formeze rețele interconectate de diverse mărimi și forme. Probele CHT4 și CHT5 prezintă histereze de tipul H1, acest tip fiind caracteristic materialelor cu pori tubulari, dispuși uniform.

Analiza morfologică, realizată prin metoda SEM, a indicat formarea cristalelor de hidroxizi dublu stratificați, dar și coeziunea lor, rezultatul fiind particule cu dimensiuni diferite. Pentru produșii calcinați, dimensiunile particulelor sunt mai uniforme, iar valorile lor sunt mai reduse.

VII. REȚINEREA Cr(VI) DIN APE UTILIZÂND HIDROXIZII DUBLU STRATIFICAȚI DE TIPUL Mg/Zn-Al-CO₃ CALCINAȚI

1. STUDII PRELIMINARE

Procesul de sorbție în sistem solid – lichid este influențat de o serie de factori: granulația particulelor, raportul solid : lichid (adsorbant : soluție apoasă), condițiile hidrodinamice, temperatura etc.

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de sorbție, au fost efectuate cercetări preliminare care au vizat influența unor factori asupra capacității de sorbție a Cr(VI) pe hidroxizii dublu stratificați calcinați.

În acest scop, hidroxizii dublu stratificați obținuți prin sinteză au fost mojarati și sitați, reținându-se două fracțiuni granulometrice: 0 – 80 μm și 80 – 125 μm. Cele două fracțiuni granulometrice au fost calcinate la temperatura de 500 °C, utilizând o viteză de încălzire de 5 °C/min, timp de 4 ore. Calcinarea s-a realizat într-un cuptor tip Nabertherm B150. După calcinare, materialele au fost păstrate în exicator pentru a preveni expunerea la umiditate.

A. Influența dimensiunilor particulelor materialelor

a. Mod de lucru

Studiile au fost efectuate pe două fracțiuni granulometrice ale materialelor calcinate: 0 – 80 μm și 80 – 125 μm.

Soluțiile sintetice conținând concentrații de crom hexavalent cuprinse între 5 – 50 mg/L au fost obținute prin diluarea unei soluții stoc cu concentrația de 5 g Cr(VI)/L. Pentru prepararea soluției stoc a fost folosit K₂Cr₂O₇ de puritate analitică. pH-ul inițial al soluțiilor a fost ajustat la valoarea de 7 ± 0,2 prin adaos de soluție 0,1 N NaOH. La această valoare a pH-ului și pe domeniul de concentrații luate în studiu, cromul hexavalent este prezent în soluții sub formă de ion cromat [226].

Probe de câte 50 mL soluție cu concentrații diferite în Cr(VI) au fost puse în contact cu cantități bine definite de material, așa încât raportul solid : lichid să prezinte valoarea 1 g/L. Probele au fost menținute sub agitare cu viteza de 200 rot/min, într-un agitator orbital tip GFL 3017, la temperatură ambiantă (20 ± 2 °C), timp de 10 ore, pentru atingerea echilibrului. Materialul solid a fost apoi separat prin filtrare, iar soluția rezultată a fost analizată pentru determinarea Cr(VI).

pH-ul soluțiilor inițiale și al soluțiilor după filtrare, a fost monitorizat cu ajutorul unui pH-metru MultiLine P4 WTW. Concentrația cromului hexavalent a fost analizată la 540 nm, conform metodei spectrofotometrice cu 1,5-difenilcarbazidă, folosind un spectrofotometru UV-vis tip Jasco V 530 [227].

Capacitatea de sorbție la echilibru a fost calculată conform relației:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad (9)$$

unde: q_e – capacitatea de sorbție la echilibru, mg/g;

C_i – concentrația cromului hexavalent în soluția inițială, mg/L;

C_e – concentrația cromului hexavalent în soluția rezultată la filtrare, mg/L;

m – masa de adsorbant, g;

V – volumul soluției sintetice, L.

b. Rezultate experimentale

Datele experimentale și de calcul privind sorbția cromatului pe materialele calcinate la cele două fracțiuni granulometrice sunt prezentate în tabelele 10 – 14. În figurile 29 – 33 se prezintă izotermele de sorbție ale anionului cromat.

Tabelul 10. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT1, raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

Dimensiune particule $d < 80 \mu\text{m}$				Dimensiune particule $80 < d < 125 \mu\text{m}$			
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e
4,70	0	4,70	9,9	4,70	0	4,70	9,6
10,1	0	10,1	10,3	10,1	0	10,1	10,3
14,9	0	14,9	10,4	14,9	0	14,9	10,1
19,2	0	19,2	10,4	19,2	0,11	19,1	9,9
24,4	0,14	24,3	10,2	24,4	0,21	24,2	10,2
29,7	1,01	28,7	10,5	33,7	2,84	30,9	10,8
34,3	1,74	32,6	10,3	36,9	4,43	32,5	10,5
38,7	3,32	35,4	10,5	38,7	5,73	33,0	10,7
42,7	8,71	34,0	10,4	43,2	8,60	34,6	10,6
47,8	14,5	33,3	10,2	47,8	12,4	35,4	10,8

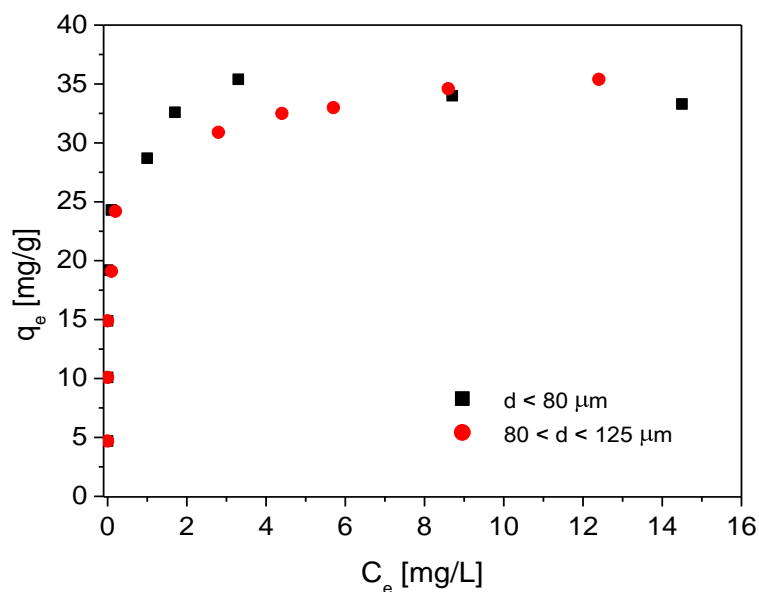


Figura 29. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT1, la cele două granulații

Tabelul 11. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT2, raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

Dimensiune particule $d < 80 \mu\text{m}$				Dimensiune particule $80 < d < 125 \mu\text{m}$			
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e
4,70	0	4,70	9,8	4,70	0	4,70	10,6
10,1	0,11	10,0	10,0	10,1	0	10,1	9,9
14,9	0,90	14,0	10,2	14,9	1,82	13,1	10,3
20,3	5,52	14,8	10,3	19,2	5,00	14,2	10,5
26,8	11,4	15,4	9,9	24,4	9,41	15,0	10,4
31,3	15,2	16,1	10,5	29,0	13,3	15,7	10,4
35,1	18,6	16,5	10,5	32,9	17,1	15,8	10,4
39,2	22,3	16,9	10,3	37,4	21,1	16,3	10,3
42,7	25,3	17,4	10,1	41,9	25,7	16,2	10,6
47,8	30,3	17,5	10,6	47,8	31,0	16,8	10,4

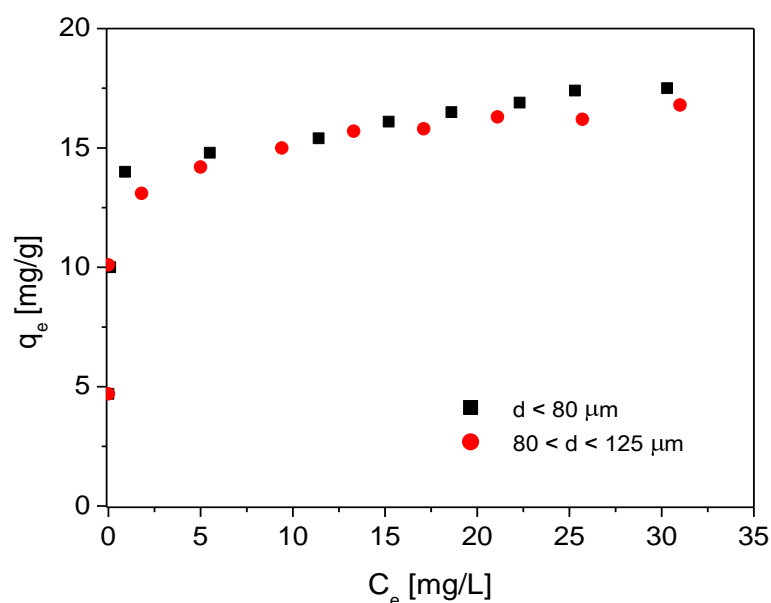


Figura 30. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT2, la cele două granulații

Tabelul 12. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT3, raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

Dimensiune particule $d < 80 \mu\text{m}$				Dimensiune particule $80 < d < 125 \mu\text{m}$			
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e
5,22	0	5,22	10,2	4,70	0	4,70	9,9
10,1	0,32	9,81	10,2	10,1	0,51	9,63	10,0
14,4	1,44	13,0	10,4	14,8	1,92	12,9	9,8
18,4	4,30	14,1	10,4	21,0	7,74	13,3	10,2
25,2	10,0	15,2	10,0	24,4	11,0	13,4	10,2
29,6	14,4	15,2	10,2	28,1	14,5	13,6	10,0
32,7	17,0	15,7	10,3	32,9	18,6	14,3	10,1
36,5	20,8	15,7	10,3	37,4	23,2	14,2	9,7
41,2	25,0	16,2	10,4	41,7	27,3	14,4	9,7
46,5	30,4	16,1	9,6	48,6	34,5	14,1	9,7

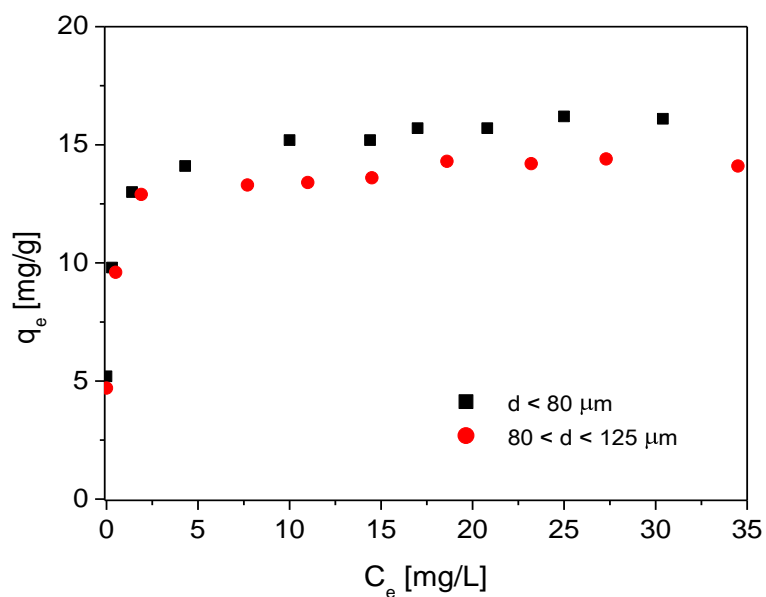


Figura 31. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT3, la cele două granulații

Tabelul 13. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT4, raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

Dimensiune particule $d < 80 \mu\text{m}$				Dimensiune particule $80 < d < 125 \mu\text{m}$			
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e
5,31	0	5,31	9,8	4,70	0	4,70	9,8
10,1	0,24	9,90	10,1	10,1	0,52	9,64	8,8
15,1	2,53	12,6	10,2	14,9	3,01	11,9	9,8
18,8	6,13	12,7	10,5	19,2	7,12	12,1	10,1
23,5	9,54	14,0	10,4	24,4	11,6	12,8	9,8
30,1	16,6	13,5	10,4	29,0	15,3	13,7	10,1
34,3	19,8	14,5	10,3	33,6	19,8	13,8	9,8
39,1	24,0	15,1	9,9	38,0	24,4	13,6	9,7
43,6	28,7	14,9	9,9	43,0	29,3	13,7	9,9
47,4	32,2	15,2	10,3	47,9	34,1	13,8	9,8

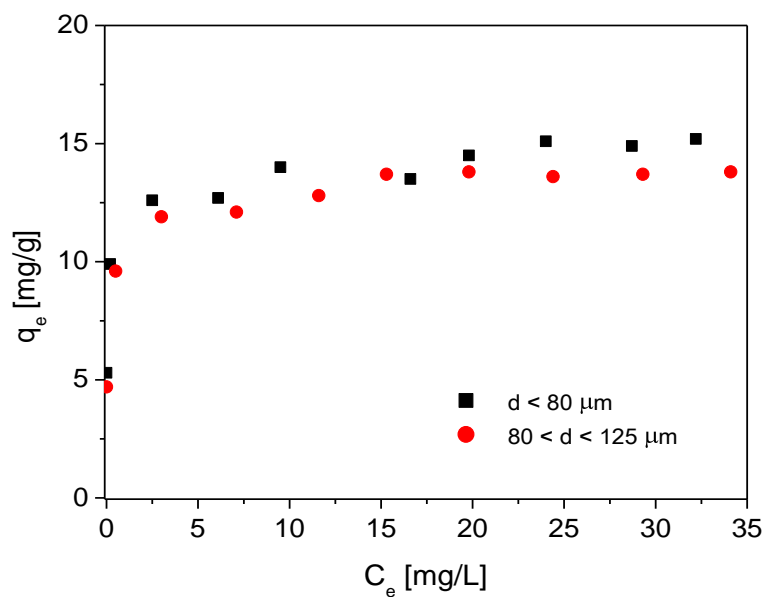


Figura 32. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT4, la cele două granulații

Tabelul 14. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT5, raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

Dimensiune particule $d < 80 \mu\text{m}$				Dimensiune particule $80 < d < 125 \mu\text{m}$			
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e
4,70	4,23	0,48	7,6	4,70	3,92	0,78	7,9
10,1	9,20	0,92	7,5	10,1	9,21	0,89	7,7
13,6	11,9	1,73	7,7	14,9	13,5	1,44	7,8
20,6	18,0	2,61	7,7	19,2	17,7	1,51	7,6
25,7	22,9	2,84	7,5	24,4	22,6	1,83	7,9
30,1	27,1	3,03	7,6	29,1	27,2	1,90	7,6
34,6	31,9	2,74	7,7	34,2	32,3	1,91	7,9
38,7	35,7	3,00	7,7	39,0	37,1	1,92	7,8
44,5	41,7	2,82	7,7	43,9	42,0	1,90	7,7
49,7	46,8	2,90	7,6	48,6	46,8	1,83	7,8

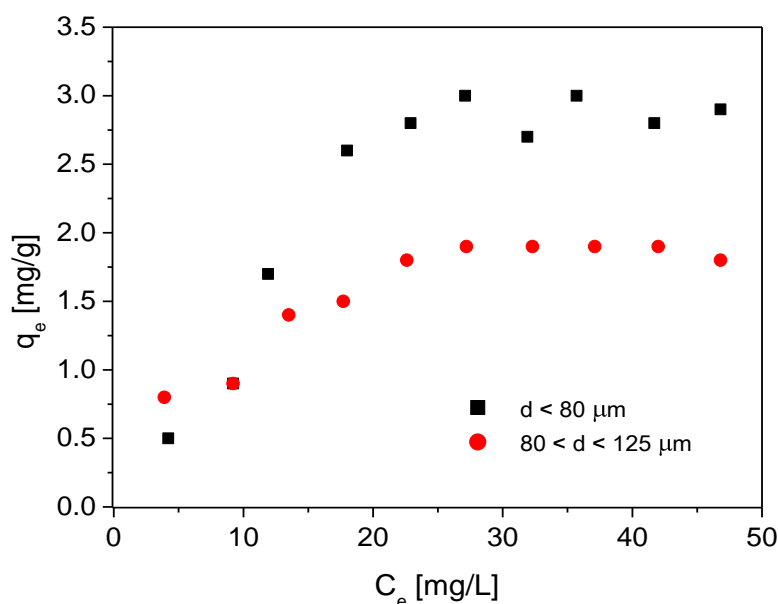


Figura 33. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT5, la cele două granulații

Din datele prezentate se poate observa că procesul de sorbție este favorizat de fracțiile granulometrice mai mici, pentru care s-au obținut valori mai mari ale capacităților de sorbție a cromatului. Diferențele mici între capacitățile de sorbție pentru același tip de material pot fi explicate prin faptul că fracțiile granulometrice luate în studiu sunt apropiate.

În ceea ce privește variația pH-ului în cursul procesului, se constată o creștere a acestuia cu 3 – 3,5 unități pentru produșii CHT1, CHT2, CHT3, CHT4 și cu numai o unitate pentru produsul CHT5, pentru care s-a obținut, de altfel, și cea mai mică valoare a capacității de sorbție.

B. Influența raportului solid : lichid**a. Mod de lucru**

Studiile privind influența raportului solid : lichid s-au efectuat la trei valori ale acestuia, pe fracțiunea granulometrică sub 80 μm .

Modul de lucru a fost similar cu cel utilizat la studiile privind influența dimensiunilor particulelor de adsorbant.

Capacitatea de sorbție la echilibru a fost calculată conform relației (9).

b. Rezultate experimentale

Datele experimentale și de calcul privind sorbția cromatului pe cele cinci materiale la cele trei rapoarte S : L sunt prezentate în tabelele 15 – 19. În figurile 34 – 38 se prezintă izotermele de sorbție ale anionului cromat.

Tabelul 15. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT1, granulație 0 – 80 μm , $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ $^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

S : L = 0,2 g/L			S : L = 0,5 g/L			S : L = 1 g/L		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
6,90	1,83	25,4	4,42	0	8,81	4,70	0	4,70
13,1	5,90	35,4	9,60	0	19,1	10,1	0	10,1
17,7	10,3	36,9	14,4	0,13	28,5	14,9	0	14,9
22,4	14,6	39,3	19,2	0,65	37,1	19,2	0	19,2
26,7	19,0	38,3	25,7	6,84	38,1	24,4	0,14	24,3
33,3	25,2	40,2	30,5	11,5	38,2	29,7	1,01	28,7
36,7	29,1	38,2	33,6	14,1	39,0	34,3	1,74	32,6
41,1	33,2	39,4	40,5	22,2	36,6	38,7	3,32	35,4
45,2	37,3	39,7	44,6	25,6	38,8	42,7	8,71	34,0
51,6	43,7	39,4	54,2	34,7	39,1	47,8	14,5	33,3

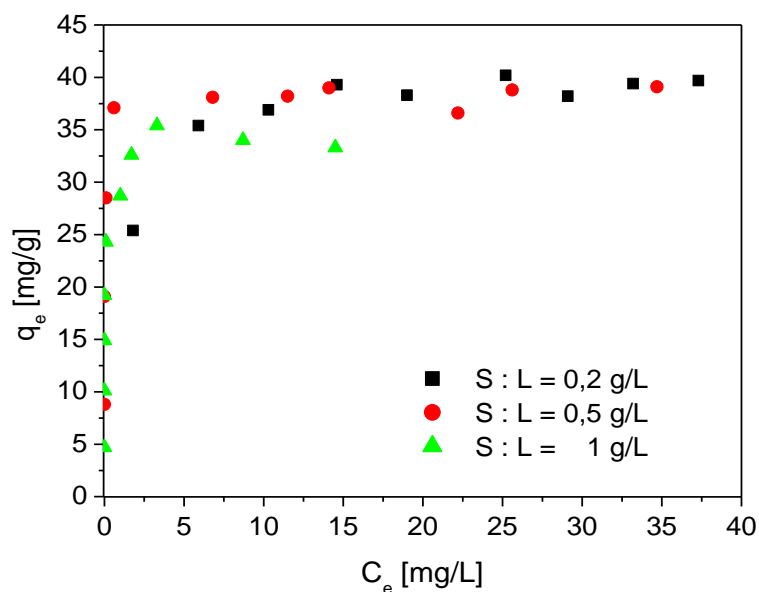


Figura 34. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT1, pentru concentrații diferite ale hidroxidului dublu stratificat

Tabelul 16. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT2, granulație 0 – 80 μm , $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ $^\circ\text{C}$, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

S : L = 0,2 g/L			S : L = 0,5 g/L			S : L = 1 g/L		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
5,22	3,34	9,81	5,50	0	11,1	4,70	0	4,70
8,71	5,73	15,0	9,15	2,12	14,1	10,1	0,11	10,0
14,8	11,7	15,6	16,7	8,73	16,1	14,9	0,90	14,0
20,3	16,9	17,1	21,4	13,2	16,6	20,3	5,52	14,8
24,3	20,8	17,3	26,6	18,3	16,6	26,8	11,4	15,4
30,6	26,9	18,5	31,1	22,6	17,0	31,3	15,2	16,1
35,1	31,4	18,5	36,9	27,9	17,9	35,1	18,6	16,5
39,9	36,3	18,1	42,8	34,2	17,3	39,2	22,3	16,9
43,1	39,4	18,5	46,4	37,8	17,1	42,7	25,3	17,4
47,9	44,3	18,1	51,3	42,7	17,3	47,8	30,3	17,5

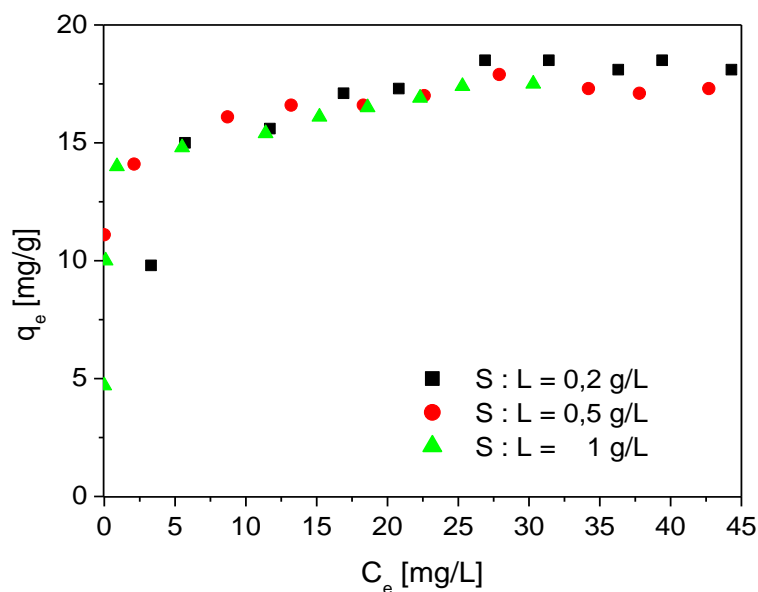


Figura 35. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT2, pentru concentrații diferite ale hidroxidului dublu stratificat

Tabelul 17. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT3, granulație 0 – 80 μm , $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ $^\circ\text{C}$, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

S : L = 0,2 g/L			S : L = 0,5 g/L			S : L = 1 g/L		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
4,70	3,82	4,35	4,70	2,43	4,61	5,22	0	5,22
11,0	8,31	13,5	11,0	5,34	11,4	10,1	0,32	9,81
14,9	12,1	14,0	16,2	9,50	13,3	14,4	1,44	13,0
20,1	17,0	15,7	21,0	14,0	14,0	18,4	4,30	14,1
25,2	21,7	17,4	25,4	17,7	15,3	25,2	10,0	15,2
30,4	27,0	16,9	32,9	24,6	16,5	29,6	14,4	15,2
35,6	32,3	16,8	36,2	28,1	16,3	32,7	17,0	15,7
40,1	36,7	17,4	40,8	32,6	16,4	36,5	20,8	15,7
44,5	41,0	17,5	44,6	36,6	16,1	41,2	25,0	16,2
50,8	47,4	17,0	50,8	42,8	16,0	46,5	30,4	16,1

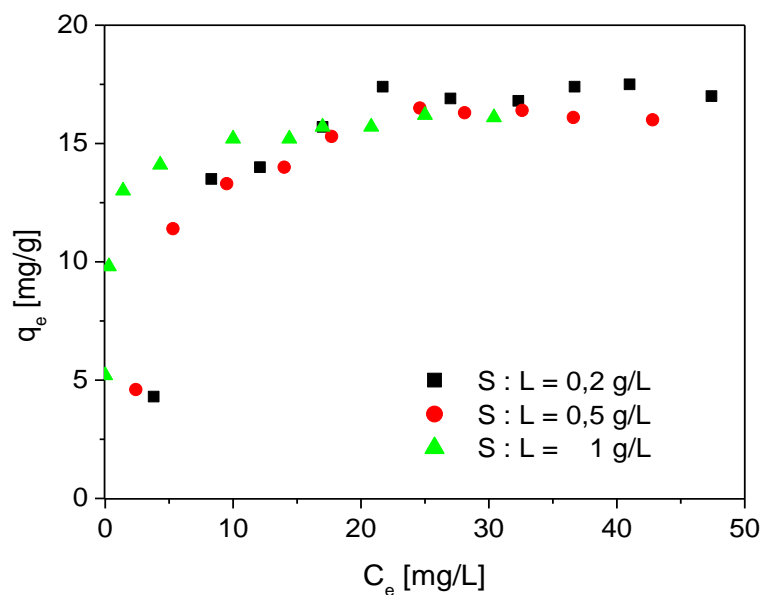


Figura 36. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT3, pentru concentrații diferite ale hidroxidului dublu stratificat

Tabelul 18. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT4, granulație 0 – 80 μm , $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ $^\circ\text{C}$, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

S : L = 0,2 g/L			S : L = 0,5 g/L			S : L = 1 g/L		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
5,80	3,85	10,0	4,91	1,73	6,50	5,31	0	5,31
11,0	8,50	12,3	11,3	6,44	9,90	10,1	0,24	9,90
15,2	12,5	13,7	16,3	10,5	11,4	15,1	2,53	12,6
19,8	16,8	15,1	21,0	14,3	13,4	18,8	6,13	12,7
25,4	22,3	15,9	26,8	19,8	14,0	23,5	9,54	14,0
30,9	27,8	15,7	32,8	25,3	14,9	30,1	16,6	13,5
35,8	32,5	16,4	37,9	30,1	15,6	34,3	19,8	14,5
39,0	35,9	15,3	43,3	36,0	14,7	39,1	24,0	15,1
44,9	41,7	16,0	45,8	38,3	14,9	43,6	28,7	14,9
49,4	46,3	15,7	51,1	43,4	15,3	47,4	32,2	15,2

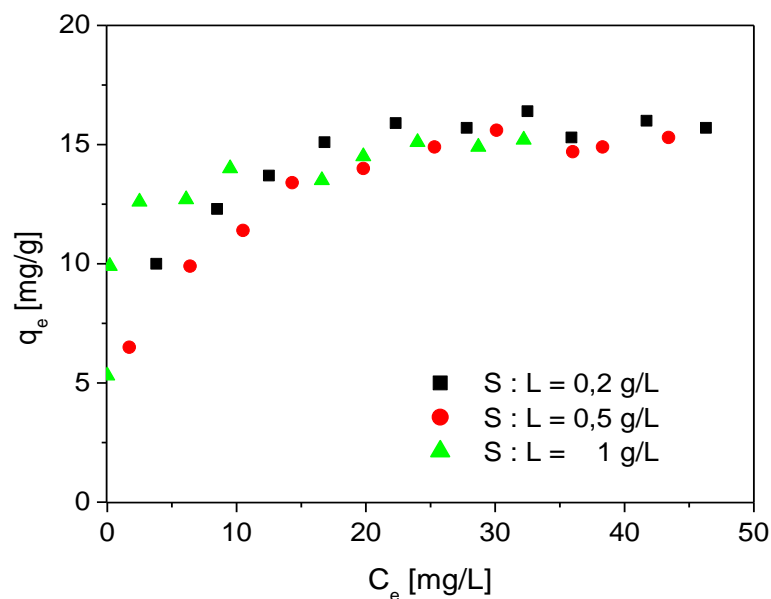


Figura 37. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT4, pentru concentrații diferite ale hidroxidului dublu stratificat

Tabelul 19. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT5, granulație 0 – 80 μm , $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ $^\circ\text{C}$, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, timp = 10 ore

S : L = 0,2 g/L			S : L = 0,5 g/L			S : L = 1 g/L		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
4,42	4,33	0,54	4,42	3,63	1,5	4,70	4,23	0,48
9,80	9,61	1,14	9,63	8,64	1,83	10,1	9,20	0,92
14,4	13,8	2,80	14,5	13,2	2,52	13,6	11,9	1,73
19,9	19,3	3,01	19,9	18,5	2,80	20,6	18,0	2,61
23,8	23,2	3,01	24,6	23,1	2,84	25,7	22,9	2,84
29,5	28,9	3,02	29,9	28,4	2,90	30,1	27,1	3,03
34,0	33,3	3,23	35,0	33,5	2,90	34,6	31,9	2,74
39,1	38,4	3,24	40,2	38,7	3,02	38,7	35,7	3,00
41,7	41,1	3,15	44,4	42,9	2,92	44,5	41,7	2,82
48,5	47,8	3,30	48,9	47,4	2,92	49,7	46,8	2,90

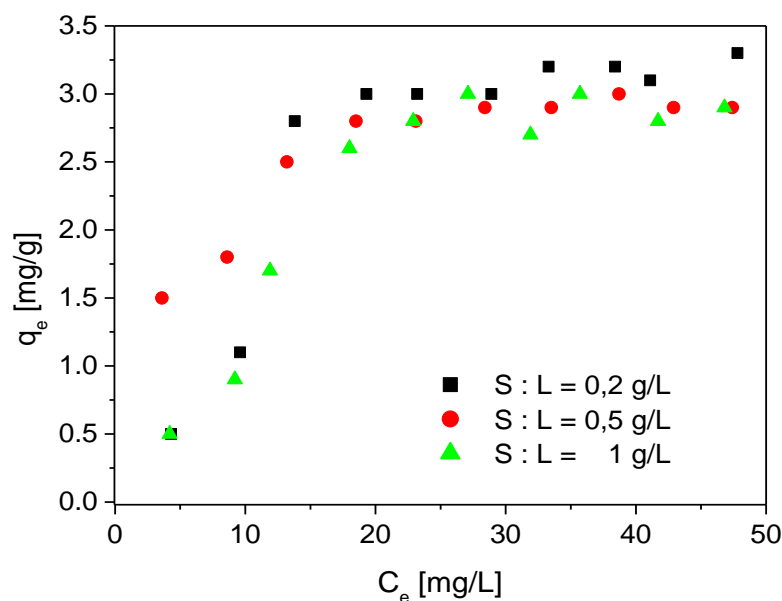


Figura 38. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT5, pentru concentrații diferite ale hidroxidului dublu stratificat

Din datele prezentate, rezultă că un raport S : L mai mic determină obținerea unei capacități de sorbție mai bune, pentru fiecare tip de material studiat. Pe de altă parte, concentrația de echilibru a cromului hexavalent scade cu creșterea raportului solid : lichid. Din punct de vedere practic, interesează obținerea unor concentrații de cromat cât mai mici; ca atare, se indică utilizarea unor rapoarte solid : lichid cât mai mari, limitate totuși din considerente tehnologice și economice.

C. Influența vitezei de rotație

a. Mod de lucru

Studiile privind influența vitezei de rotație s-au realizat la două viteze de rotație: 100 rot/min și 200 rot/min, utilizând fracțiunea granulometrică $d < 80 \mu\text{m}$.

Modul de lucru a fost similar cu cel utilizat la influența dimensiunii particulelor materialelor.

Capacitatea de sorbție la echilibru a fost calculată conform relației (9).

b. Rezultate experimentale

Datele experimentale și de calcul privind sorbția cromatului pe cele cinci materiale la cele două viteze de rotație sunt prezentate în tabelele 20 – 24. În figurile 39 – 43 se prezintă izotermele de sorbție ale anionului cromat.

Tabelul 20. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT1, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

$v_{\text{rot}} = 100$ rot/min			$v_{\text{rot}} = 200$ rot/min		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
4,43	0	4,43	4,70	0	4,70
9,60	0	9,60	10,1	0	10,1
14,4	0	14,4	14,9	0	14,9
19,2	0,12	19,1	19,2	0	19,2
22,9	0,30	22,6	24,4	0,14	24,3
29,5	1,04	28,6	29,7	1,01	28,7
35,7	1,85	33,8	34,3	1,74	32,6
37,9	4,43	33,5	38,7	3,32	35,4
43,4	9,04	34,4	42,7	8,71	34,0
48,9	15,1	33,8	47,8	14,5	33,3

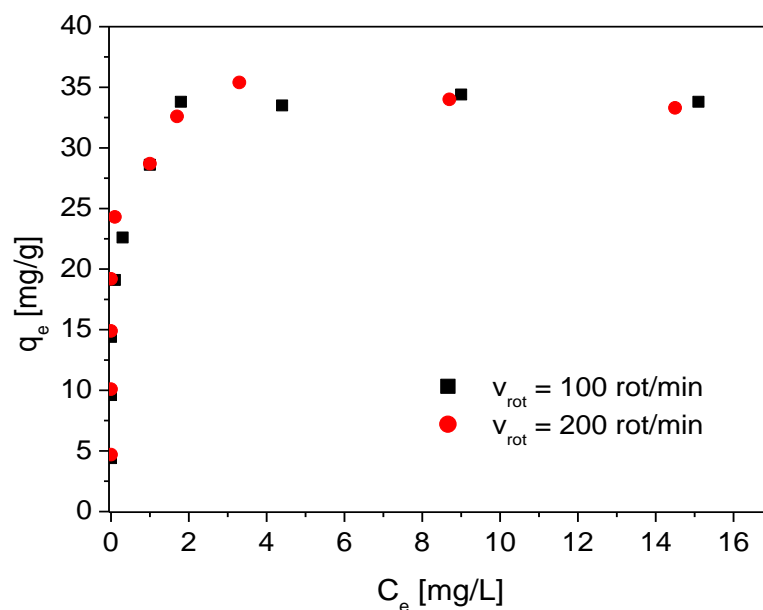


Figura 39. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT1, pentru viteze de rotație diferite

Tabelul 21. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT2, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

$v_{\text{rot}} = 100$ rot/min			$v_{\text{rot}} = 200$ rot/min		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
4,90	0,11	4,90	4,70	0	4,70
9,90	0,60	9,30	10,1	0,11	10,0
14,2	2,72	11,5	14,9	0,90	14,0
18,3	5,81	12,5	20,3	5,52	14,8
24,1	10,0	14,1	26,8	11,4	15,4
29,2	14,6	14,6	31,3	15,2	16,1
33,9	19,6	14,3	35,1	18,6	16,5
36,1	21,4	14,7	39,2	22,3	16,9
43,2	26,5	16,7	42,7	25,3	17,4
48,0	31,9	16,1	47,8	30,3	17,5

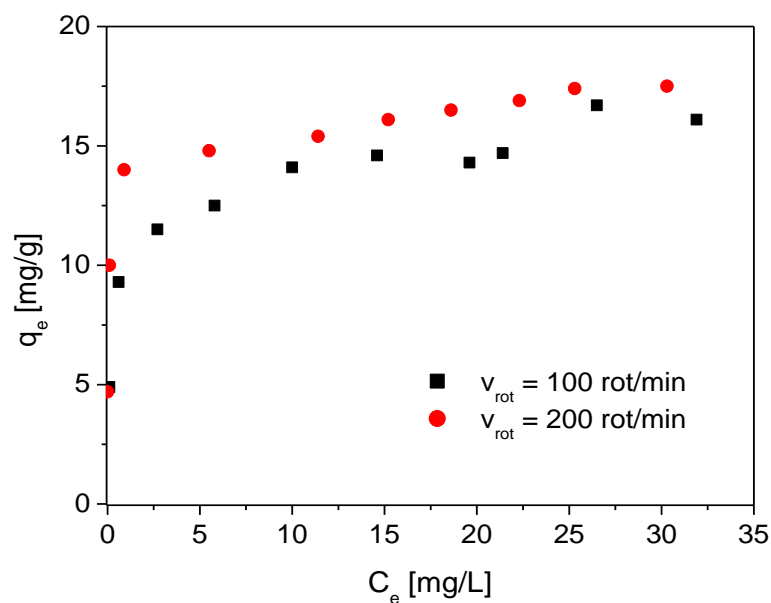


Figura 40. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT2, pentru viteze de rotație diferite

Tabelul 22. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT3, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

$v_{\text{rot}} = 100 \text{ rot/min}$			$v_{\text{rot}} = 200 \text{ rot/min}$		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
5,22	0,30	4,91	5,22	0	5,22
9,91	1,34	8,60	10,1	0,32	9,81
14,2	2,83	11,4	14,4	1,44	13,0
18,3	4,71	13,6	18,4	4,30	14,1
24,0	9,70	14,3	25,2	10,0	15,2
29,4	14,3	15,1	29,6	14,4	15,2
34,5	18,9	15,6	32,7	17,0	15,7
36,0	21,3	14,7	36,5	20,8	15,7
43,1	27,3	15,8	41,2	25,0	16,2
47,5	32,4	15,1	46,5	30,4	16,1

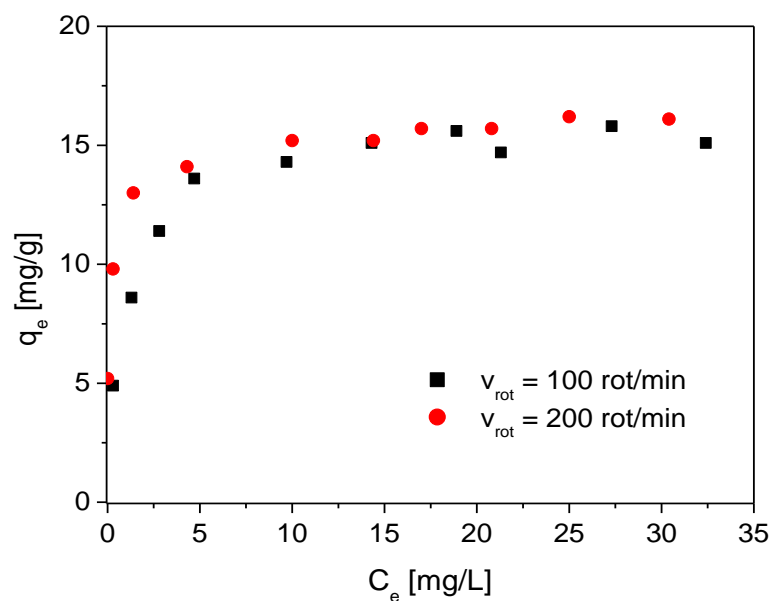


Figura 41. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT3, pentru viteze de rotație diferite

Tabelul 23. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT4, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

$v_{\text{rot}} = 100 \text{ rot/min}$			$v_{\text{rot}} = 200 \text{ rot/min}$		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
5,22	0,33	4,92	5,31	0	5,31
9,90	2,61	7,34	10,1	0,24	9,90
15,2	4,20	11,0	15,1	2,53	12,6
18,5	6,43	12,1	18,8	6,13	12,7
24,0	11,0	13,0	23,5	9,54	14,0
29,7	16,8	12,9	30,1	16,6	13,5
34,1	21,1	13,0	34,3	19,8	14,5
37,4	23,7	13,7	39,1	24,0	15,1
43,1	28,8	14,3	43,6	28,7	14,9
47,5	33,6	13,9	47,4	32,2	15,2

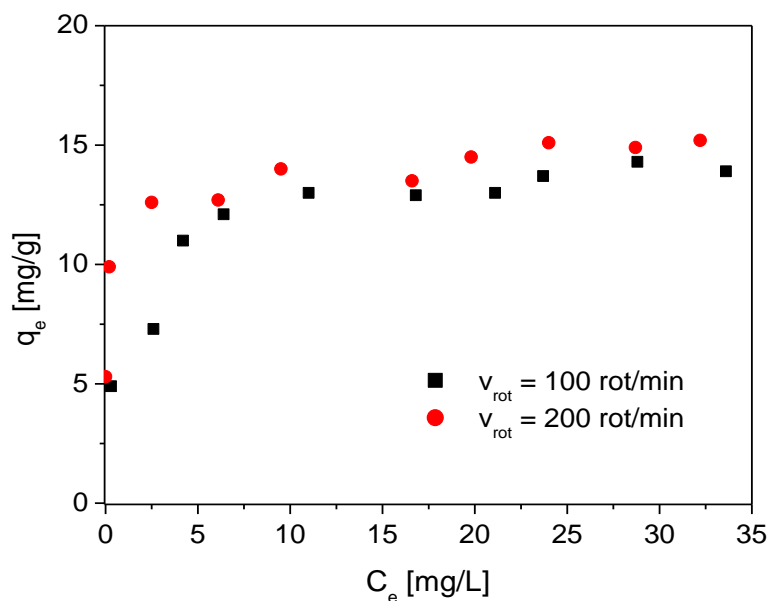


Figura 42. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT4, pentru viteze de rotație diferite

Tabelul 24. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT5, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

$v_{\text{rot}} = 100 \text{ rot/min}$			$v_{\text{rot}} = 200 \text{ rot/min}$		
C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]
5,22	4,43	0,79	4,70	4,23	0,48
9,90	9,12	0,78	10,1	9,20	0,92
14,6	13,1	1,53	13,6	11,9	1,73
19,7	17,5	2,20	20,6	18,0	2,61
25,3	22,8	2,61	25,7	22,9	2,84
29,8	27,5	2,44	30,1	27,1	3,03
35,6	32,8	2,73	34,6	31,9	2,74
41,0	38,2	2,82	38,7	35,7	3,00
44,1	41,5	2,60	44,5	41,7	2,82
50,5	47,5	3,04	49,7	46,8	2,90

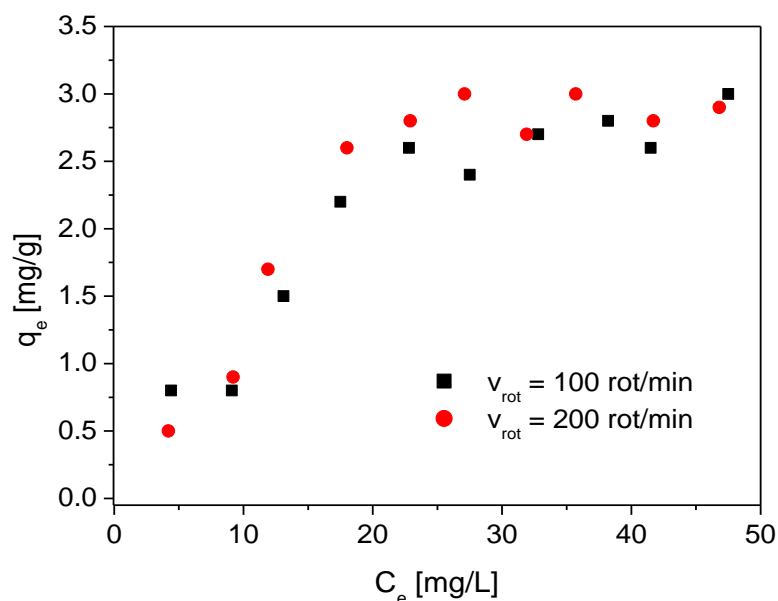


Figura 43. Izotermele de sorbție a cromatului pe materialul CHT5, pentru viteze de rotație diferite

Se observă că echilibrul procesului de sorbție este influențat de viteza de rotație a agitatorului, capacitățile de sorbție la echilibru fiind cu atât mai mari iar concentrațiile de echilibru cu atât mai mici cu cât viteza de rotație este mai mare. O viteză de rotație mai mică (50 rot/min) a dus la scăderea accentuată a capacității de sorbție la echilibru, iar viteza maximă de rotație a agitatorului (300 rot/min) nu a putut fi menținută, agitatorul nefiind stabil la această viteză.

Studiile privind influența diferiților factori asupra procesului de sorbție a ionului cromat pe hidroxizi dublu stratificați calcinați au indicat că procesul de sorbție, respectiv capacitatea de sorbție este favorizată la fracțiuni granulometrice mici, raport

S : L mare și viteză de rotație mare. Ca atare, studiile privind echilibrul și cinetica procesului de sorbție a cromatului pe hidroxizii dublu stratificați de tipul Mg-Zn-Al, au fost realizate pe materiale cu dimensiuni ale particulelor < 80 μm, la raportul solid : lichid = 1 g : 1 L și o viteză de rotație a agitatorului de 200 rot/min.

2. STUDII PRIVIND ECHILIBRUL PROCESULUI

Studiile privind echilibrul procesului de sorbție a cromatului au fost realizate pe toți hidroxizii dublu stratificați obținuți prin sinteză și calcinați.

a. Mod de lucru

Soluțiile sintetice conținând concentrații de crom hexavalent cuprinse între 5 – 50 mg/L au fost obținute prin diluarea unei soluții stoc cu concentrația de de 5 g Cr(VI)/L. pH-ul inițial al soluțiilor sintetice a fost stabilit la valoarea pH = 7 ± 0,2 prin adaos de soluție 0,1 N NaOH. Volume de 50 mL soluție cu conținut de crom hexavalent au fost puse în contact cu o cantitate bine definită de material cu granulația < 80μm, astfel încât raportul solid : lichid să prezinte valoarea 1 g/L. Probele au fost menținute sub agitare cu viteza de 200 rot/min, într-un agitator orbital tip GFL 3017, la temperatură ambiantă (20 ± 2 °C), timp de 10 ore, pentru atingerea echilibrului. Materialul solid a fost apoi separat prin filtrare, iar soluția rezultată a fost analizată pentru determinarea Cr(VI).

pH-ul soluțiilor inițiale și al soluțiilor la echilibru a fost monitorizat cu ajutorul unui pH-metru MultiLine P4 WTW. Concentrația cromului hexavalent a fost analizată la 540 nm, conform metodei spectrofotometrice cu 1,5-difenilcarbaidă, utilizând un spectrofotometru UV-vis tip Jasco V 530 [227].

Capacitatea de sorbție la echilibru a fost calculată conform relației (9).

Randamentul de îndepărtare a cromului hexavalent s-a calculat conform relației:

$$\eta = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (10)$$

unde: C_i – concentrația cromului hexavalent în soluția inițială, mg/L;

C_e – concentrația cromului hexavalent la echilibru, mg/L.

b. Rezultate experimentale

Datele experimentale și de calcul privind echilibrul de sorbție a cromatului pe cele cinci materiale sunt prezentate în tabelele 25 – 29 și figurile 44 – 48.

Tabelul 25. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT1, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
4,70	0	4,70	9,9	100,0
10,1	0	10,1	10,3	100,0
14,9	0	14,9	10,4	100,0
19,2	0	19,2	10,4	100,0
24,4	0,14	24,3	10,2	99,6
29,7	1,01	28,7	10,5	96,6
34,3	1,74	32,6	10,3	95,0
38,7	3,32	35,4	10,5	91,5
42,7	8,71	34,0	10,4	79,6
47,8	14,5	33,3	10,2	69,7

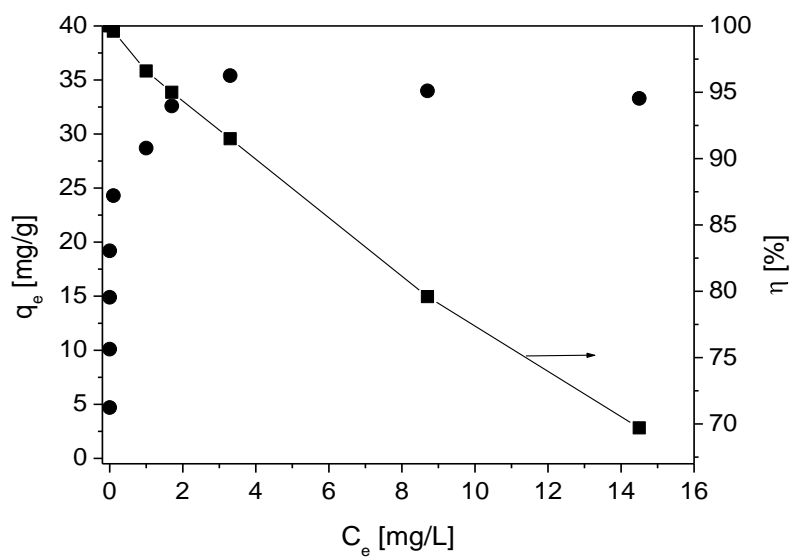


Figura 44. Variația capacității de sorbție a materialului CHT1 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Tabelul 26. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT2, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
4,70	0	4,70	9,8	100,0
10,1	0,11	10,0	10,0	99,0
14,9	0,90	14,0	10,2	94,0
20,3	5,52	14,8	10,3	72,9
26,8	11,4	15,4	9,9	57,5
31,3	15,2	16,1	10,5	51,4
35,1	18,6	16,5	10,5	47,0
39,2	22,3	16,9	10,3	43,1
42,7	25,3	17,4	10,1	40,7
47,8	30,3	17,5	10,6	36,6

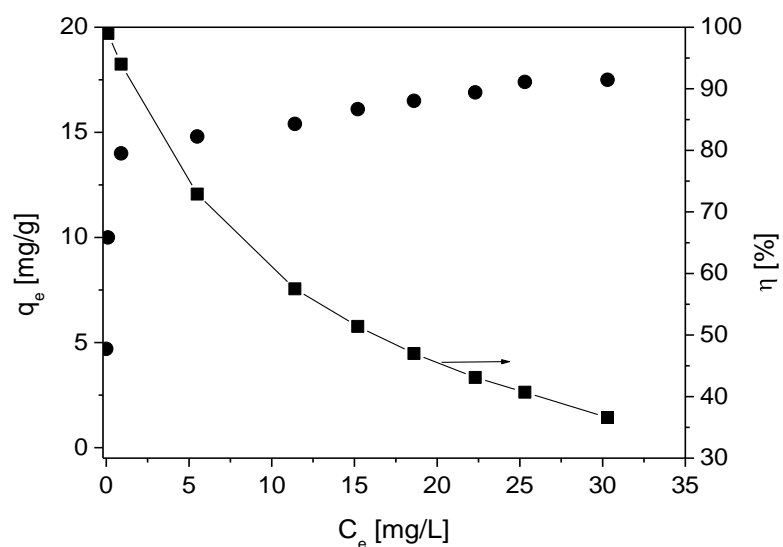


Figura 45. Variația capacității de sorbție a materialului CHT2 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Tabelul 27. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT3, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
5,22	0	5,22	10,2	100,0
10,1	0,32	9,81	10,2	97,0
14,4	1,44	13,0	10,4	90,3
18,4	4,30	14,1	10,4	76,6
25,2	10,0	15,2	10,0	60,3
29,6	14,4	15,2	10,2	51,4
32,7	17,0	15,7	10,3	48,0
36,5	20,8	15,7	10,3	43,0
41,2	25,0	16,2	10,4	39,3
46,5	30,4	16,1	9,6	34,6

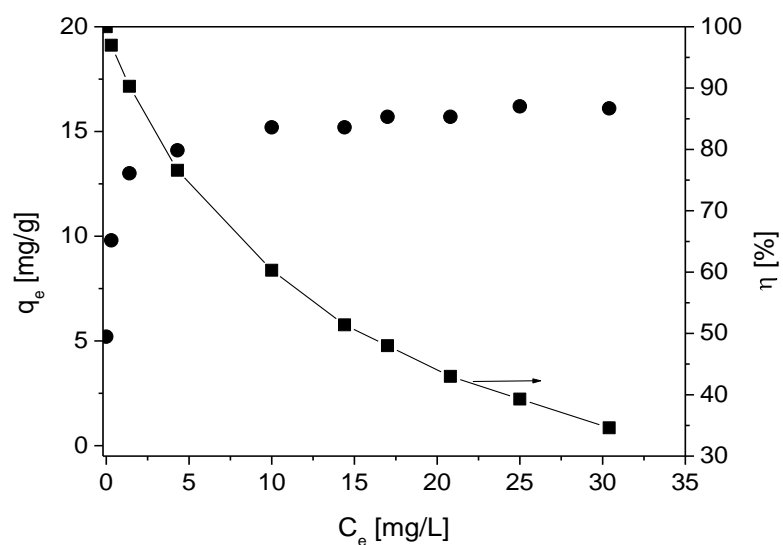


Figura 46. Variația capacității de sorbție a materialului CHT3 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Tabelul 28. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT4, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
5,31	0	5,31	9,8	100,0
10,1	0,24	9,90	10,1	98,0
15,1	2,53	12,6	10,2	83,4
18,8	6,13	12,7	10,5	67,6
23,5	9,54	14,0	10,4	59,6
30,1	16,6	13,5	10,4	44,9
34,3	19,8	14,5	10,3	42,3
39,1	24,0	15,1	9,9	38,6
43,6	28,7	14,9	9,9	34,2
47,4	32,2	15,2	10,3	32,1

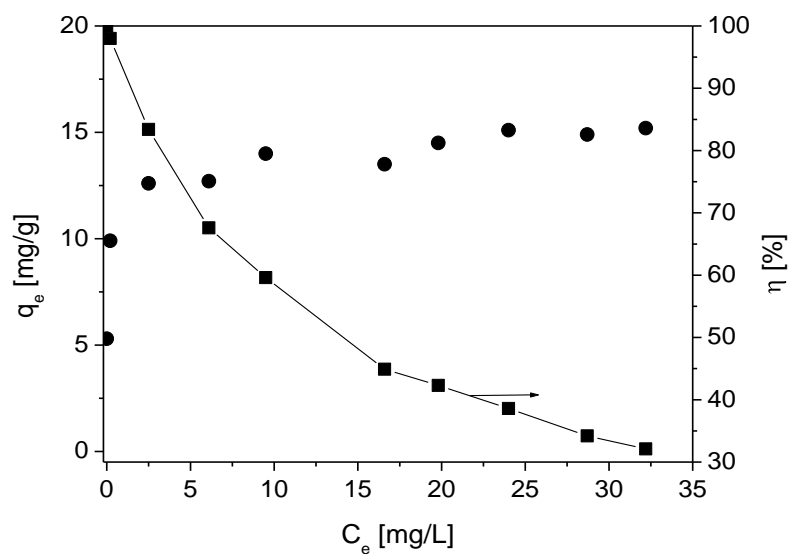


Figura 47. Variația capacității de sorbție a materialului CHT4 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Tabelul 29. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul CHT5, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
4,70	4,23	0,48	7,6	10,6
10,1	9,20	0,92	7,5	8,90
13,6	11,9	1,73	7,7	12,5
20,6	18,0	2,61	7,7	12,6
25,7	22,9	2,84	7,5	10,9
30,1	27,1	3,03	7,6	10,0
34,6	31,9	2,74	7,7	7,84
38,7	35,7	3,00	7,7	7,83
44,5	41,7	2,82	7,7	6,31
49,7	46,8	2,90	7,6	5,82

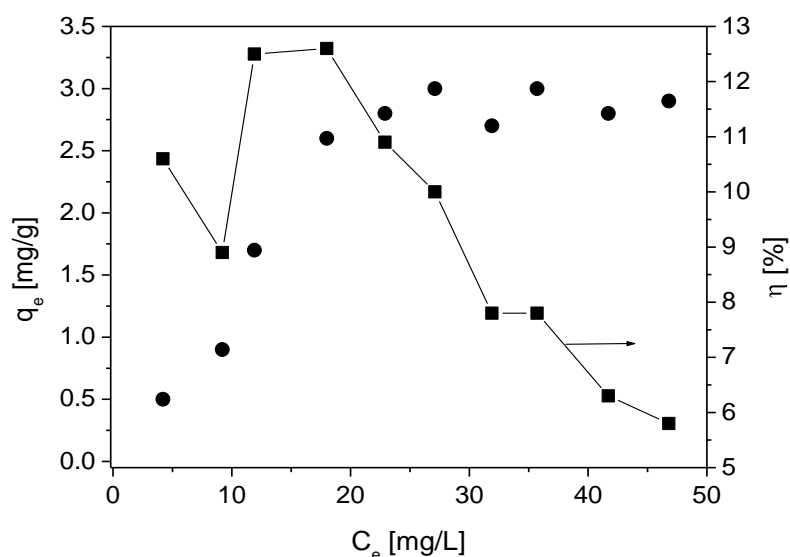


Figura 47. Variația capacității de sorbție a materialului CHT5 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Din datele prezentate rezultă că cele mai ridicate valori ale capacităților de sorbție la echilibru (4,7 – 33 mg/g, funcție de concentrația inițială a soluției) și ale randamentului de îndepărtare a cromatului (100 – 69,7 %) au corespuns materialului CHT1. Substituția cationului Mg^{2+} cu Zn^{2+} a determinat scăderea accentuată a capacității de sorbție la echilibru și, de asemenea, a randamentului de îndepărtare a cromatului din ape, la concentrații inițiale ale cromatului mari.

Valorile capacităților de sorbție la echilibru și ale randamentelor de îndepărtare a cromatului au fost relativ apropiate în cazul materialelor CHT2 – CHT4. În cazul materialului CHT5, care conține numai cationul Zn^{2+} ca și cation divalent, procesul de sorbție a cromatului a fost nesatisfăcător, obținându-se valori foarte mici atât pentru

capacitățile de sorbție la echilibru, cât și pentru randamentele de îndepărtare a cromatului.

Randamentele de reținere a cromului hexavalent au fost maxime la concentrații inițiale scăzute; odată cu creșterea concentrațiilor inițiale ale Cr(VI) randamentele procesului de eliminare a cromatului au scăzut. Totuși, materialul CHT1 îndepărtează 70 %, iar materialele CHT2, CHT3 și CHT4 îndepărtează cca 30 % din cromul prezent în soluția cu concentrația inițială maximă luată în studiu (50 mg/L).

În ceea ce privește pH-ul de echilibru, acesta a înregistrat o creștere cu cca 3 unități la sorbția cromatului pe materialele CHT1 – CHT4. Pentru materialul CHT5, creșterea pH-ului la echilibru a fost mică (0,5 – 0,7 unități).

c. Modelarea echilibrului sorbției [228]

Modelarea echilibrului sorbției s-a realizat prin regresie nelineară, utilizând patru ecuații de echilibru, în două cazuri: (i) cu estimarea de către program a tuturor constantelor care intervin în ecuații și (ii) cu atribuirea valorii capacității maxime de sorbție (q_{\max}) conform valorii obținute experimental și estimarea de către program a celorlalte constante. Cele patru ecuații și cele două cazuri de modelare au fost comparate atât prin coeficientul de corelare (R^2), generat de programul utilizat la regresie, cât și de eroarea medie relativă (E) și deviația standard normalizată (Δq). Coeficienții E și Δq au fost calculați din datele experimentale și datele obținute la modelare. A fost luată ca ecuație care modelează datele experimentale ecuația cu valoarea cea mai mare a coeficientului R^2 (cea mai apropiată de unitate) și cu valorile cele mai mici ale coeficienților E și Δq . Cele patru ecuații de echilibru utilizate pentru modelare au fost:

▪ **Izoterma lui Langmuir.** Teoria lui Langmuir pleacă de la ipoteza unui echilibru între adsorbția în strat monomolecular, proporțională cu fracțiunea liberă a suprafeței adsorbantului și desorbția, proporțională cu fracțiunea ocupată. Ecuația care caracterizează modelul Langmuir este:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

în care: q_e - cantitatea de anion cromat reținută la echilibru, mg/g;
 q_{\max} - cantitatea maximă adsorbită, mg/g;
 C_e - concentrația de echilibru, mg/L;
 K_L - constanta Langmuir, L/mg.

Pornind de la constanta Langmuir K_L , s-a calculat factorul de separare sau parametrul de echilibru, R_L , conform relației [229]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (12)$$

unde: C_i – concentrația inițială a Cr(VI), mg/L.

Valorile acestui parametru adimensional dau informații privind comportarea materialului adsorbant în procesul de sorbție. Astfel, pentru:

- $R_L > 1$ - echilibrul nu este favorabil;
- $R_L = 1$ - echilibrul este liniar;
- $0 < R_L < 1$ - echilibrul este favorabil;
- $R_L = 0$ - echilibrul este ireversibil.

▪ **Izoterma lui Freundlich.** Teoria lui Freundlich pornește de la ipoteza unei adsorbții pe suprafețe eterogene, iar ecuația empirică stabilită este valabilă pe un domeniu relativ restrâns de concentrații. Modelul Freundlich are la bază ecuația:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (13)$$

în care: K_F - constanta Freundlich, L/mg;
 $1/n$ - constantă ce oferă date privind intensitatea adsorbției.

În cazul în care $n > 1$ ($1/n < 1$), adsorbantul are afinitate bună pentru adsorbit [230].

▪ **Izoterma Langmuir-Freundlich** este, în esență, o izotermă Freundlich care prezintă proprietatea atingerii asimptotice a echilibrului, la concentrații ridicate. Ecuația modelului Langmuir-Freundlich este [231]:

$$q_e = q_{max} \frac{(K_{LF} \cdot C_e)^n}{1 + (K_{LF} \cdot C_e)^n} \quad (14)$$

unde: K_{LF} - constanta Langmuir-Freundlich, L/mg;
 n - factor de neomogenitate ($n \leq 1$).

În cazul existenței unor suprafețe adsorbante independente, care nu interacționează între ele, valoarea lui $n = 1$ și ecuația se reduce la izoterma lui Langmuir.

▪ **Izoterma Redlich-Peterson** este o ecuație empirică, care poate fi utilizată pentru reprezentarea echilibrului sorbției pe un domeniu larg de concentrații. Modelul are la bază ecuația [231]:

$$q_e = q_{max} \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + (K_{RP} \cdot C_e)^n} \quad (15)$$

unde: K_{RP} - constanta Redlich-Peterson, L/mg.

Această ecuație se reduce la modelul Freundlich în cazul în care concentrația poluantului (adsorbatului) este ridicată, la o izotermă liniară atunci când concentrația poluantului este scăzută și la modelul Langmuir, când valoarea lui $n = 1$.

Deviația standard normalizată s-a calculat conform relației [203,232]:

$$\Delta q = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p \left(\frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right)_i^2} \quad (16)$$

unde: Δq - deviația standard normalizată, %;
 q_{exp} - capacitatea de sorbție obținută experimental, mg/g;
 q_{calc} - capacitatea de sorbție calculată conform ecuației modelului, mg/g;
 p - numărul de date experimentale.

Eroarea medie relativă, care minimizează distribuția erorilor fracționale pe întregul domeniu de concentrații, a fost calculată conform formulei [231,233]:

$$E = \frac{100}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p \left(\frac{q_{calc} - q_{exp}}{q_{exp}} \right)_i^2 \quad (17)$$

unde: E - eroarea medie relativă, %.

Rezultatele modelării datelor experimentale sunt prezentate în tabelele 30 și 31. În figurile 48 – 67 se prezintă, pentru fiecare material, curbele de echilibru utilizând cele patru modele și cele două ipoteze.

Tabelul 30. Parametrii izotermelor obținuți prin modelarea prin regresie neliniară a sorbției Cr(VI) utilizând hidroxizii dublu stratificați calcinați, în cazul estimării tuturor constantelor care intervin în model

Model	estimare q_{max} , K și n					
	q_{max}	K	n	R^2	Δq	E
CHT1						
Langmuir	33,6	18,5	-	0,5408	66,9	40,3
Freundlich	-	29,7	14,8	0,7434	66,8	40,2
Langmuir-Freundlich	35,7	28,2	0,55	0,8622	66,8	40,1
Redlich-Peterson	29,4	29,8	0,97	0,5424	66,8	40,2
CHT2						
Langmuir	16,3	17,3	-	0,9086	33,9	10,3
Freundlich	-	12,9	11,8	0,9585	33,6	10,2
Langmuir-Freundlich	31,6	0,10	0,15	0,9603	33,5	10,1
Redlich-Peterson	9,85	106	0,93	0,9288	33,5	10,1
CHT3						
Langmuir	15,7	5,01	-	0,8931	33,5	10,1
Freundlich	-	11,9	10,6	0,9497	33,5	10,1
Langmuir-Freundlich	17,5	5,90	0,46	0,9899	33,4	10,0
Redlich-Peterson	11,7	12,9	0,94	0,9007	33,4	10,0
CHT4						
Langmuir	14,2	13,5	-	0,8551	33,9	10,3
Freundlich	-	11,5	12,7	0,9140	33,7	10,6
Langmuir-Freundlich	16,9	0,06	0,09	0,9427	33,6	10,2
Redlich-Peterson	5,18	245	0,92	0,8766	33,7	10,5
CHT5						
Langmuir	4,33	0,05	-	0,9160	26,6	7,85
Freundlich	-	0,05	2,05	0,7813	93,6	78,9
Langmuir-Freundlich	2,89	0,09	3,92	0,9586	29,4	7,42
Redlich-Peterson	5,76	0,02	1,62	0,9102	29,6	7,46

Tabelul 31. Parametrii izotermelor obținuți prin modelarea prin regresie neliniară a sorbției Cr(VI) utilizând hidroxizii dublu stratificați calcinați, în cazul păstrării capacității maxime de sorbție la valoarea experimentală și estimării celorlalte constante care intervin în model

Model	estimare K și n				
	K	n	R ²	Δq	E
CHT1					q_{max} = 35,4 mg/g
Langmuir	14,1	-	0,5332	67,1	40,5
Langmuir-Freundlich	27,5	0,58	0,8617	66,8	40,2
Redlich-Peterson	15,6	1,00	0,5392	67,0	40,4
CHT2					q_{max} = 17,5 mg/g
Langmuir	13,5	-	0,8765	34,6	11,7
Langmuir-Freundlich	22,0	0,45	0,9265	34,0	10,8
Redlich-Peterson	14,7	0,99	0,9001	36,1	23,4
CHT3					q_{max} = 16,2 mg/g
Langmuir	4,27	-	0,8878	33,7	10,2
Langmuir-Freundlich	6,13	0,68	0,9754	33,4	10,0
Redlich-Peterson	4,52	1,01	0,8912	33,6	10,2
CHT4					q_{max} = 15,2 mg/g
Langmuir	9,89	-	0,8223	34,6	17,9
Langmuir-Freundlich	22,5	0,44	0,8610	33,6	10,8
Redlich-Peterson	11,0	1,01	0,8475	34,1	24,0
CHT5					q_{max} = 2,90 mg/g
Langmuir	0,16	-	0,8048	56,1	28,3
Langmuir-Freundlich	0,09	3,74	0,9584	28,7	7,80
Redlich-Peterson	0,11	1,18	0,8997	47,6	20,4

Din datele prezentate în tabelele 30 și 31, se observă că valorile coeficienților R² sunt mai mari și ale coeficienților E și Δq sunt mai mici în cazul în care se estimează toți parametrii izotermelor; deci, utilizând un număr mai mare de parametri care se estimează prin regresie, eroarea de calcul scade.

La estimarea tuturor parametrilor izotermelor (tabelul 30), cele mai mari valori ale coeficientului R² și cele mai mici valori ale coeficienților E și Δq au fost obținute la modelarea rezultatelor experimentale după izoterma Langmuir-Freundlich, pentru sorbția cromului hexavalent pe cele cinci tipuri de hidroxizi dublu stratificați studiați. Se poate afirma, prin urmare, că izoterma Langmuir-Freundlich modelează echilibrul procesului de sorbție a anionului cromat pe cele cinci materiale pe întreg domeniul de concentrații studiat.

Utilizând modelul Redlich-Peterson, s-au obținut valori apropiate de unitate ale factorului de neomogenitate n, acest lucru făcând ca izoterma Redlich-Peterson să se reducă la cea a lui Langmuir. De asemenea, valorile coeficientului n din modelul Freundlich arată o bună afinitate a hidroxizilor dublu stratificați pentru cromat.

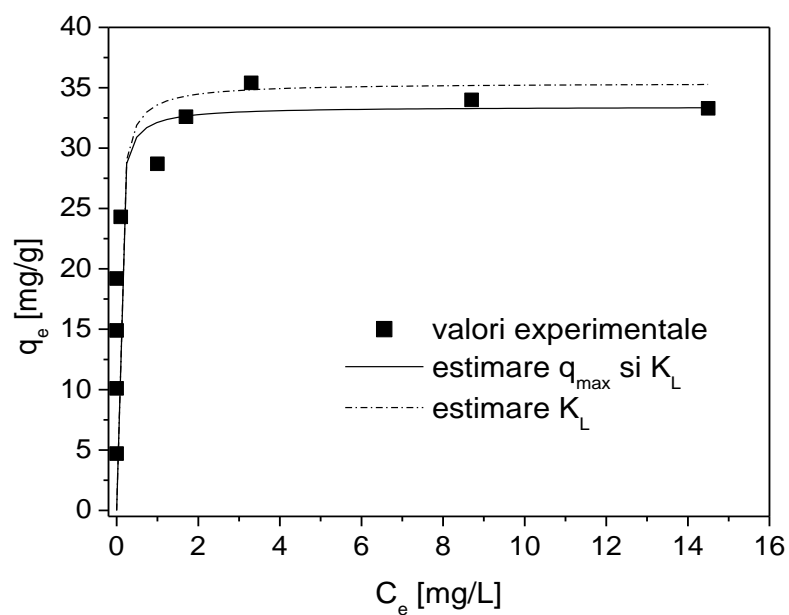


Figura 48. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT1 utilizând ecuația Langmuir

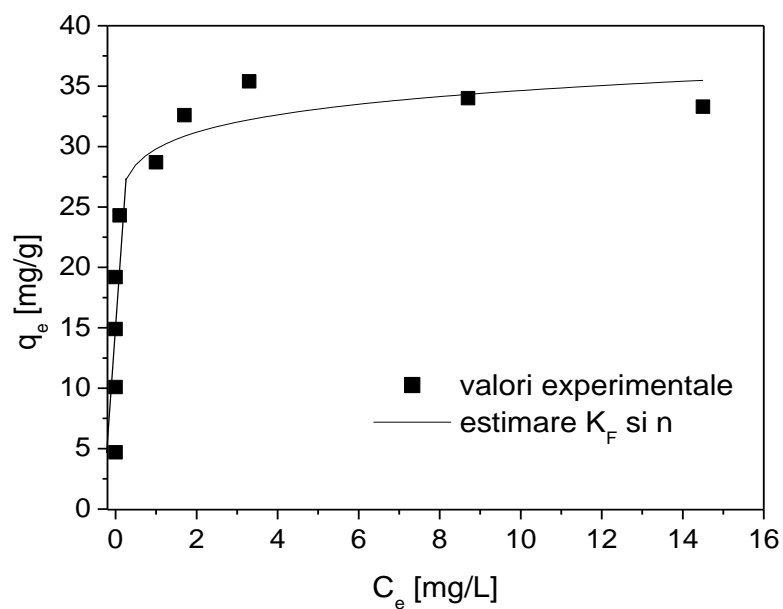


Figura 49. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT1 utilizând ecuația Freundlich

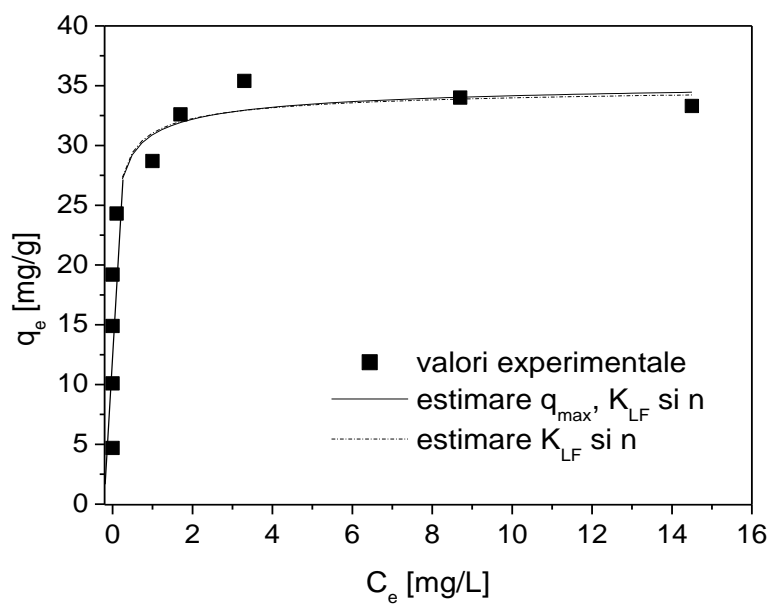


Figura 50. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT1 utilizând ecuația Langmuir-Freundlich

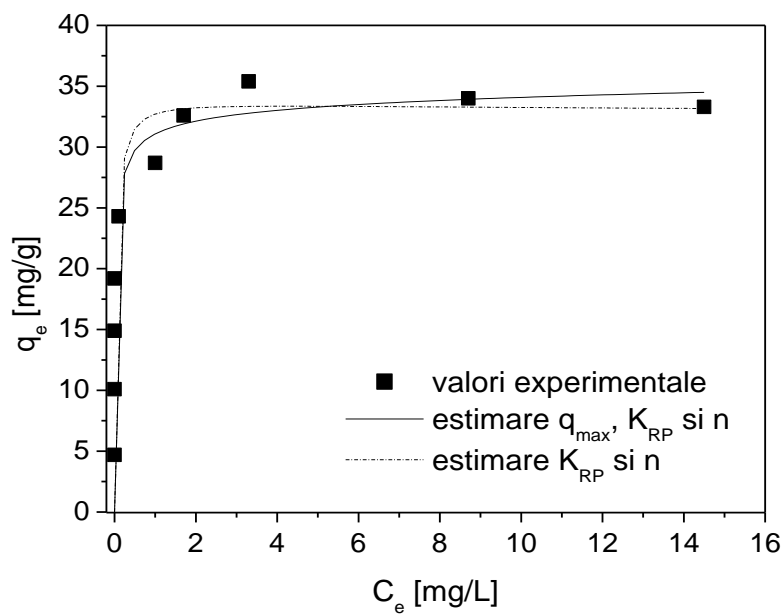


Figura 51. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT1 utilizând ecuația Redlich-Peterson

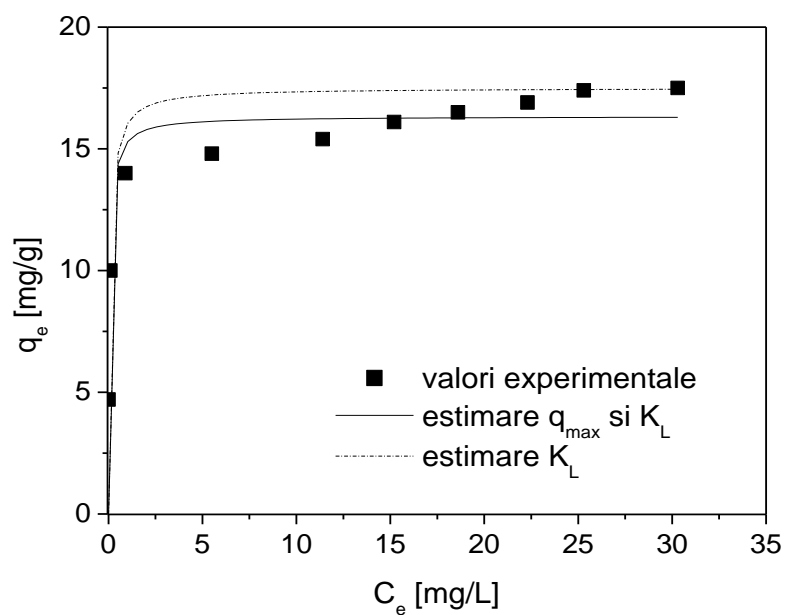


Figura 52. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT2 utilizând ecuația Langmuir

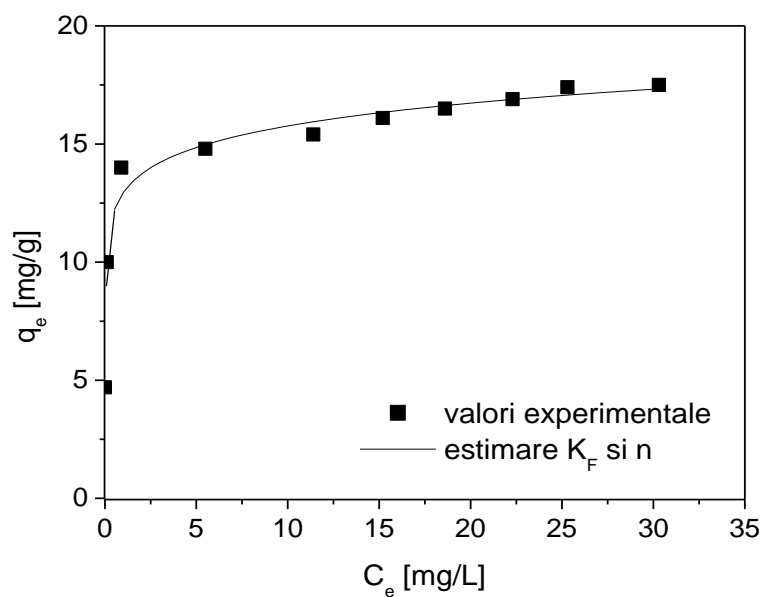


Figura 53. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT2 utilizând ecuația Freundlich

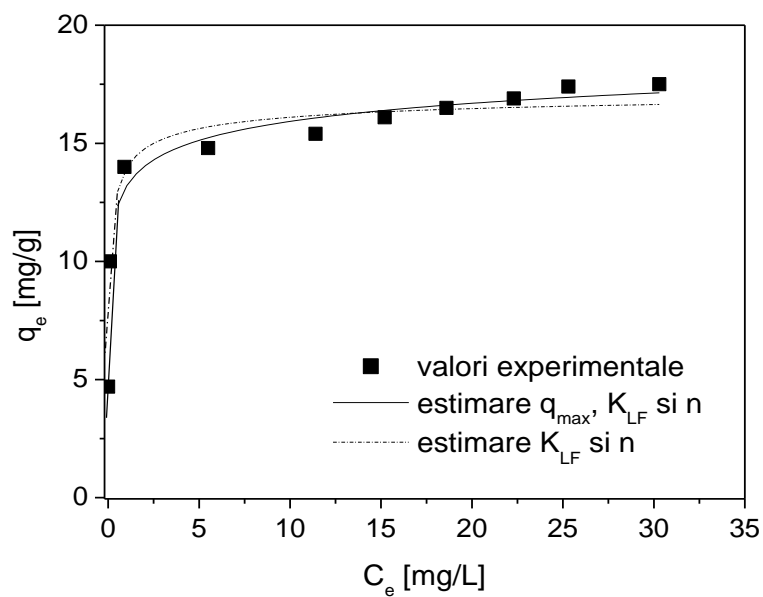


Figura 54. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT2 utilizând ecuația Langmuir-Freundlich

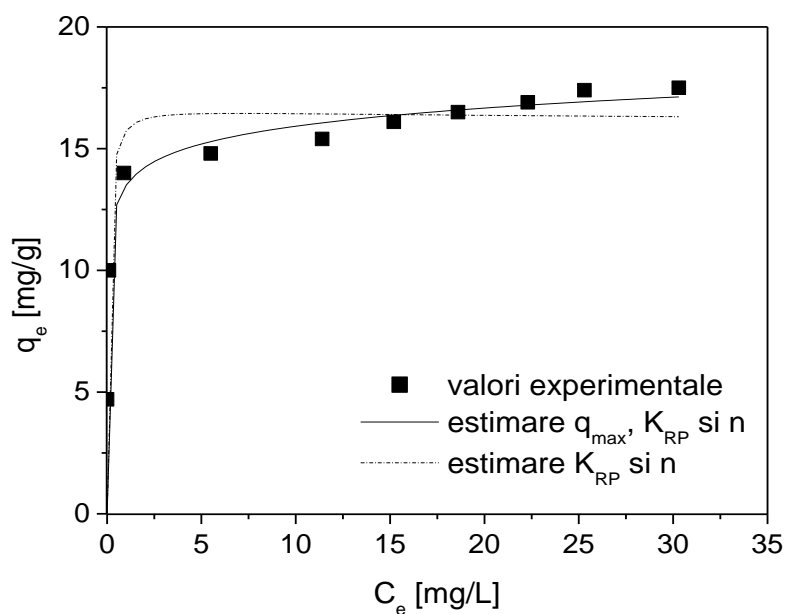


Figura 55. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT2 utilizând ecuația Redlich-Peterson

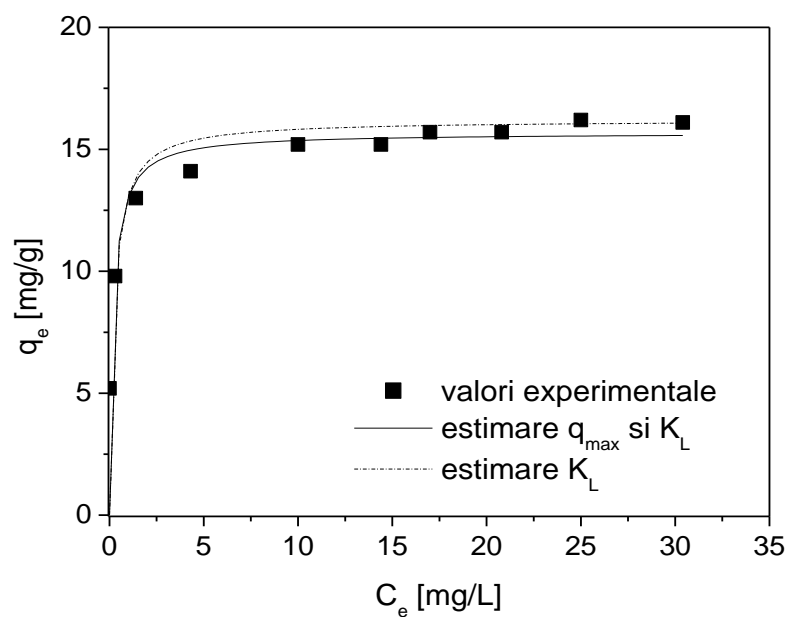


Figura 56. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT3 utilizând ecuația Langmuir

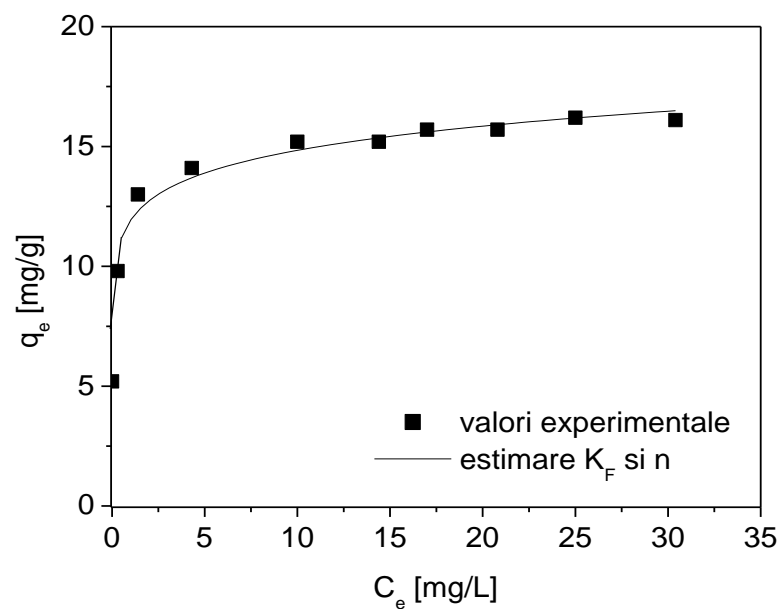


Figura 57. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT3 utilizând ecuația Freundlich

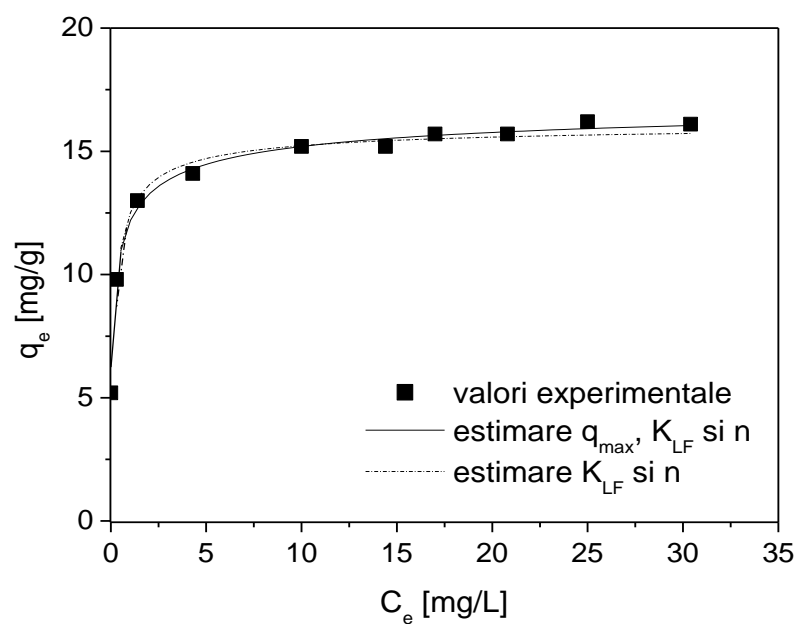


Figura 58. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT3 utilizând ecuația Langmuir-Freundlich

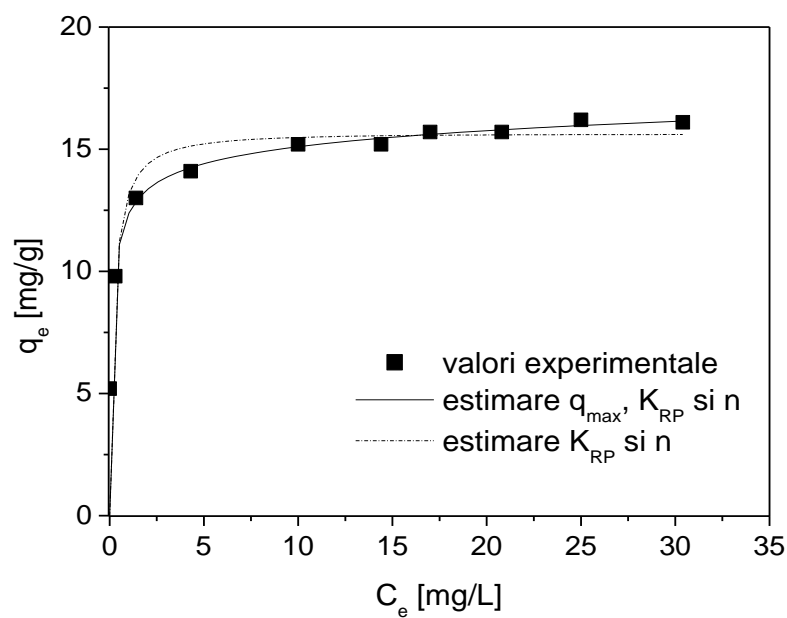


Figura 59. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT3 utilizând ecuația Redlich-Peterson

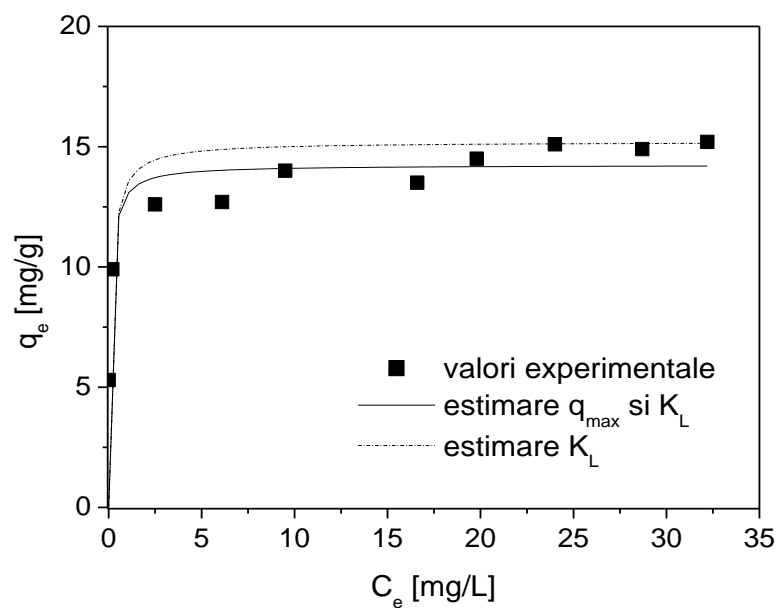


Figura 60. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT4 utilizând ecuația Langmuir

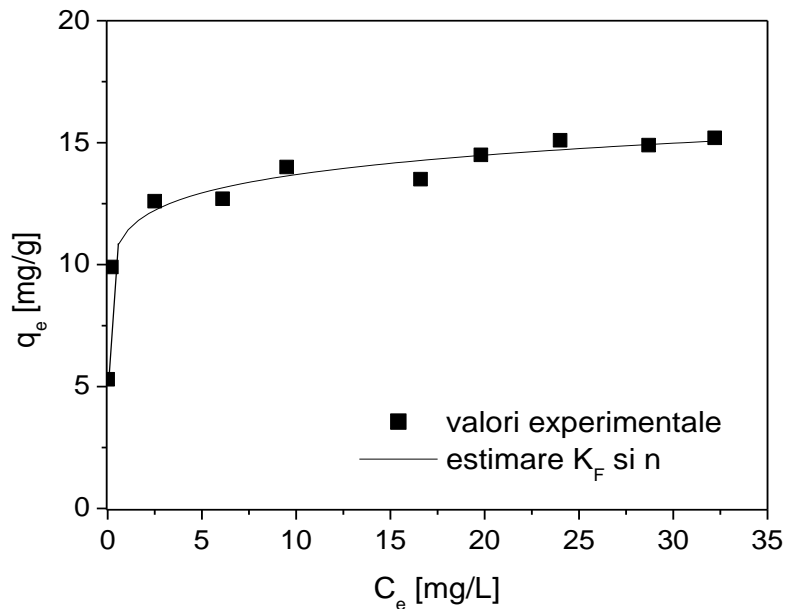


Figura 61. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT4 utilizând ecuația Freundlich

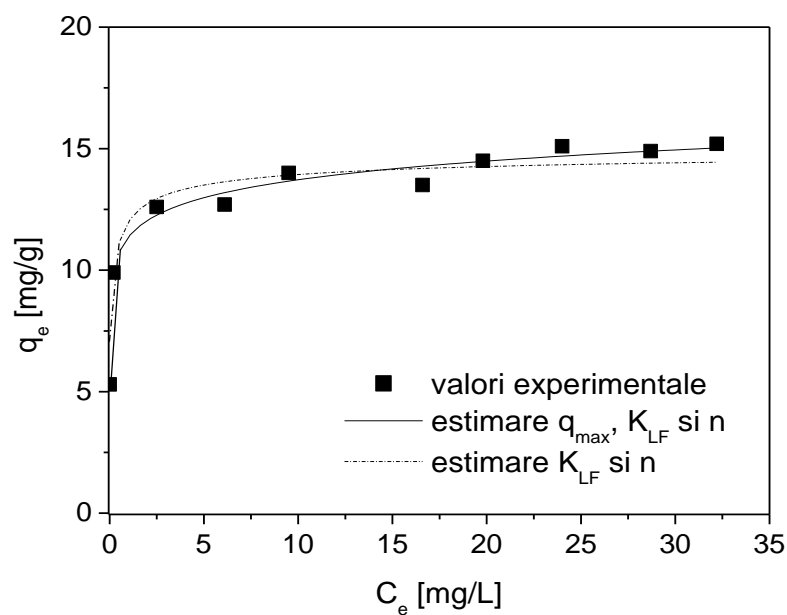


Figura 62. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT4 utilizând ecuația Langmuir-Freundlich

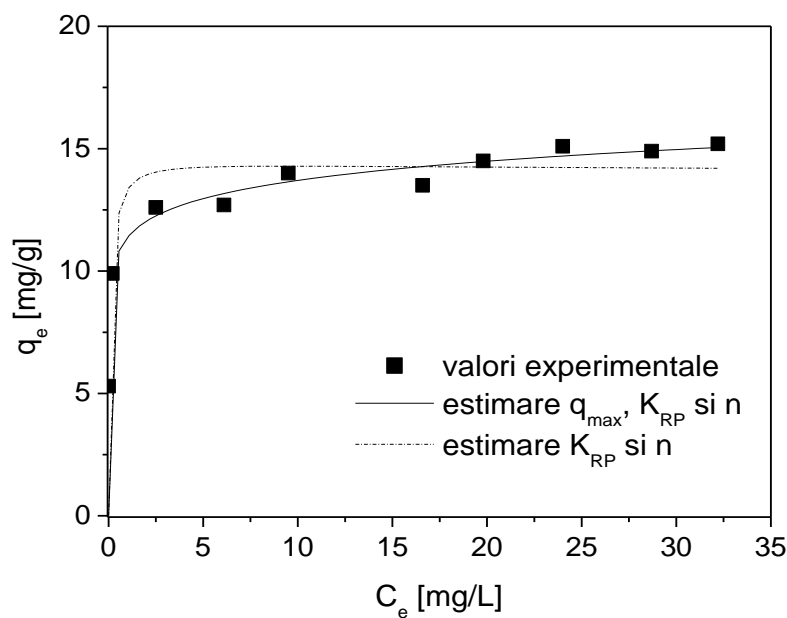


Figura 63. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT4 utilizând ecuația Redlich-Peterson

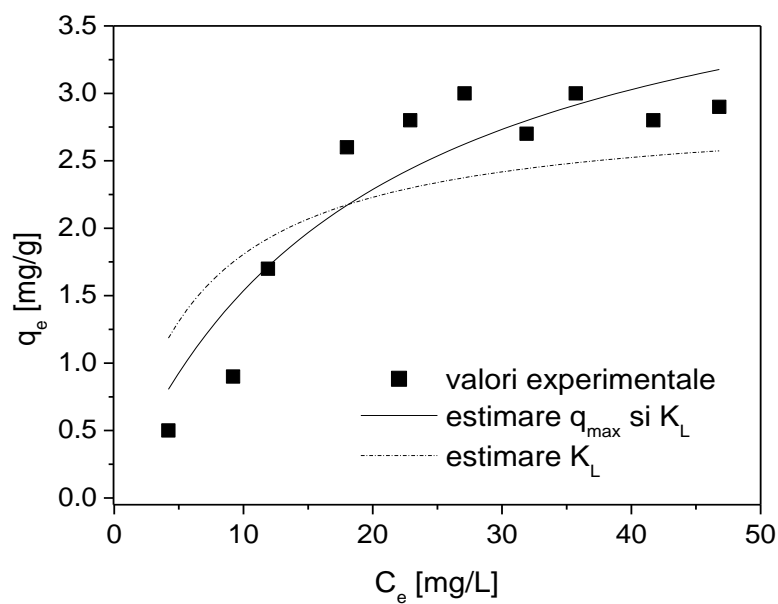


Figura 64. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT5 utilizând ecuația Langmuir

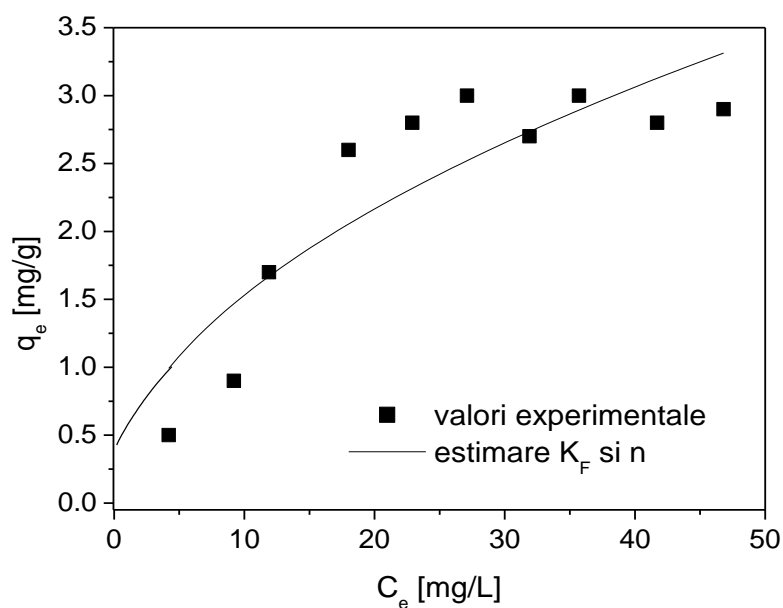


Figura 65. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT5 utilizând ecuația Freundlich

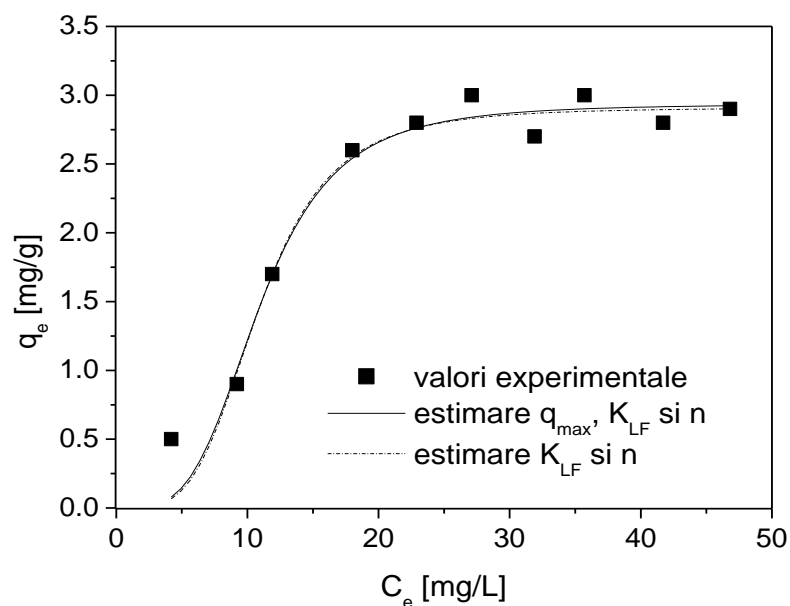


Figura 66. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT5 utilizând ecuația Langmuir-Freundlich

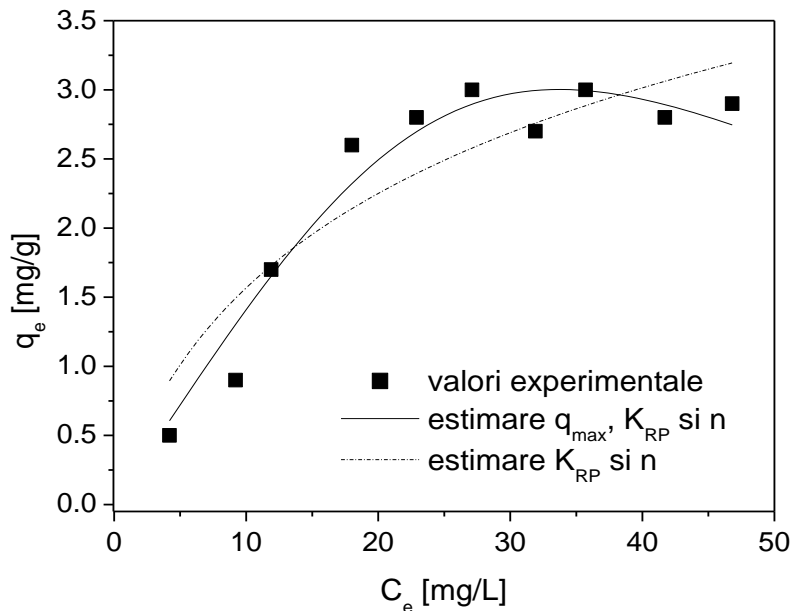


Figura 67. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul CHT5 utilizând ecuația Redlich-Peterson

În tabelul 32 sunt prezentate valorile factorului de separare R_L , utilizând relația (12), iar figurile 68-72 prezintă variația factorului de separare și a randamentelor de epurare a Cr(VI) cu concentrația inițială a soluțiilor sintetice utilizate.

Tabelul 32. Valorile calculate ale factorului de separare R_L

Material	C_i [mg/L]	K_L [L/mg]	R_L
CHT1	4,70	18,5	$1,13 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$0,53 \cdot 10^{-2}$
	14,9		$0,36 \cdot 10^{-2}$
	19,2		$0,28 \cdot 10^{-2}$
	24,4		$0,22 \cdot 10^{-2}$
	29,7		$0,18 \cdot 10^{-2}$
	34,3		$0,16 \cdot 10^{-2}$
	38,7		$0,14 \cdot 10^{-2}$
	42,7		$0,13 \cdot 10^{-2}$
	47,8		$0,11 \cdot 10^{-2}$
CHT2	4,70	17,3	$1,22 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$0,57 \cdot 10^{-2}$
	14,9		$0,39 \cdot 10^{-2}$
	20,3		$0,28 \cdot 10^{-2}$
	26,8		$0,21 \cdot 10^{-2}$
	31,3		$0,18 \cdot 10^{-2}$
	35,1		$0,16 \cdot 10^{-2}$
	39,2		$0,15 \cdot 10^{-2}$
	42,7		$0,13 \cdot 10^{-2}$
	47,8		$0,12 \cdot 10^{-2}$
CHT3	5,22	5,01	$3,69 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$1,94 \cdot 10^{-2}$
	14,4		$1,37 \cdot 10^{-2}$
	18,4		$1,07 \cdot 10^{-2}$
	25,2		$0,78 \cdot 10^{-2}$
	29,6		$0,67 \cdot 10^{-2}$
	32,7		$0,61 \cdot 10^{-2}$
	36,5		$0,54 \cdot 10^{-2}$
	41,2		$0,48 \cdot 10^{-2}$
	46,5		$0,43 \cdot 10^{-2}$
CHT4	5,31	13,5	$1,38 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$0,73 \cdot 10^{-2}$
	15,1		$0,49 \cdot 10^{-2}$
	18,8		$0,39 \cdot 10^{-2}$
	23,5		$0,31 \cdot 10^{-2}$
	30,1		$0,24 \cdot 10^{-2}$
	34,3		$0,21 \cdot 10^{-2}$
	39,1		$0,19 \cdot 10^{-2}$
	43,6		$0,17 \cdot 10^{-2}$
	47,4		$0,15 \cdot 10^{-2}$

Tabelul 32. Continuare

Material	C_i [mg/L]	K_L [L/mg]	R_L
CHT5	4,70	0,05	$80,9 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$66,4 \cdot 10^{-2}$
	13,6		$59,5 \cdot 10^{-2}$
	20,6		$49,3 \cdot 10^{-2}$
	25,7		$43,8 \cdot 10^{-2}$
	30,1		$39,9 \cdot 10^{-2}$
	34,6		$36,6 \cdot 10^{-2}$
	38,7		$34,1 \cdot 10^{-2}$
	44,5		$31,0 \cdot 10^{-2}$
	49,7		$28,7 \cdot 10^{-2}$

Valorile calculate ale factorului de separare R_L , toate cuprinse în intervalul $0 < R_L < 1$, indică un echilibru favorabil procesului de sorbție a cromatului utilizând hidroxizii dublu stratificați calcinați.

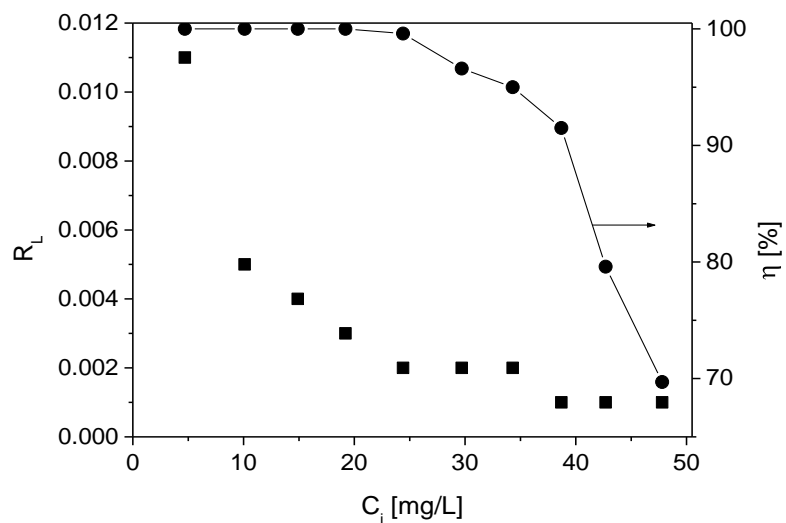


Figura 68. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului CHT1 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

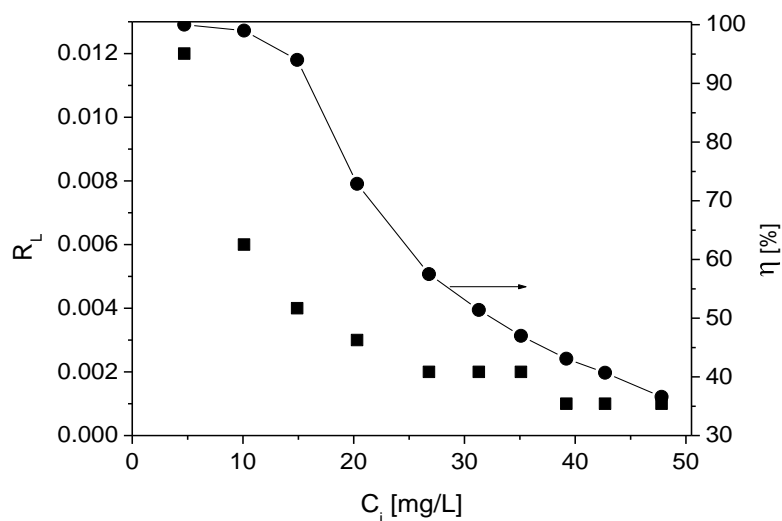


Figura 69. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului CHT2 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

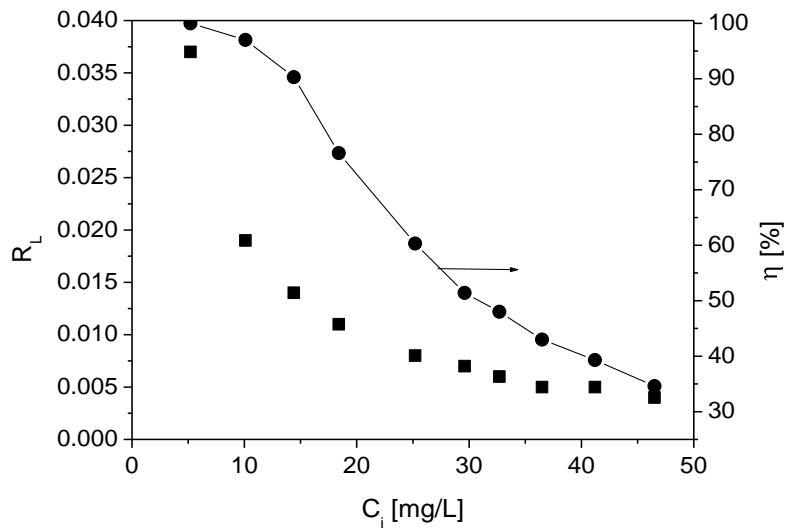


Figura 70. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului CHT3 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

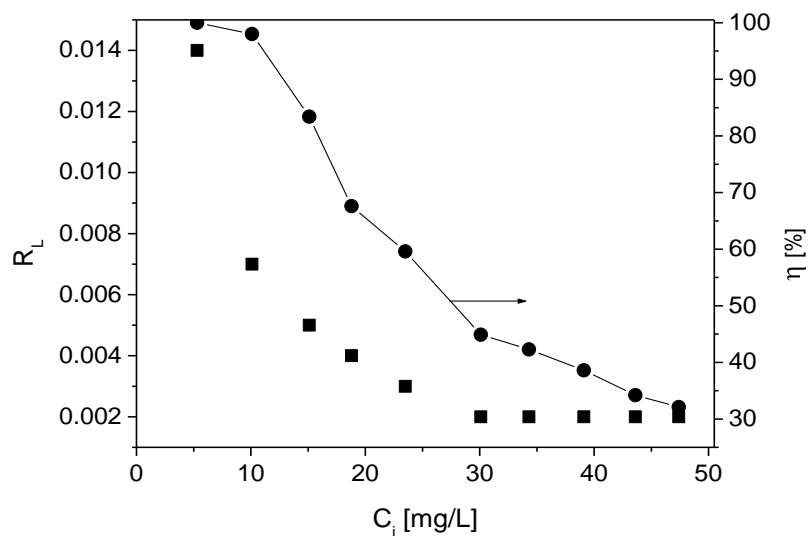


Figura 71. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului CHT4 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

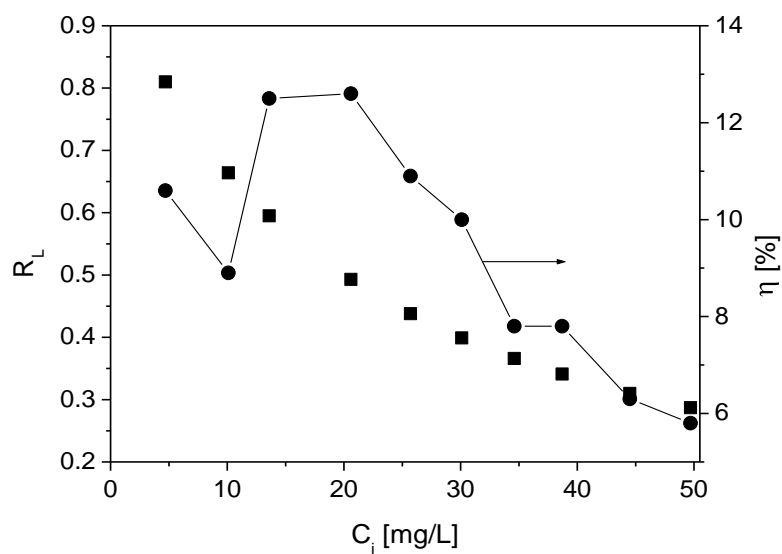


Figura 72. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului CHT5 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

În figura 73 sunt prezentate izotermele de sorbție a cromatului utilizând cele cinci materiale calcinate, modelate după ecuația Langmuir-Freundlich.

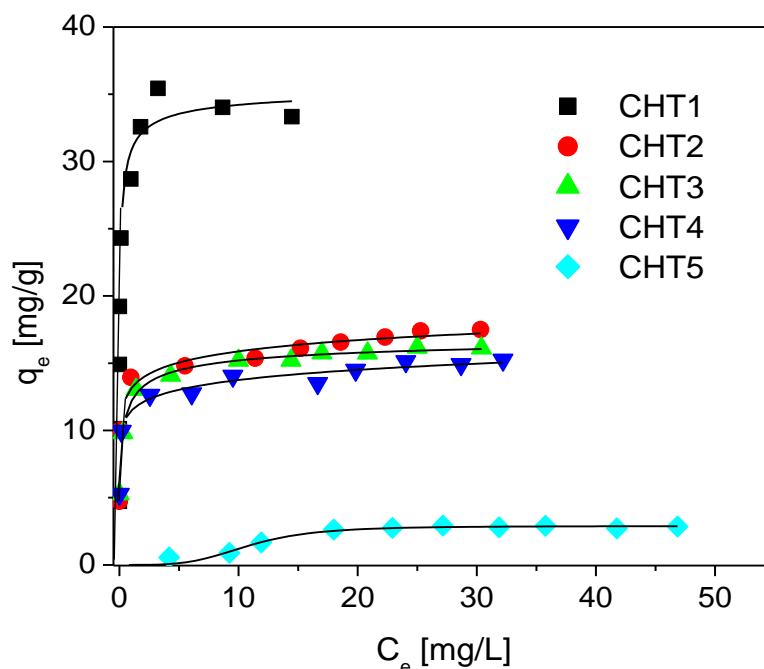


Figura 73. Izotermele de sorbție a Cr(VI) modelate cu ecuația Langmuir-Freundlich

Capacitățile de sorbție au scăzut pe măsură ce în structura hidroxizilor dublu stratificați s-a introdus cel de-al doilea cation, Zn^{2+} . Materialele care conțin ambii cationi divalenți au prezentat capacități de sorbție apropiate.

Cea mai mică valoare a capacității de sorbție a avut-o CHT5. Alura izotermei de sorbție indică, de altfel, o afinitate scăzută pentru anionii prezenți în soluție și este asemănătoare cu forma de „S” a izotermelor de sorbție obținute la reținerea anionilor monovalenți, pentru care aceste tipuri de materiale prezintă o afinitate destul de scăzută [112,190,216].

3. STUDII PRIVIND CINETICA PROCESULUI

Studiile privind cinetica procesului de sorbție a cromatului au fost realizate utilizând hidroxizii dublu stratificați obținuți prin sinteză și tratați termic.

a. Mod de lucru

În studiul cinetic al sorbției cromului hexavalent au fost utilizate soluții sintetice cu concentrația de 30 mg/L, obținute prin diluarea unei soluții stoc cu concentrația de 5 g Cr(VI)/L. pH-ul inițial al soluțiilor sintetice a fost stabilit la valoarea $pH = 7 \pm 0,2$ prin adăos de soluție 0,1 N NaOH. Au fost puse în contact volume de câte 50 mL soluție cu o cantitate bine definită de material cu granulația $< 80 \mu m$, astfel încât raportul solid : lichid să prezinte valoarea 1 g/L. Probele au fost menținute sub agitare cu viteza de 200 rot/min, într-un agitator orbital tip GFL 3017, la temperatură ambiantă ($20 \pm 2 \text{ }^\circ C$). La intervale de timp bine stabilite, probele au fost prelevate, materialul solid a fost apoi separat prin filtrare, iar soluția a fost analizată pentru determinarea Cr(VI).

Concentrația cromului hexavalent a fost analizată la 540 nm, conform metodei spectrofotometrice cu 1,5-difenilcarbazidă, utilizând un spectrofotometru UV-vis tip Jasco V 530 [227].

Capacitatea de sorbție la timpul t a fost calculată conform relației:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (18)$$

în care: q_t - capacitatea de sorbție la timpul t , mg/g;
 C_0 - concentrația inițială a cromului hexavalent, mg/L;
 C_t - concentrația cromului hexavalent în soluție la timpul t , mg/L;
 m - masa de adsorbant, g;
 V - volumul soluției, L.

b. Rezultate experimentale

Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromatului pe cele cinci materiale sunt prezentate în tabelele 32 – 36 și figurile 74 – 78.

Tabelul 32. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul CHT1, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $C_i = 29,5$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,5	0
10	25,1	4,41
20	22,2	7,32
30	20,3	9,20
45	18,9	10,6
60	16,9	12,6
90	13,8	15,7
120	10,2	19,3
180	6,18	23,3
240	3,98	25,5
300	2,48	27,0
360	1,28	28,2
480	0,98	28,5
600	0,78	28,7

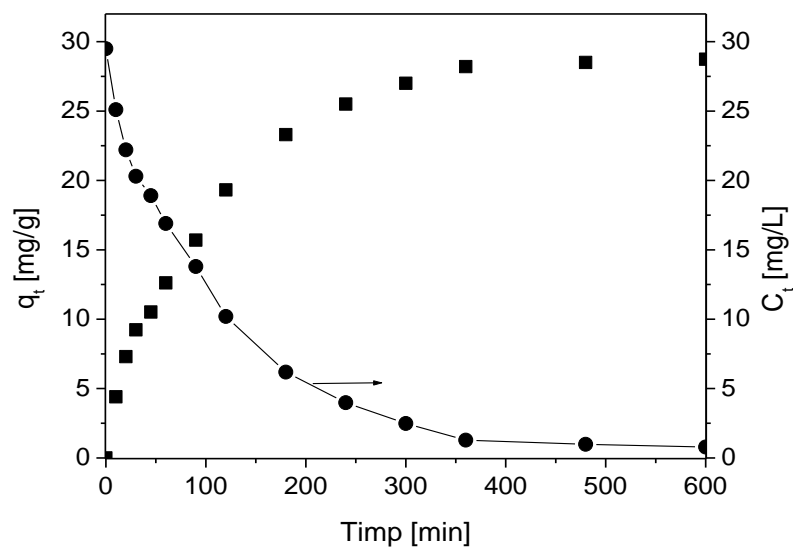


Figura 74. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului CHT1 și a concentrației Cr(VI)

Tabelul 33. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul CHT2, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ $^{\circ}\text{C}$, $C_i = 29,3$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,3	0
10	26,7	2,44
20	26,2	3,14
30	25,4	3,90
45	24,2	5,13
60	23,1	6,16
90	22,2	7,11
120	20,6	8,68
180	18,5	10,8
240	16,7	12,5
300	15,8	13,5
360	14,9	14,4
480	14,0	15,3
600	13,8	15,5

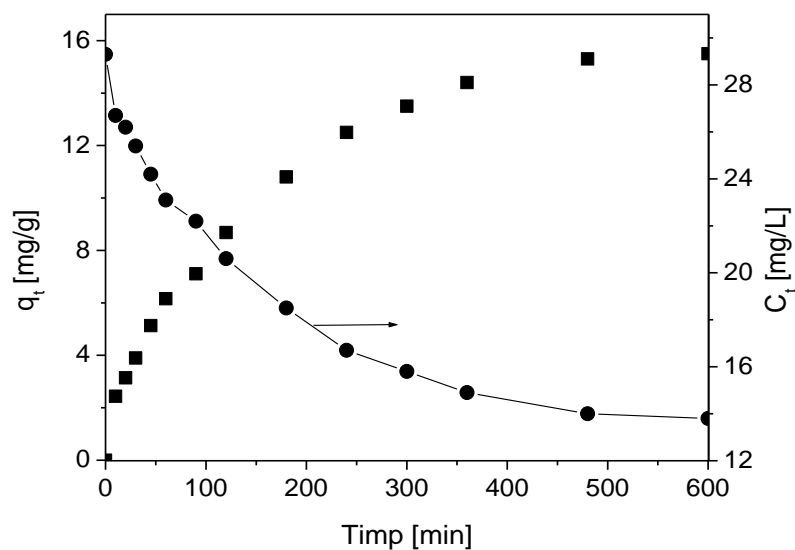


Figura 75. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului CHT2 și a concentrației Cr(VI)

Tabelul 34. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul CHT3, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ $^{\circ}\text{C}$, $C_i = 29,5$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,5	0
10	25,8	3,67
20	25,3	4,25
30	24,5	5,01
45	23,1	6,40
60	22,4	7,05
90	21,5	8,02
120	19,9	9,64
180	18,6	10,9
240	17,7	11,8
300	16,3	13,2
360	15,5	14,0
480	15,2	14,3
600	14,8	14,7

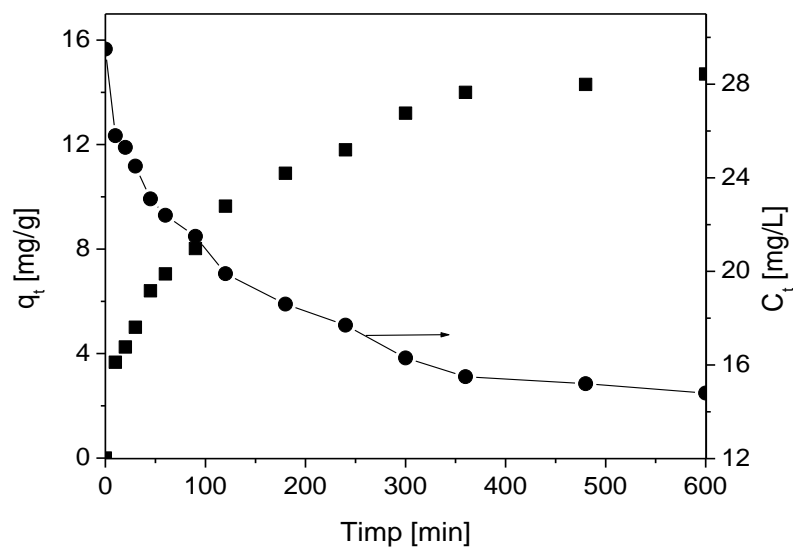


Figura 76. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului CHT3 și a concentrației Cr(VI)

Tabelul 35. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul CHT4, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ $^{\circ}\text{C}$, $C_i = 29,3$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,3	0
10	26,0	3,21
20	24,3	4,98
30	23,4	5,85
45	22,9	6,30
60	22,0	7,22
90	20,3	8,91
120	19,3	10,0
180	17,2	12,1
240	15,6	13,7
300	15,2	14,1
360	14,9	14,3
480	14,7	14,6
600	14,2	15,0

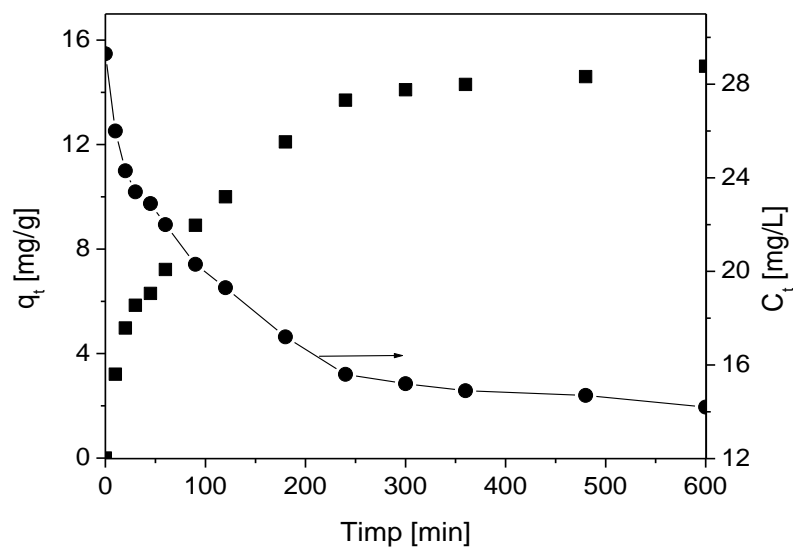


Figura 77. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului CHT4 și a concentrației Cr(VI)

Tabelul 36. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul CHT5, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $C_i = 29,5$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,5	0
10	28,9	0,55
20	28,7	0,81
30	28,4	1,05
45	28,3	1,15
60	28,2	1,26
90	28,0	1,43
120	27,8	1,63
180	27,7	1,78
240	27,5	1,94
300	27,4	2,10
360	27,2	2,28
480	27,0	2,42
600	27,0	2,42

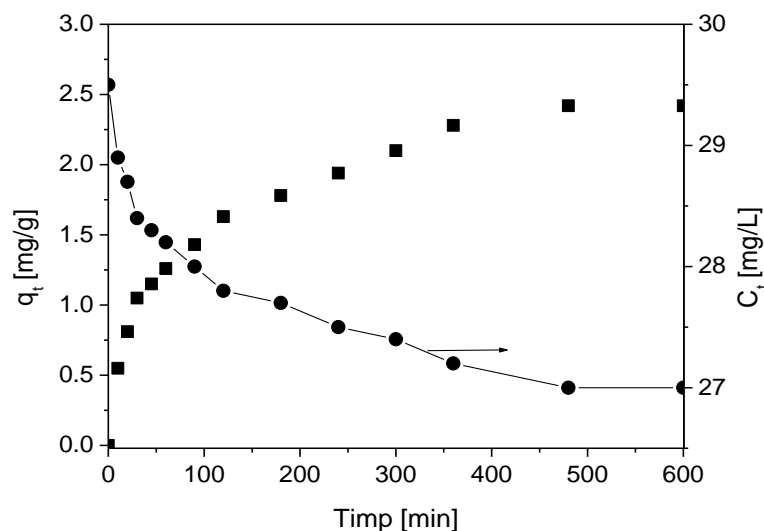


Figura 78. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului CHT5 și a concentrației Cr(VI)

Din datele prezentate se observă creșterea capacității de sorbție a materialelor, respectiv scăderea concentrației cromatului în soluție, odată cu creșterea timpului de sorbție. Capacitatea de sorbție la echilibru a fost atinsă în circa 480 de minute pentru toate materialele studiate; după acest timp capacitatea de sorbție a materialelor, respectiv concentrația cromului hexavalent în soluție, nu au suferit modificări sensibile.

c. Modelarea cineticii sorbției [234]

Problema principală atunci când se caută un mecanism potrivit al procesului de sorbție este selectarea modelului matematic care nu numai că se potrivește satisfăcător datelor experimentale, ci se și supune unui mecanism rezonabil al sorbției. În general, în procesul sorbției pe particule poroase sunt implicate două mecanisme de transport:

A) Mecanismele de transport intraparticulă (în interiorul particulei)

Transportul în interiorul particulei poate fi limitat de difuzia prin pori, difuzia prin solid, cinetica de reacție la interfața solid-lichid sau de două sau mai multe din aceste mecanisme.

- Difuzia prin pori (difuzia speciilor în fluidul din pori). Se consideră că porii sunt suficient de mari, așa încât molecula să nu fie atrasă în câmpul de forțe de la suprafața adsorbantului. Acest proces este adesea denumit difuzie prin macropori. Forța motrice corespunzătoare acestui proces de difuzie poate fi aproximată prin gradientul fracției molare sau, în cazul în care concentrația molară este constantă, prin gradientul de concentrație al speciilor care difuzează în interiorul porilor.

- Difuzia în faza solidă. În acest caz, se consideră că difuzia prin pori este suficient de mică, așa încât moleculele (speciile) care difuzează să fie atrase în câmpul de forțe de la suprafața adsorbantului. Procesul este cunoscut ca difuzie la suprafață sau, în cazul zeoliților, difuzie prin micropori (difuzie intracristalină). Forța motrice a procesului de difuzie poate fi aproximată prin gradientul de concentrație al speciilor în starea lor adsorbită.

- Cinetica de reacție la interfața lichid-solid. Viteza proceselor de adsorbție și desorbție în porii adsorbantilor este controlată în general de transferul de masă în

interiorul rețelei de pori, mai degrabă decât cinetica sorbției la suprafață. Excepție face procesul de chemosorbție și sistemele cu afinitate pentru adsorbție utilizate în separările biologice, în care viteza de formare a legăturilor poate fi excesiv de mică.

B) Mecanismele de dispersie și transport în exteriorul particulei

Aceste mecanisme sunt dependente de tipul echipamentului utilizat în proces și de condițiile hidrodinamice din exteriorul particulei.

- Transferul extern de masă prin filmul de fluid ce înconjoară particulele către suprafața exterioară a particulelor adsorbantului. Forța motrice este dată de diferența de concentrație pe stratul limită de fluid ce înconjoară fiecare particulă și, dincolo de stratul limită, de condițiile hidrodinamice.

- Amestecarea, sau, mai bine spus, absența amestecării între diferitele zone ale echipamentelor de adsorbție. Aceasta poate determina existența unei distribuții de viteze sau a unor zone moarte sau cu agitare inefficientă în diferite zone ale echipamentelor utilizate în proces [121,179].

Difuzia în interiorul particulei este caracterizată, în general, de o relație între concentrația fazei solide și rădăcina pătrată a timpului. Trasând curba variației capacității de sorbție la timpul t cu rădăcina pătrată a timpului ($q_t = f(\sqrt{t})$) se obțin informații asupra numărului de etape care limitează procesul. În concordanță cu modelul difuziei în interiorul particulei, o variație liniară indică o viteză de reacție determinată de difuzia intraparticulă, datorită faptului că fracțiunea adsorbită variază după funcția $(Dt/r^2)^{1/2}$. Dacă variația constă în două sau trei etape de liniaritate se confirmă faptul că difuzia în interiorul particulei nu este singurul mecanism care guvernează cinetica adsorbției.

Admițând că echipamentul utilizat în experimentele cinetice (shaker orbital) a asigurat o amestecare uniformă a fazelor lichid-solid și că viteza de agitare (200 rot/min) a fost suficient de mare, se poate afirma că procesul de sorbție a cromatului s-a realizat în condiții hidrodinamice care să nu limiteze viteza procesului. Pentru o evaluare a numărului de etape care sunt implicate în mecanismul sorbției, au fost trasate dependențele $q_t = f(\sqrt{t})$, pentru fiecare din cele cinci materiale (figura 79).

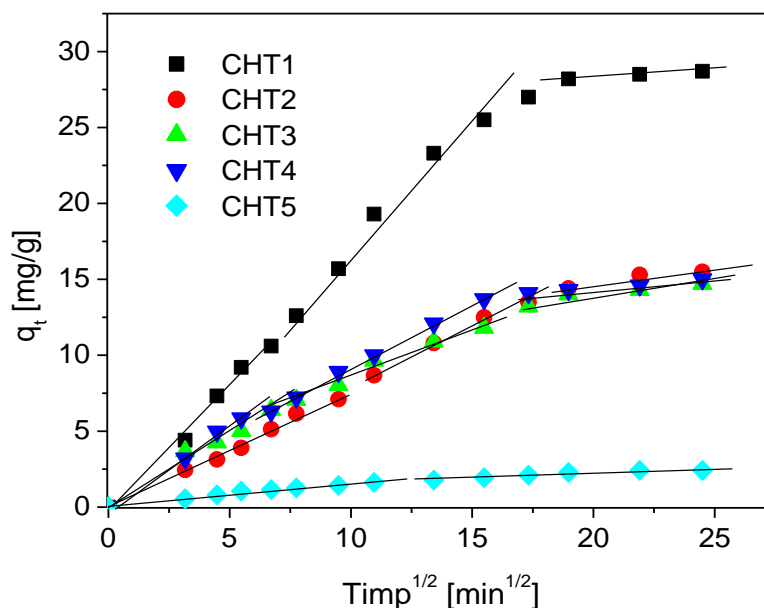


Figura 79. Dependențele $q_t = f(\sqrt{t})$ pentru cele cinci materiale studiate

Așa cum se observă din figura 79, dependențele obținute prezintă două sau trei etape de liniaritate. Primul domeniu de liniaritate este atribuit difuziei prin stratul limită de fluid care înconjoară particula, cel de-al doilea difuziei în interiorul particulei, iar al treilea reacției chimice [90,178].

În vederea stabilirii etapelor determinante de viteză, a fost modelată cinetica procesului de sorbție. Modelarea s-a realizat prin regresie neliniară, utilizând patru ecuații cinetice. Cele patru ecuații au fost comparate atât prin coeficientul de corelare (R^2), generat de programul utilizat la regresie, cât și de eroarea medie relativă (E) și deviația standard normalizată (Δq); acești coeficienți au fost calculați din datele experimentale și datele obținute la modelare, luând ca ecuație care modelează datele experimentale ecuația cu valoarea cea mai mare a coeficientului R^2 (cea mai apropiată de unitate) și cu valorile cele mai mici ale coeficienților E și Δq . Cele patru ecuații cinetice utilizate pentru modelare au fost:

- **Modelul cinetic de pseudo-ordin 1 (modelul Lagergren).** Constanta de viteză a procesului de sorbție este dată de ecuația cinetică a lui Lagergren [179]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (19)$$

în care: q_t - capacitatea de sorbție la timpul t, mg/g;
 k_1 - constanta de viteză a cineticii de pseudo-ordin 1, min^{-1} ;
 q_e - capacitatea de sorbție la echilibru, mg/g;
t - timpul, min.

După integrare, punând condiția inițială $q_t = 0$ la $t = 0$, ecuația devine:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (20)$$

- **Modelul cinetic de pseudo-ordin 2.** Este, de asemenea, un model cinetic simplu, al cărui ecuație este [90]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (21)$$

în care: k_2 - constanta de viteză a cineticii de pseudo-ordin 2, g/mg min.

Acest model are la bază ipoteza conform căreia etapa determinantă de viteză este chemosorbția sorbatului (poluantului). Prin integrare, se obține:

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e t + 1} \right) \quad (22)$$

- **Modelul multiplex modificat** este o combinație a celor două modele de mai sus și pleacă de la premiza că procesul de sorbție poate decurge în două etape, una rapidă și una lentă. Ecuația acestui model este dată de relația [203]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{m1}(q_e - q_t) + k_{m2}(q_e - q_t)^2 \quad (23)$$

unde: k_{m1} - constanta de viteză a etapei rapide, min^{-1} ;
 k_{m2} - constanta de viteză a etapei lente, g/mg min.

Forma integrată a acestui model se exprimă conform relației:

$$q_t = q_e - \frac{k_{m1}q_e}{(k_{m2}q_e + k_{m1})e^{k_{m1}t} - k_{m2}q_e} \quad (24)$$

- **Modelul Elovich** are la bază ecuația [178]:

$$\frac{dq_t}{dt} = ae^{-\frac{1}{b}q_t} \quad (25)$$

în care: a - constanta de viteză a etapei de sorbție, mg/ g min;
b - constanta de viteză a etapei de desorbție, g/mg.

Punând condiția $abt \gg 1$ și aplicând condițiile limită $q_t = 0$ la $t = 0$, ecuația devine:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 - abt) \quad (26)$$

Deviația standard normalizată (Δq) s-a calculat conform relației (16), iar eroarea medie relativă (E) conform relației (17).

Rezultatele modelării datelor experimentale sunt prezentate în tabelul 37, iar în figurile 80 - 89 se prezintă, pentru fiecare material, curbele cinetice obținute la utilizarea cele patru modele.

Tabelul 37. Parametrii cinetici și statistici ai modelelor cinetice studiate

Modelul cineticii de pseudo-ordin 1						
Proba	q_e [mg/g]	k_1 [min^{-1}]	R^2	Δq	E	
CHT1	28,5	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,9894	15,1	2,28	
CHT2	15,3	$0,76 \cdot 10^{-2}$	0,9855	19,8	3,91	
CHT3	13,7	$1,15 \cdot 10^{-2}$	0,9490	21,7	4,73	
CHT4	14,4	$1,24 \cdot 10^{-2}$	0,9657	19,3	3,71	
CHT5	2,19	$1,46 \cdot 10^{-2}$	0,9292	19,6	3,85	
Modelul cineticii de pseudo-ordin 2						
Proba	q_e [mg/g]	k_2 [g/ mg min]	R^2	Δq	E	
CHT1	34,4	$3,16 \cdot 10^{-4}$	0,9927	9,54	0,91	
CHT2	19,2	$3,97 \cdot 10^{-4}$	0,9926	14,6	2,14	
CHT3	16,1	$8,49 \cdot 10^{-4}$	0,9782	15,4	2,38	
CHT4	16,7	$8,87 \cdot 10^{-4}$	0,9834	12,9	1,69	
CHT5	2,53	$7,17 \cdot 10^{-3}$	0,9736	11,9	1,43	
Modelul multiplex modificat						
Proba	q_e [mg/g]	k_{m1} [min^{-1}]	k_{m2} [g/mg min]	R^2	Δq	E
CHT1	29,9	$4,81 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,9927	10,8	1,17
CHT2	19,1	$1,38 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	0,9921	14,7	2,16
CHT3	16,1	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$8,50 \cdot 10^{-4}$	0,9775	15,4	2,37
CHT4	16,7	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$8,90 \cdot 10^{-4}$	0,9832	19,1	3,67
CHT5	2,53	$3,93 \cdot 10^{-6}$	$7,18 \cdot 10^{-3}$	0,9736	19,9	1,43

Tabelul 37. Continuare

Modelul Elovich					
Proba	a [mg/g min]	b [g/mg]	R ²	Δq	E
CHT1	5,11	0,24	0,8511	56,5	31,9
CHT2	0,27	0,47	0,8326	34,3	11,8
CHT3	2,40	0,48	0,9041	28,3	8,03
CHT4	2,58	0,45	0,9068	31,5	9,92
CHT5	0,06	2,78	0,9531	34,7	12,0

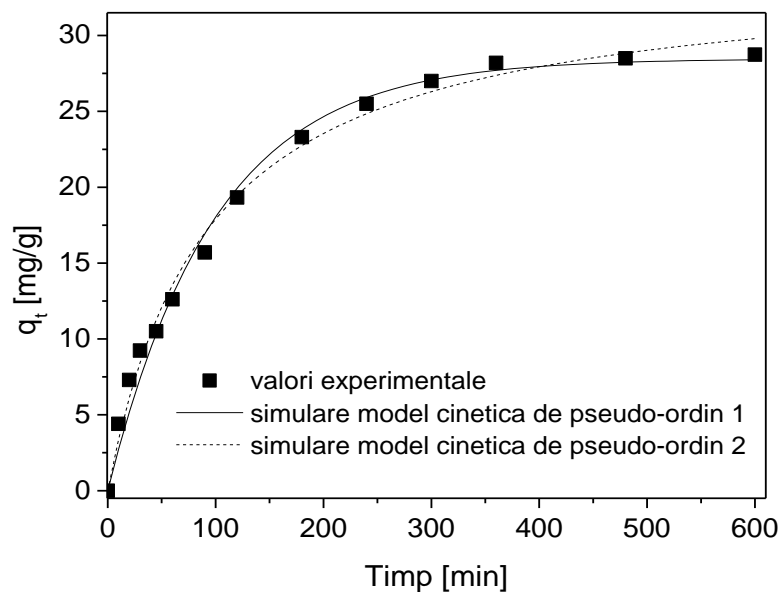


Figura 80. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT1, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

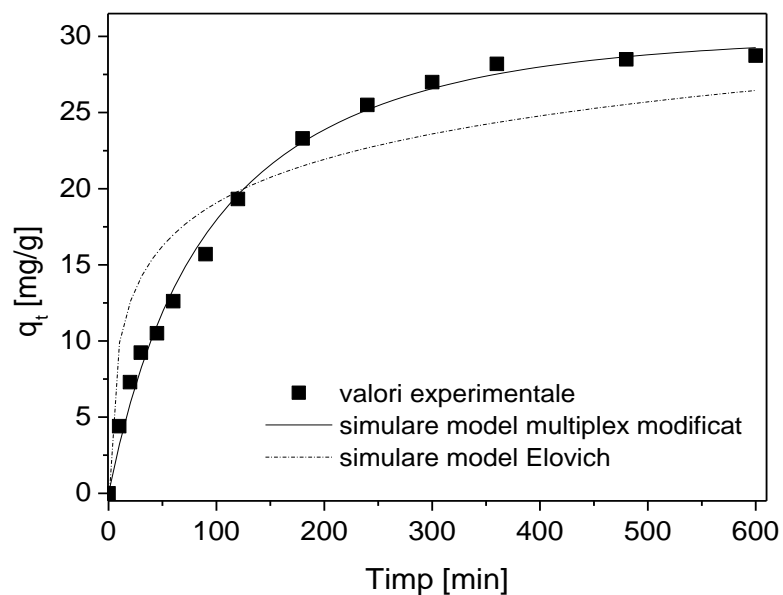


Figura 81. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT1, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

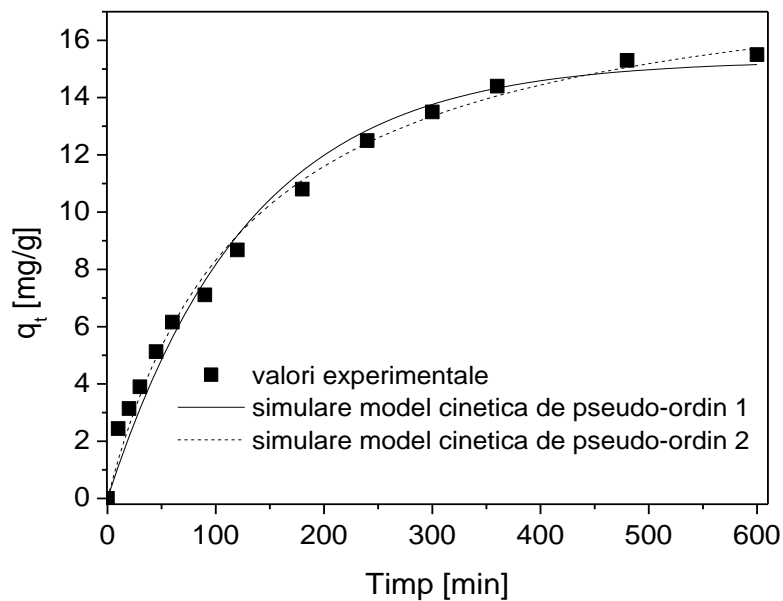


Figura 82. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT2, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

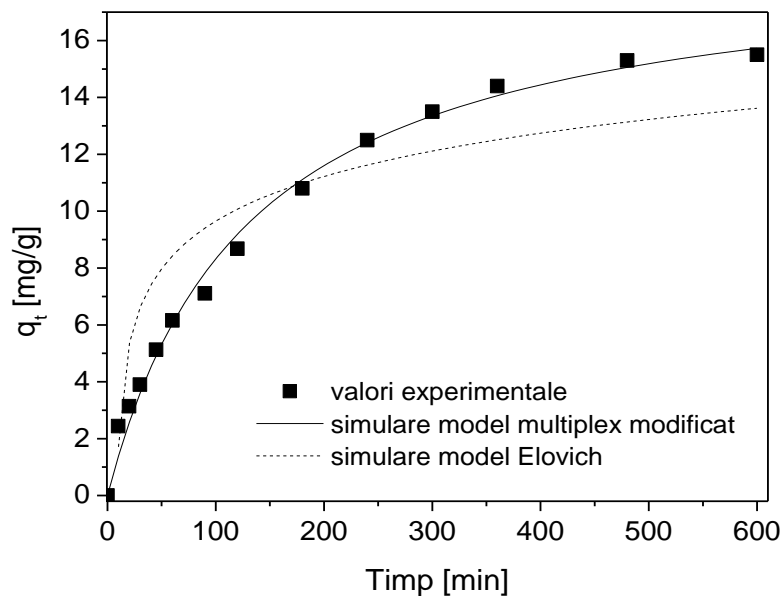


Figura 83. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT2, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

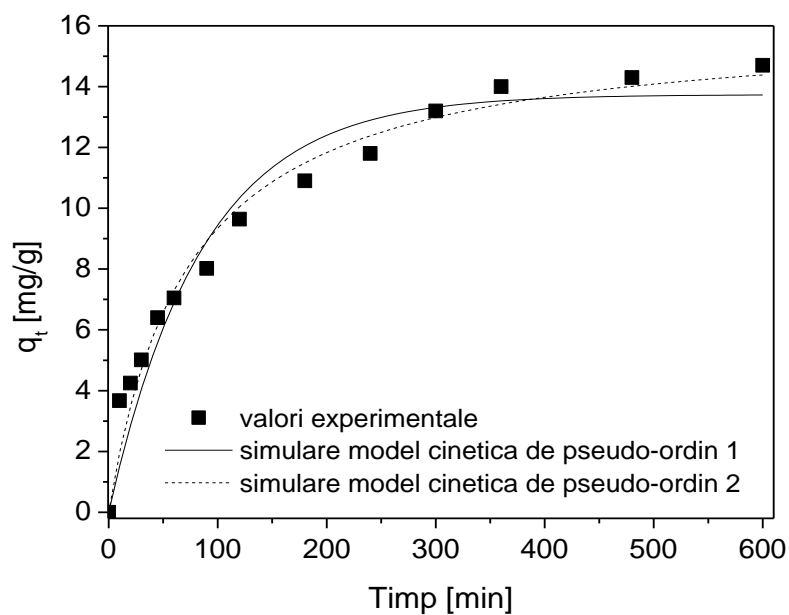


Figura 84. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT3, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

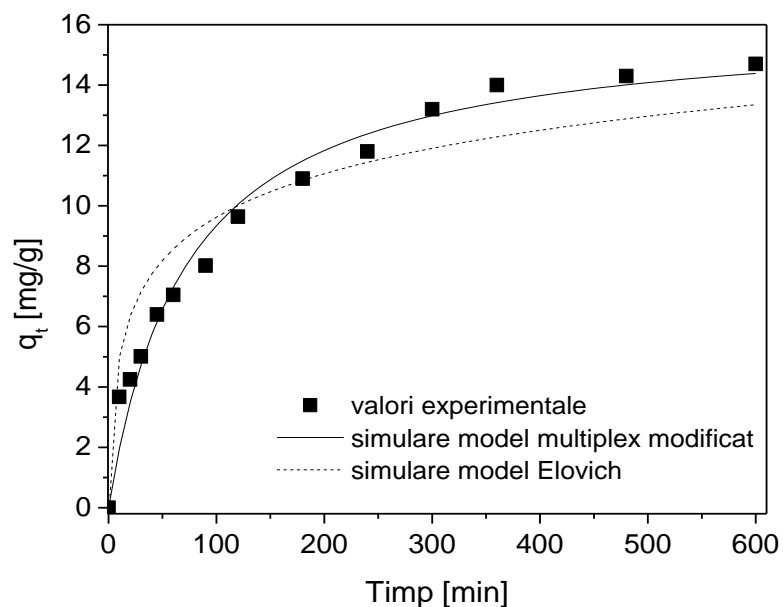


Figura 85. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT3, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

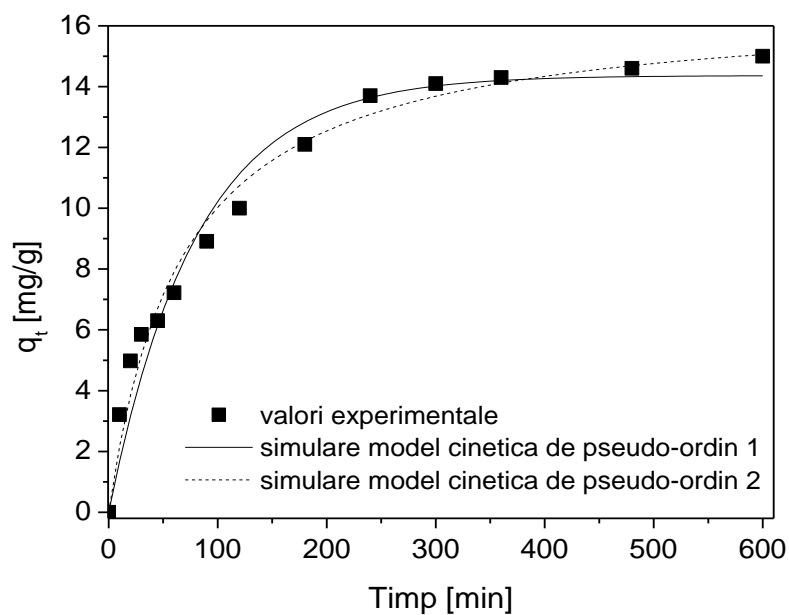


Figura 86. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT4, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

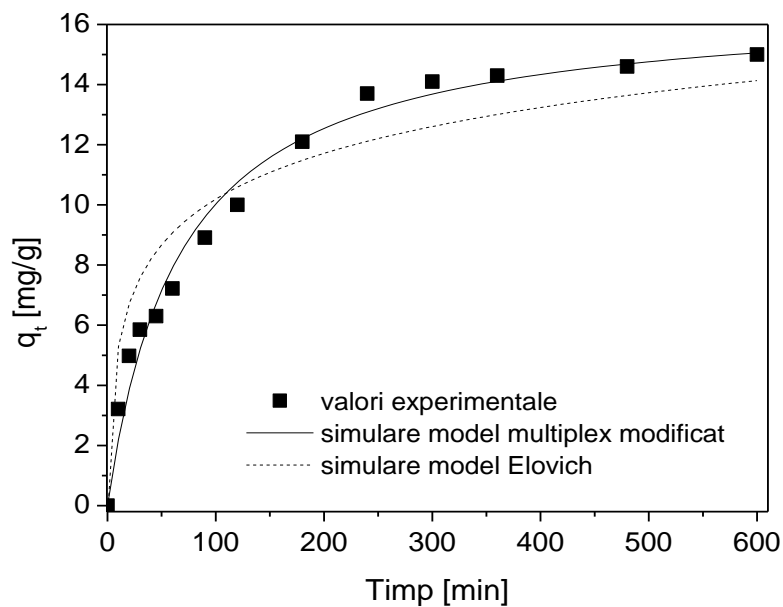


Figura 87. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT4, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

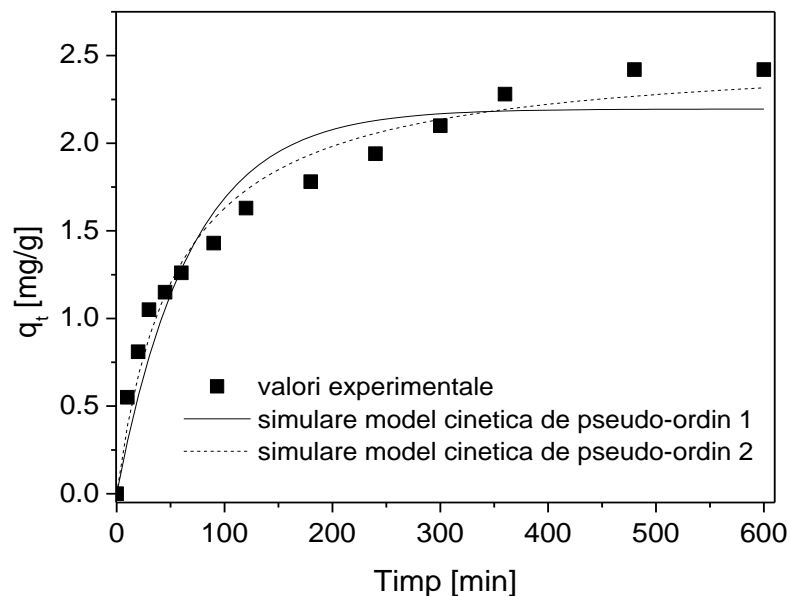


Figura 88. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT5, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

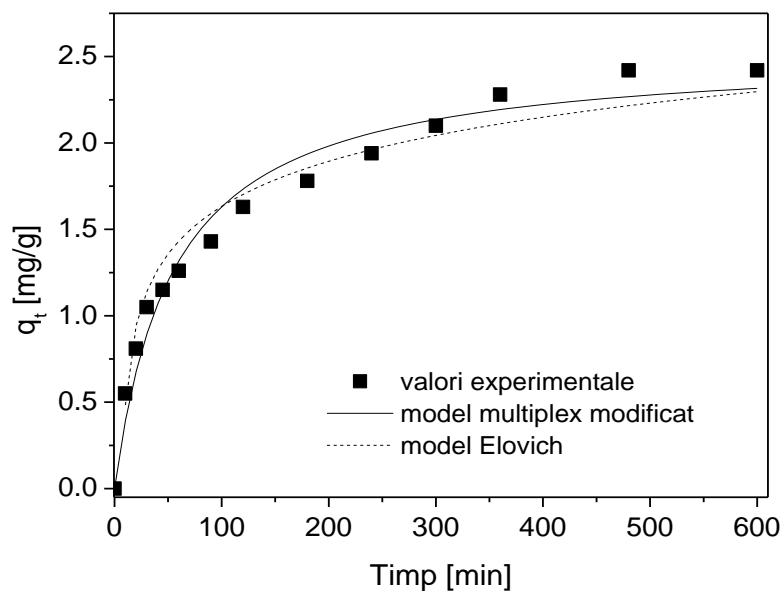


Figura 89. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul CHT5, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

Conform datelor prezentate în tabelul 37, la estimarea parametrilor modelelor cinetice, coeficienții de corelare R^2 , variază în ordinea: modelul cineticii de pseudo-ordin 2 > modelul multiplex modificat > modelul Lagergren > modelul Elovich, iar

valorile deviației standard normalizate (Δq) și ale erorii medii relative (E) scad în aceeași ordine.

O altă constatare este că, în cazul modelului multiplex modificat, s-au obținut valori ale coeficienților de corelare și ale erorilor medii relative similare cu cele obținute folosind modelul cineticii de pseudo-ordin 2. O abatere de la modelul multiplex modificat o constituie valorile constantelor de viteză corespunzătoare adsorbției cromatului pe materialele CHT2, CHT3 și CHT5. Pentru adsorbția pe aceste materiale, $k_{m1} < k_{m2}$, în contradicție cu modelul multiplex modificat, în care k_{m1} reprezintă constanta de viteză a etapei rapide, iar k_{m2} constanta de viteză a etapei lente.

Aceste considerente justifică alegerea modelului cineticii de pseudo-ordin 2 ca model ce descrie cel mai bine procesul de sorbție al cromatului pe materialele calcinate studiate.

Acest model are avantajul că descrie comportamentul rezultatelor pe toată durata procesului de sorbție. Conform acestui model, etapa determinantă de viteză este chemosorbția.

Un alt avantaj al modelului cineticii de pseudo-ordin 2 este posibilitatea calculului capacității de sorbție la echilibru. Valorile capacității de sorbție la echilibru, obținute din calcul, sunt apropiate de valorile capacității de sorbție la echilibru obținute în urma experimentelor privind echilibrul procesului pentru concentrația inițială a Cr(VI) de 30 mg/L. În figurile 90 – 94 sunt prezentate liniile de operare ale cineticii sorbției, împreună cu izotermele modelate după ecuația Langmuir-Freundlich, pentru fiecare din cele cinci materiale studiate. Datele cinetice pornesc de la concentrația inițială C_0 , la timpul $t = 0$ și sunt prezentate în forma unor linii de operare cu coordonatele C_t , q_t pe graficul izotermei de sorbție. În tabelul 38 sunt prezentate valorile capacităților de sorbție la echilibru, atât cele calculate din ecuația modelului cineticii de pseudo-ordin 2, cât și cele obținute în urma experimentelor privind echilibrul procesului, pornind de la $C_i = 30$ mg/L Cr(VI).

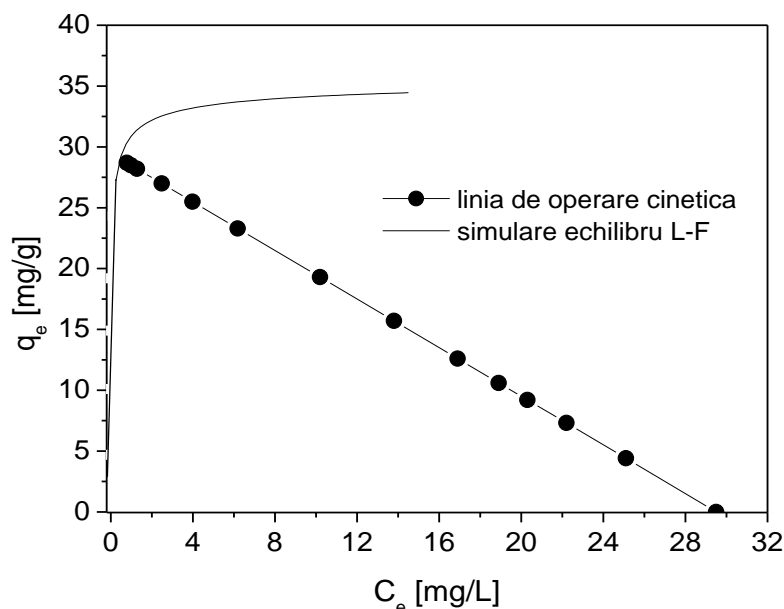


Figura 90. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul CHT1

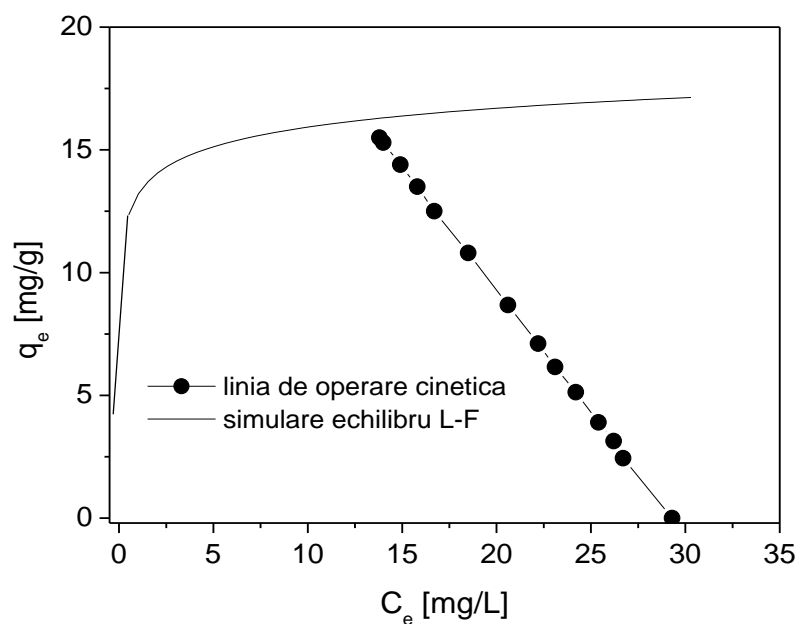


Figura 91. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul CHT2

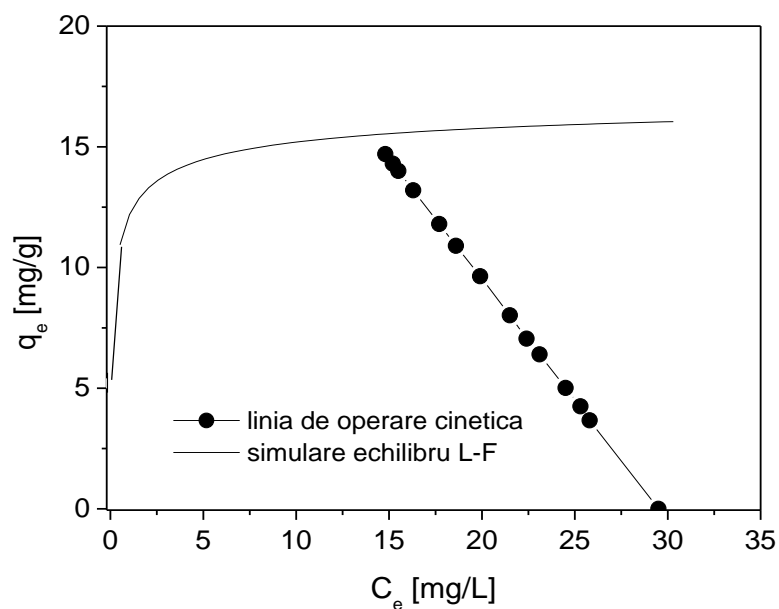


Figura 92. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul CHT3

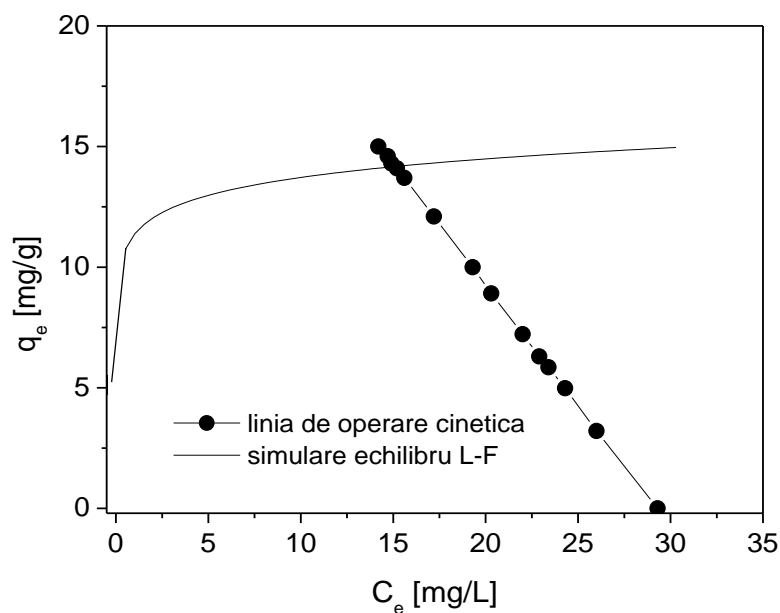


Figura 93. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul CHT4

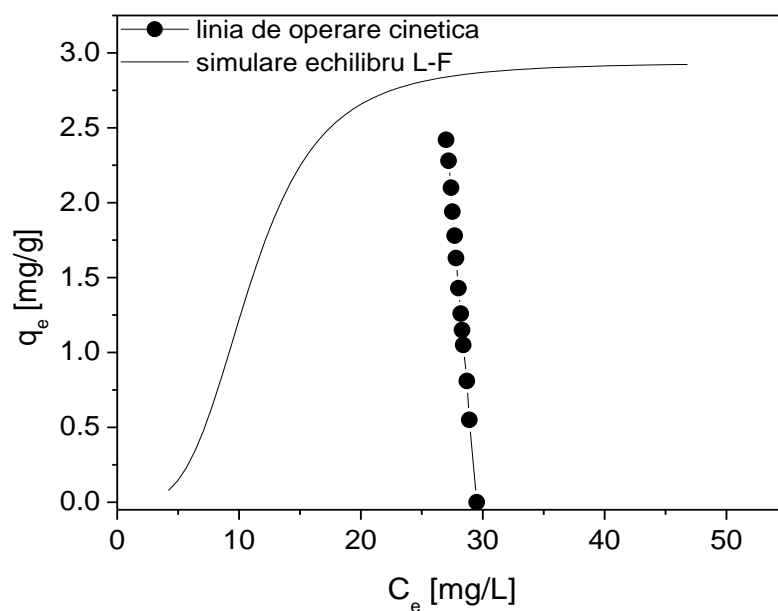


Figura 94. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul CHT5

Tabelul 38. Capacitățile de sorbție la echilibru, calculate din ecuația cineticii de pseudo-ordin 2 și obținute experimental, din datele de echilibru

Proba	q_e [mg/g] calculat	q_e [mg/g] experimental
CHT1	34,4	28,7
CHT2	19,2	16,1
CHT3	16,1	15,2
CHT4	16,7	13,5
CHT5	2,53	3,03

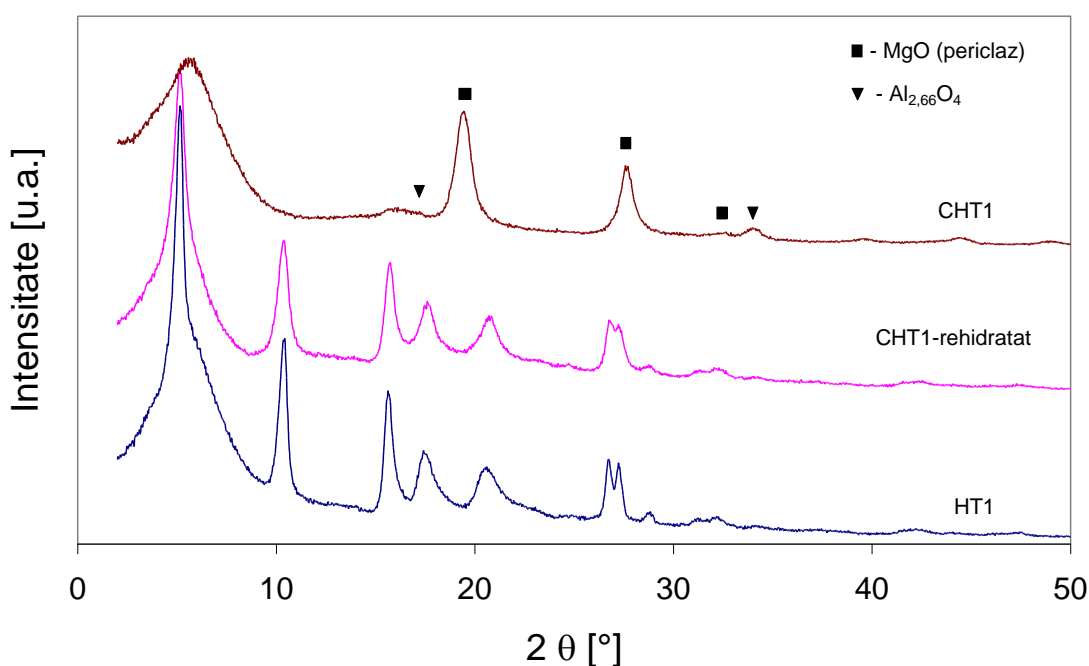
Se observă o bună concordanță între valorile capacității de sorbție la echilibru, calculate pe baza ecuației cinetice și cele calculate pe baza datelor de echilibru, pentru toți adsorbanții utilizați în studiu.

4. CONSIDERAȚII PRIVIND MECANISMUL PROCESULUI

Pentru a propune un mecanism al sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați calcinați, au fost corelate informațiile obținute în urma studiului echilibrului și cineticii procesului cu analiza structurală a produșilor obținuți în urma procesului de sorbție.

În figurile 95 și 96 sunt prezentate difractogramele hidroxizilor dublu stratificați obținuți prin sinteză HT1 și HT4, prin comparație cu difractogramele produșilor obținuți la calcinare, CHT1 și CHT4 și, respectiv, ale produșilor separați după sorbția anionului cromat: CHT1-rehidratat și CHT4-rehidratat.

În figura 97 se prezintă difractograma hidroxidului dublu stratificat HT5, comparativ cu difractogramele produșilor rezultați prin calcinarea acestuia la 250 °C (HT5-250), la 300 °C (HT5-300) și respectiv la 500 °C (CHT5).

**Figura 95.** Difractogramele materialului CHT1

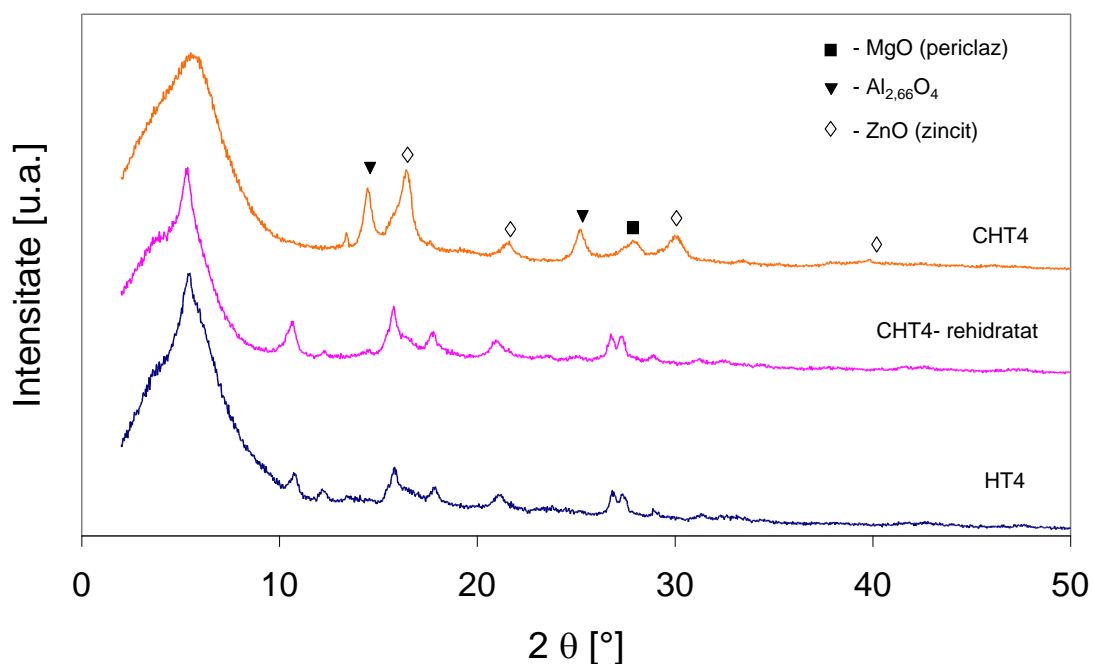


Figura 96. Difractogramele materialului CHT4

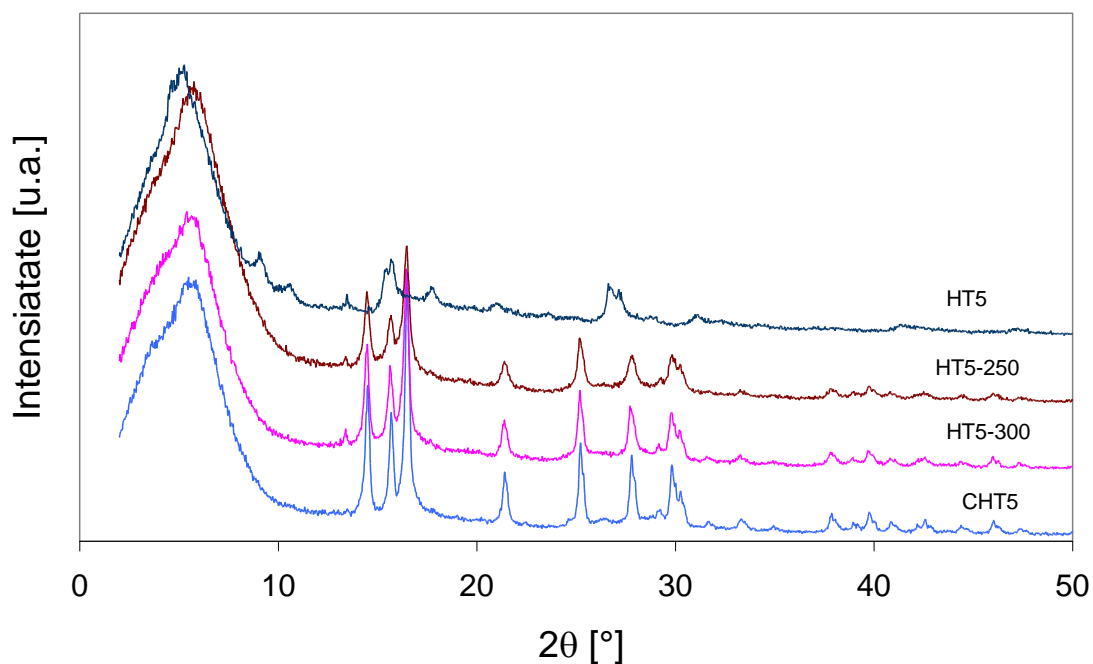


Figura 97. Difractogramele materialului CHT5

Din analiza difractogramelor prezentate în figurile 95 și 96, se poate observa că difractogramele produșilor CHT1-rehidratat și HT1, respectiv CHT4-rehidratat și HT4, sunt, practic, identice. Acest aspect este consecința efectului de memorie, datorită căruia hidroxizii dublu stratificați calcinați (CHT1 și CHT4), după rehidratare (sorbția anionului cromat), revin la structura inițială tipică hidroxizilor dublu stratificați (HT1 și HT4). Calcinarea hidroxizilor dublu stratificați determină formarea unui amestec de oxizi ai metalelor prezente în structură: oxid de magneziu în forma periclaz, oxid de

aluminii și oxid de zinc în forma zincit. Întrucât temperatura la care a fost realizată calcinarea (500 °C) nu permite obținerea soluțiilor de oxizi (spinelii) iar oxizii formați sunt amorfi (difractogramele compuşilor calcinați reflectă cristalinitatea scăzută a acestora), prin introducerea materialelor calcinate în soluție apoasă se refacă structura hidroxizilor dublu stratificați.

Un comportament aparte l-a prezentat materialul HT5. Calcinarea acestuia la oricare dintre temperaturile la care procesul cu pierdere de masă are viteză mică (250, 300 sau 500 °C) determină formarea oxidului de zinc în forma zincit, cristalizat în sistem hexagonal. Materialul CHT5 are o capacitate de sorbție extrem de mică (3,03 mg/g). Această capacitate de sorbție este atribuită prezenței în structura compusului CHT5 a cationului Al^{3+} , care formează la calcinare oxizi de aluminiu amorfi, dar care se găsește în proporție mică față de Zn^{2+} . Valoarea scăzută a capacității de sorbție poate fi și consecință a gradului ridicat de cristalinitate al zincitului format la calcinarea hidroxidului dublu stratificat. Producții obținute prin calcinarea la temperaturile de 250 și 300 °C prezintă capacități de sorbție mai ridicate: 23,2 mg/g pentru HT5-250 și 19,6 mg/g pentru HT5-300. Acest lucru se poate explica prin faptul că, prin calcinarea materialului HT5 la temperaturi sub 500 °C, cristalinitatea oxidului de zinc este mai scăzută, acest lucru permițând, probabil, exercitarea efectului de memorie.

Pentru hidroxizii dublu stratificați calcinați care au prezentat efectul de memorie s-au calculat parametrii de rețea după rehidratarea materialelor. Valorile parametrilor de rețea calculați prin indexarea picurilor în sistem hexagonal sunt prezentate în tabelul 39.

Tabelul 39. Parametrii cristalografici ai hidroxizilor dublu stratificați sintetizați și rehidratați

Proba	Parametri de rețea					
	LDHs inițiali			LDHs rehidratați		
	a [Å]	c [Å]	c' [Å]	a [Å]	c [Å]	c' [Å]
HT1	3,04	23,64	7,88	3,06	23,71	7,90
HT2	3,02	22,83	7,61	3,03	23,31	7,77
HT3	3,02	22,95	7,65	3,03	23,17	7,72
HT4	3,02	22,65	7,55	3,03	22,98	7,66

Parametrii de rețea, pentru fiecare dintre materialele inițiale și rehidratate, prezintă valori apropiate. Valorile parametrului a , extrem de apropiate între probele inițiale și cele rehidratate, confirmă reconstrucția în totalitate a rețelei hidroxizilor dublu stratificați [183]. Datele de literatură [26] indică, pentru hidroxizii dublu stratificați cu anionul cromat prezent în spațiul interstrat, valorile parametrului c' apropiate de 8,82 Å, valoare care nu se regăsește în niciuna dintre probele supuse studiului. Acest lucru sugerează faptul că anionul CrO_4^{2-} nu a pătruns în spațiul interstrat datorită prezenței în soluție a anionului CO_3^{2-} , care are cea mai ridicată afinitate pentru straturile bazice ale hidroxizilor dublu stratificați. Carbonatul este prezent în soluțiile apoase datorită dizolvării dioxidului de carbon din atmosferă și pH-ului de lucru (pH = 7), propice prezenței acestuia în apă.

Totuși, anionul CrO_4^{2-} este prezent în structura hidroxizilor dublu stratificați rehidratați în soluțiile anionului. Acest lucru este demonstrat de spectrele FT-IR, care prezintă o bandă de absorbție caracteristică pentru cromat.

Spectrul FT-IR al anionului CrO_4^{2-} liber prezintă un maxim de absorbție la 765 cm^{-1} [235] sau, după alți autori, la 890 cm^{-1} [236], acesta datorându-se vibrațiilor de tip ν_d ale legăturilor Cr – O. Pentru hidroxizii dublu stratificați de tip Mg-Al – CrO_4 ,

maximul de absorbție se găsește la numere de undă de 883 cm^{-1} [181,236], iar pentru hidroxizii dublu stratificați calcinați de tip Mg-Al, care s-au reconstruit prin rehidratare cu soluții ce conțin anionul cromat, datorită efectului de memorie, această bandă de absorbție prezintă două maxime, la 880 și, respectiv, 930 cm^{-1} [236].

În figura 98 este prezentat spectrul FT-IR al produsului CHT1-rehidratat comparativ cu al produsului HT1.

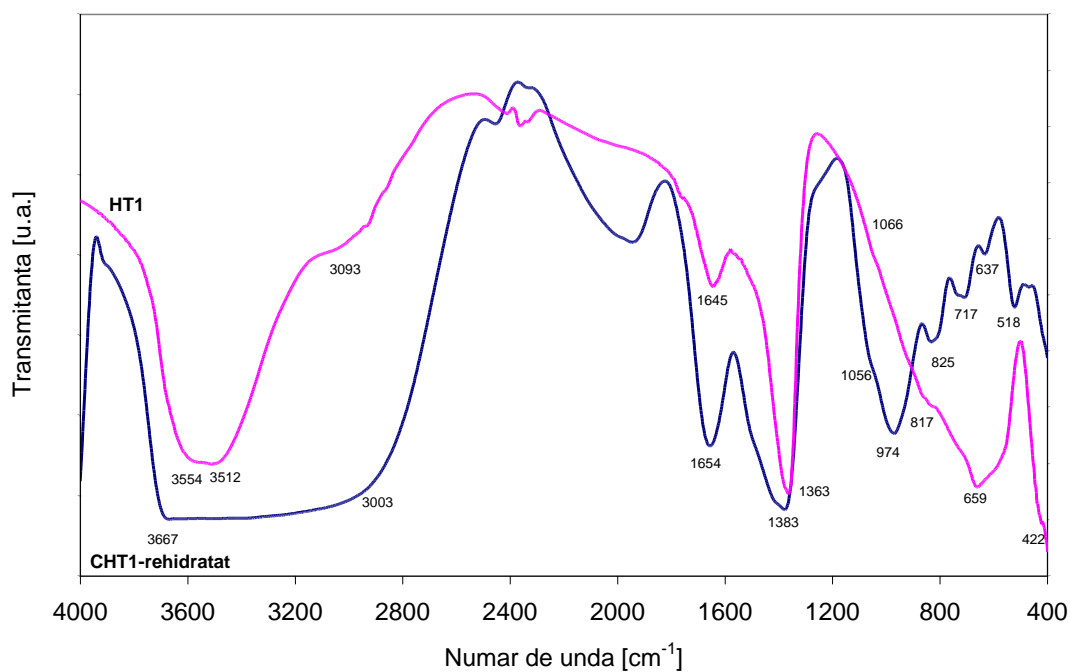


Figura 98. Spectrele FT-IR pentru materialul HT1 și CHT1 rehidratat

Spectrele FT-IR prezintă toate benzile caracteristice acestor tipuri de materiale, respectiv: o bandă largă în domeniul $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$, datorată vibrațiilor de valență ale grupărilor hidroxil aflate în lamelele de tip brucit, vibrații ale apei adsorbită fizic, vibrații ale legăturilor $\text{OH} \cdots \text{OH}$ și $\text{M} - \text{OH}$ din hidroxicarbonați; o altă bandă, cu maximul în jurul valorii de 3000 cm^{-1} , atribuită legăturilor de hidrogen dintre apă și anionii carbonat, prezenți în spațiul interstrat; banda aflată în domeniul $1650 - 1620\text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de deformare ale legăturilor apei ($\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$); maxime de absorbție aflate în domeniul $1400-1350\text{ cm}^{-1}$ datorate vibrațiilor de valență asimetrică ale carbonatului interstrat; umărul observat în domeniul $1050 - 1100\text{ cm}^{-1}$ datorat vibrațiilor de deformare a legăturilor $\text{Al} - \text{OH}$; banda de absorbție în domeniul $850 - 820\text{ cm}^{-1}$, datorată vibrațiilor de deformare în afara planului ale carbonatului; banda de absorbție din domeniul $670-620\text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de deformare în plan ale carbonatului; banda de absorbție în domeniul $590 - 560\text{ cm}^{-1}$, datorată vibrațiilor de valență și deformare ale legăturilor $\text{M} - \text{O}$, $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ și $\text{O} - \text{M} - \text{O}$; banda din domeniul $460 - 420\text{ cm}^{-1}$, cu maxime datorate vibrațiilor legăturilor $\text{Mg} - \text{OH}$, $\text{Al} - \text{OH}$ și $\text{Zn} - \text{OH}$ din rețeaua octaedrică a straturilor de tip brucit.

Pentru toate materialele rehidratate s-au observat deplasări ale principalelor benzi de absorbție spre valori mai mari ale numerelor de undă și apariția unui maxim de absorbție la valoarea de 974 cm^{-1} , în cazul materialului CHT1-rehidratat, datorată vibrațiilor cromatului. Pentru celelalte materiale, acest maxim este mai puțin vizibil, probabil datorită cantității mai mici de cromat care a fost adsorbit, el fiind ecranat și suprapunându-se peste celelalte benzi de absorbție prezente în acest domeniu.

În sistemul obținut prin punerea în contact a hidroxizilor dublu stratificați calcinați cu soluții apoase de cromat există o competiție între trei anioni: carbonat, hidroxil și cromat.

În toate experimentele de sorbție, valoarea pH-ului după realizarea echilibrului (pH_e) a crescut cu 2 – 3 unități față de cea inițială (în sistem există anioni hidroxil în exces față de necesarul reconstrucției rețelei de tip brucit). Acest exces poate fi datorat și schimbului ionic între cromat și hidroxil. Astfel, reconstrucția hidroxizilor dublu stratificați prin efect de memorie se poate realiza pe mai multe căi: reconstrucția straturilor de hidroxizi prin rehidratarea oxizilor, adsorbția cromatului și a carbonatului în spațiul interstrat datorită atracției electrostatice de către stratul de tip brucit reconstruit prin hidratare, încărcat puternic pozitiv, urmată aproape concomitent de schimbul ionic între cromat și carbonat, schimbul ionic reversibil între cromat și hidroxil, adsorbția cromatului pe stratul de tip brucit. Adsorbția fizică este, probabil, fenomenul care a prezentat cea mai mare pondere în procesul de reținere a anionului cromat.

Valorile capacităților de sorbție la echilibru sunt în concordanță și cu cele ale suprafețelor specifice ale materialelor calcinate (cea mai mare valoare a capacității de sorbție a prezentat-o CHT1, materialul care posedă o suprafață specifică de $244 \text{ m}^2/\text{g}$). Materialele CHT2, CHT3 și CHT4 au prezentat valori apropiate ale capacității de sorbție la echilibru, în concordanță cu suprafețele specifice, care au, de asemenea, valori apropiate.

5. CONCLUZII

Întrucât procesul de sorbție în sistem lichid – solid este influențat de o multitudine de factori, au fost efectuate cercetări preliminare care au vizat influența anumitor factori asupra procesului sorbției Cr(VI) pe hidroxizii dublu stratificați calcinați și care au permis stabilirea condițiilor optime ale procesului.

Studiile privind influența diferiților factori asupra procesului de sorbție a ionului cromat pe hidroxizii dublu stratificați calcinați au indicat că procesul este favorizat la fracțiuni granulometrice mici, raport S : L mare și agitare intensă. Ca atare, studiile privind echilibrul și cinetica procesului de sorbție a cromatului pe hidroxizii dublu stratificați de tipul Mg/Zn-Al, au fost realizate pe materiale cu dimensiuni ale particulelor $< 80 \mu\text{m}$, la raportul solid : lichid = 1 g/L și o viteză de rotație a agitatorului de 200 rot/min.

Studiile privind echilibrul procesului au relevat faptul că cele mai ridicate valori ale capacităților de sorbție la echilibru (4,7 – 33 mg/g, funcție de concentrația inițială a soluției) și ale randamentului de îndepărtare a cromatului (100 – 69,7 %) au corespuns materialului CHT1. Odată cu introducerea în straturile hidroxizilor dublu stratificați a cationului Zn^{2+} , capacitățile de sorbție la echilibru au scăzut, iar materialul cu cea mai scăzută capacitate de sorbție a fost CHT5. Valorile capacităților de sorbție la echilibru au fost apropiate pentru materialele ce conțin ambii cationi divalenti (Mg^{2+} și Zn^{2+}) în stratul de tip brucit.

Randamentele de reținere a cromului hexavalent au fost maxime la concentrații inițiale scăzute; odată cu creșterea concentrațiilor inițiale ale Cr(VI), randamentele de reținere a Cr(VI) au fost mai mici. Totuși, materialul CHT1 a reținut cromul hexavalent cu un randament de 70 %, iar pe materialele CHT2, CHT3 și CHT4 s-au atins randamente de cca 30 % pentru soluția cu concentrația inițială maximă (50 mg/L).

Valorile pH-ului de echilibru au crescut cu aproximativ 3 unități în cazul sorbției Cr(VI) pe materialele CHT1 – CHT4. La utilizarea materialului CHT5, valorile pH-ului de echilibru au crescut cu 0,5 – 0,7 unități.

Modelarea echilibrului sorbției s-a realizat prin regresie nelineară, utilizând patru ecuații de echilibru (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson), în două cazuri: cu estimarea de către program a tuturor constantelor care intervin în ecuații și cu atribuirea valorii capacității maxime de sorbție (q_{\max}) conform valorii obținute experimental și estimarea de către program a celorlalte constante. S-a demonstrat că utilizarea numărului maxim de parametri la modelare duce la obținerea unor erori de calcul mai mici. În cazul estimării tuturor parametrilor izotermelor de sorbție luate pentru analiză, cele mai mari valori ale coeficientului R^2 și cele mai mici valori ale coeficienților E și Δq au fost obținute la modelarea rezultatelor experimentale după izoterma Langmuir-Freundlich, pentru toți hidroxizii dublu stratificați studiați. Se poate afirma, prin urmare, că izoterma Langmuir-Freundlich modelează echilibrul procesului de sorbție a anionului cromat pe cele cinci materiale pe întreg domeniul de concentrații studiat.

Dintre parametrii izotermelor de sorbție, cei care descriu procesul ca fiind favorabil sau nefavorabil (coeficientul n din ecuația Freundlich și factorul de separare R_L din ecuația Langmuir) au prezentat valori care arată că procesul de sorbție a cromatului este un proces favorabil din punct de vedere termodinamic.

Deși cinetica sorbției cromului hexavalent a fost studiată pe durata a 600 de minute, rezultatele au indicat atingerea capacității de sorbție la echilibru în circa 480 de minute.

Cinetica procesului de sorbție a fost modelată prin regresie nelineară, utilizând patru modele cinetice: modelul cineticii de pseudo-ordin 1 (modelul Lagergren), modelul cineticii de pseudo-ordin 2, modelul multiplex modificat și modelul Elovich. Coeficienții de corelare R^2 au variat în ordinea: modelul cineticii de pseudo-ordin doi > modelul multiplex modificat > modelul Lagergren > modelul Elovich, iar valorile deviației standard normalizate (Δq) și erorii medii relative (E) au scăzut în aceeași ordine, ceea ce duce la concluzia că cea mai bună descriere a comportamentului rezultatelor experimentale în cinetica procesului de sorbție a cromatului pe materialele calcinate studiate este dată de modelul cineticii de pseudo-ordin 2. Valorile capacității de sorbție la echilibru calculate după ecuația cineticii de pseudo-ordin 2 și obținute din studiul echilibrului sorbției sunt apropiate, acest lucru confirmând acuratețea datelor experimentale.

A fost propus un mecanism al sorbției Cr(VI) pe hidroxizii dublu stratificați calcinați prin corelarea informațiilor obținute în urma studiului echilibrului și cineticii procesului cu analiza structurală a produșilor obținuți în urma procesului de sorbție.

Difractogramele de raze X ale hidroxizilor dublu stratificați sintetizați (HTa) și a celor calcinați rezultați după sorbție cromatului (CHTa-rehidratat) au ilustrat faptul că, la introducerea materialelor calcinate în soluții de cromat, hidroxizii dublu stratificați revin la structura inițială, stratificată, tipică pentru acest tip de materiale (fenomen cunoscut ca efect de memorie). Un comportament aparte l-a prezentat materialul HT5. Calcinarea acestuia la oricare dintre temperaturile la care procesul cu pierdere de masă are viteză mică (250, 300 sau 500 °C) duce la formarea oxidului de zinc în forma zincit, cristalizat în sistem hexagonal, compus stabil, care nu prezintă efect de memorie.

Parametrii de rețea, pentru fiecare dintre materialele inițiale și rehidratate, au prezentat valori apropiate. Acest lucru sugerează faptul că anionul CrO_4^{2-} adsorbit nu a fost inclus în spațiul interstrat datorită prezenței anionului CO_3^{2-} , care are cea mai ridicată afinitate pentru straturile bazice ale hidroxizilor dublu stratificați. Totuși,

anionul CrO_4^{2-} este prezent în structura hidroxizilor dublu stratificați rehidratați în soluții ale anionului, acest lucru fiind demonstrat de spectrele FT-IR, care prezintă o bandă de absorbție caracteristică pentru cromat.

Deoarece, după realizarea experimentelor de sorbție, valorile pH-ului au crescut cu 2 – 3 unități față de valoarea inițială, rezultă că în sistem, după realizarea echilibrului, există anioni OH^- în exces față de necesarul reconstrucției rețelei de tip brucit. Acest exces poate fi datorat schimbului ionic între cromat și hidroxil.

În concluzie, în sistemul obținut prin punerea în contact a hidroxizilor dublu stratificați calcinați cu soluții apoase de cromat există o competiție între trei anioni: carbonat, hidroxil și cromat. Astfel, reconstrucția hidroxizilor dublu stratificați prin efect de memorie se realizează prin intermediul mai multor fenomene: reconstrucția straturilor de hidroxizi prin rehidratarea oxizilor, adsorbția cromatului și a carbonatului în spațiul interstrat datorită atracției electrostatice de către stratul de tip brucit reconstruit prin hidratare, încărcat puternic pozitiv, urmată aproape concomitent de schimbul ionic între cromat și carbonat, schimbul ionic reversibil între cromat și hidroxil, adsorbția cromatului pe stratul de tip brucit. Adsorbția fizică este, probabil, fenomenul care a prezentat cea mai mare pondere în procesul de reținere a anionului cromat, capacitățile de sorbție la echilibru variind în concordanță cu suprafețele specifice ale materialelor calcinate.

VIII. REȚINEREA Cr(VI) DIN APE UTILIZÂND HIDROXIZII DUBLU STRATIFICAȚI DE TIP Mg/Zn-Al-CO₃ NECALCINAȚI

1. STUDII PRIVIND ECHILIBRUL PROCESULUI

a. Mod de lucru

Studiile privind echilibrul procesului de sorbție a cromatului au fost realizate pe toți hidroxizii dublu stratificați obținuți prin sinteză. Modul de lucru utilizat la aceste experimente a fost similar modului de lucru utilizat la studiile privind echilibrul procesului de sorbție pe hidroxizii dublu stratificați calcinați.

Capacitatea de sorbție la echilibru a fost calculată conform relației (9).

Randamentul de îndepărtare a cromului hexavalent s-a calculat conform relației (10).

b. Rezultate experimentale

Datele experimentale și de calcul privind echilibrul de sorbție a cromatului pe cele cinci materiale sunt prezentate în tabelele 40 – 44 și figurile 99 – 103.

Tabelul 40. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul HT1, granulație 0 – 80 μm, raport S : L = 1 g/L, $v_{rot} = 200$ rot/min, $pH_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
5,26	0	5,26	6,95	100,0
10,1	0,16	9,95	6,88	98,4
15,2	2,56	12,6	6,91	83,1
18,8	6,06	12,7	6,93	67,8
23,6	9,52	14,1	6,88	59,7
30,5	16,6	13,9	7,17	45,6
34,3	19,8	14,5	7,09	42,3
39,2	24,1	15,1	7,06	38,5
43,6	28,7	14,9	7,16	34,2
47,2	32,2	15,0	7,17	31,8

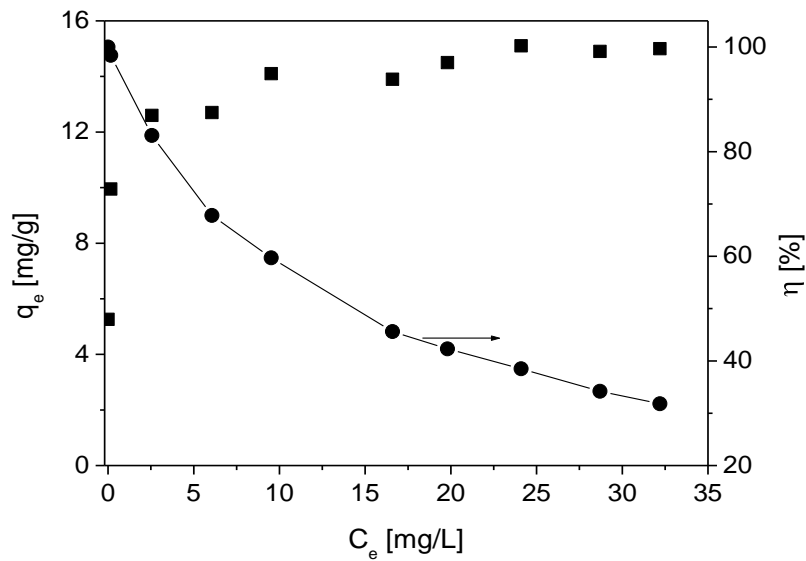


Figura 99. Variația capacității de sorbție a materialului HT1 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Tabelul 41. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul HT2, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
5,26	2,26	3,00	7,14	57,0
10,1	5,93	4,18	7,18	41,3
14,2	9,54	4,63	7,14	32,8
19,4	14,4	4,96	7,11	25,8
23,5	18,3	5,22	7,10	22,1
30,1	23,8	6,32	7,18	20,9
34,3	27,9	6,42	7,16	18,6
39,2	31,9	7,19	7,17	18,6
43,6	36,3	7,24	7,12	16,7
50,0	42,1	7,92	7,20	15,8

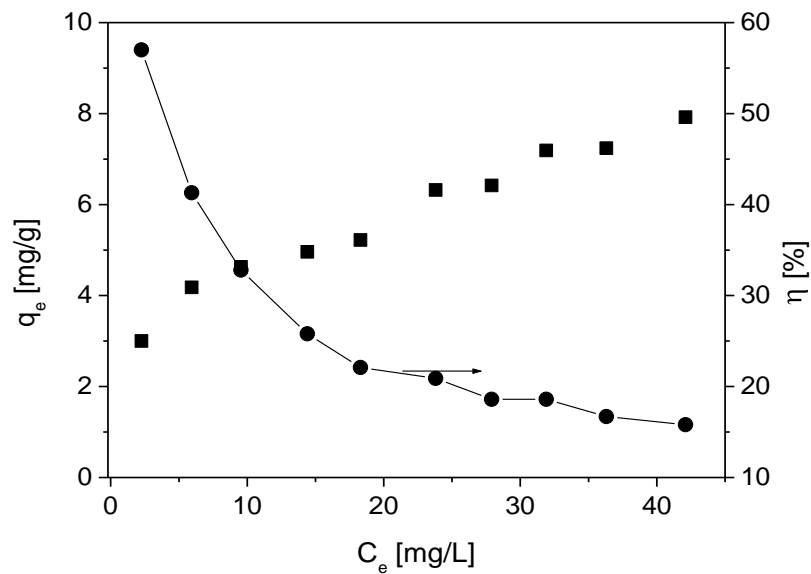


Figura 100. Variația capacității de sorbție a materialului HT2 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Tabelul 42. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul HT3, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
5,26	1,76	3,50	7,15	66,5
10,1	4,81	5,30	7,13	52,4
15,2	8,53	6,65	7,25	43,9
19,6	13,0	6,54	7,21	33,7
23,6	16,3	7,27	7,09	30,9
30,1	22,7	7,39	7,18	24,6
34,3	26,3	7,98	7,18	23,3
39,2	30,9	8,23	7,08	21,2
43,6	34,4	9,15	7,18	21,1
48,8	38,9	9,85	7,15	20,3

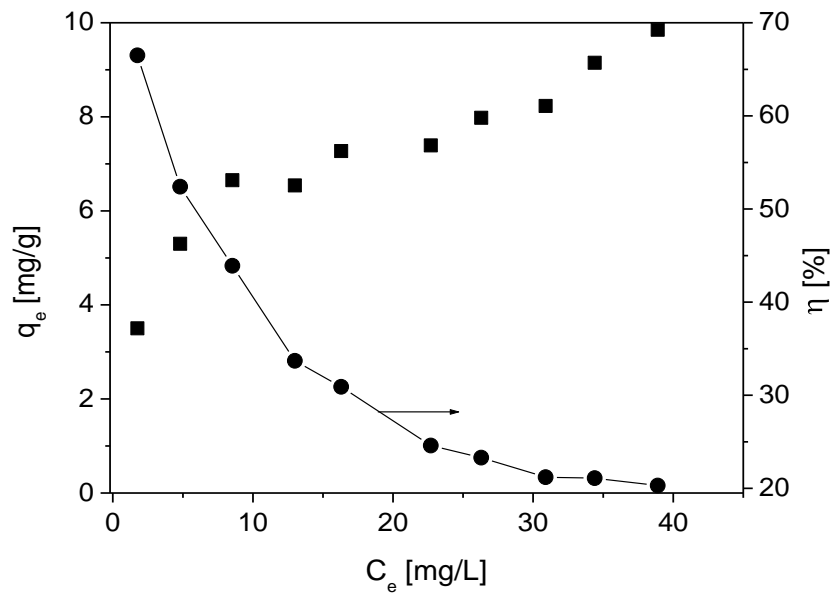


Figura 101. Variația capacității de sorbție a materialului HT3 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Tabelul 43. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul HT4, granulație 0 – 80 μ m, raport S : L = 1 g/L, $v_{rot} = 200$ rot/min, $pH_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
5,26	1,93	3,33	6,92	63,3
10,1	5,27	4,84	7,17	47,8
15,2	9,22	5,96	7,18	39,3
19,6	13,4	6,21	7,05	31,6
23,6	17,3	6,24	7,09	26,7
30,2	22,9	7,19	7,17	24,2
34,3	26,9	7,33	7,13	21,6
39,2	31,5	7,63	7,16	19,6
42,0	33,7	8,28	7,12	19,8
48,3	39,7	8,61	7,13	17,8

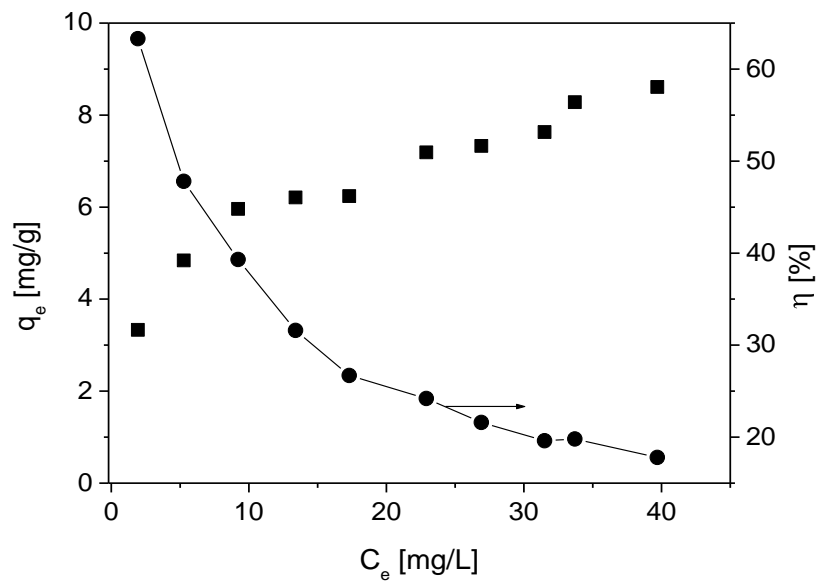


Figura 102. Variația capacității de sorbție a materialului HT4 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Tabelul 44. Datele experimentale și de calcul ale sorbției cromatului pe materialul HT5, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, timp = 10 ore

C_i [mg/L]	C_e [mg/L]	q_e [mg/g]	pH_e	η [%]
5,26	0	5,26	6,97	100,0
10,1	0	10,1	6,91	100,0
15,2	0	15,2	7,05	100,0
18,8	0,13	18,7	7,01	99,3
23,6	0,82	22,7	7,07	96,5
27,4	2,37	25,0	7,01	91,3
34,3	4,29	30,0	7,12	87,5
39,2	7,12	32,0	7,16	81,8
43,6	10,6	32,9	7,05	75,7
48,5	14,8	33,7	6,94	69,5

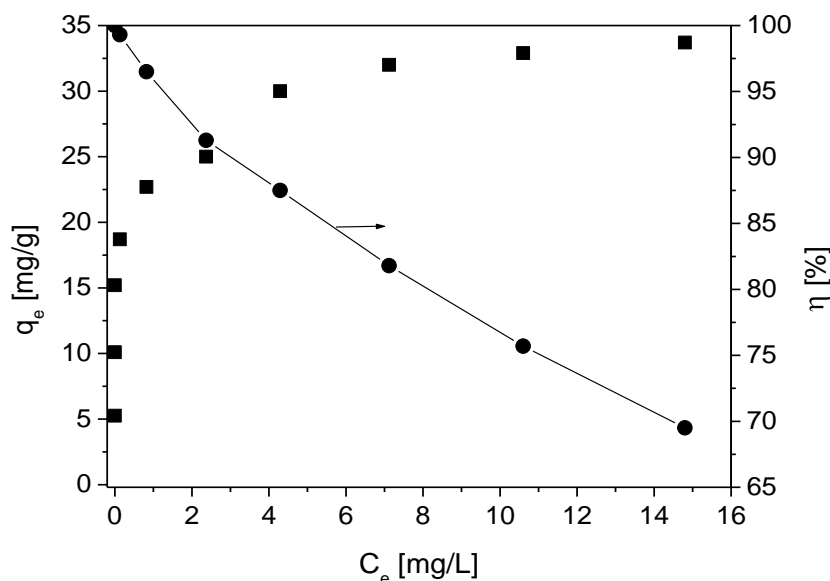


Figura 103. Variația capacității de sorbție a materialului HT5 și a randamentului de sorbție cu concentrația de echilibru a Cr(VI)

Din datele prezentate rezultă că cele mai ridicate valori ale capacităților de sorbție la echilibru (5,26 – 33,7 mg/g, funcție de concentrația inițială a soluției) și ale randamentului de îndepărtare a cromatului (100 – 69,5 %) au corespuns materialului HT5. Materialul HT1 a prezentat valori ale capacităților de sorbție la echilibru cuprinse între 5,26 – 15,0 mg/g, funcție de concentrația inițială a Cr(VI) în soluție și randamente de îndepărtare a cromului hexavalent cuprinse între 100 – 31,8 %. Substituțiile între cationii Mg^{2+} și Zn^{2+} din rețelele hidroxizilor dublu stratificați au determinat scăderea accentuată a capacității de sorbție la echilibru și, de asemenea, a randamentului de îndepărtare a cromatului din ape, la concentrații inițiale ale cromatului mari.

Valorile capacităților de sorbție la echilibru și ale randamentelor de îndepărtare a cromatului au fost relativ apropiate în cazul materialelor HT2 – HT4.

Randamentele de reținere a cromului hexavalent au fost maxime la concentrații inițiale scăzute; odată cu creșterea concentrațiilor inițiale ale Cr(VI) randamentele procesului de eliminare a cromatului au scăzut. Materialul HT5 îndepărtează 69,5 %, materialul HT1 31,8 % iar materialele CHT2, CHT3 și CHT4 îndepărtează cca 20 % din cromul prezent în soluția cu concentrația inițială maximă luată în studiu (50 mg/L).

pH-ul de echilibru se menține la valorile pH-ului inițial al soluțiilor ($pH_i = 7 \pm 0,2$).

c. Modelarea echilibrului sorbției [237]

Modelarea echilibrului sorbției s-a realizat prin regresie nelineară, utilizând patru ecuații de echilibru, respectiv izoterma Langmuir (ecuația 11), izoterma Freundlich (ecuația 13), izoterma Langmuir-Freundlich (ecuația 14) și izoterma Redlich-Peterson (ecuația 15). Cele patru ecuații au fost comparate atât prin coeficientul de corelare (R^2), generat de programul utilizat la regresie, cât și de eroarea medie relativă (E) și deviația standard normalizată (Δq). Coeficienții E și Δq au fost calculați din datele experimentale și datele obținute la modelare, conform ecuațiilor (16) și (17). A fost luată ca ecuație care modelează datele experimentale ecuația cu valoarea cea mai

mare a coeficientului R^2 (cea mai apropiată de unitate) și cu valorile cele mai mici ale coeficienților E și Δq .

Rezultatele modelării datelor experimentale sunt prezentate în tabelul 45. În figurile 104 – 113 se prezintă, pentru fiecare material, curbele de echilibru utilizând cele patru modele.

Tabelul 45. Parametrii izotermelor obținuți prin modelarea prin regresie neliniară a sorbției Cr(VI) utilizând hidroxizii dublu stratificați sintetizați

Model	q_{\max}	K	n	R^2	Δq	E
HT1						
Langmuir	9,59	2,35	-	0,8029	52,8	27,9
Freundlich	-	5,99	6,61	0,9941	51,5	26,5
Langmuir-Freundlich	25,8	$4,26 \cdot 10^{-3}$	0,22	0,9962	51,5	26,5
Redlich-Peterson	3,56	54,7	0,86	0,9959	51,7	26,7
HT2						
Langmuir	9,04	0,32	-	0,9879	36,6	13,4
Freundlich	-	3,63	4,11	0,9541	34,1	11,6
Langmuir-Freundlich	9,90	0,26	0,77	0,9952	33,6	11,3
Redlich-Peterson	7,07	0,55	0,91	0,9947	35,4	12,5
HT3						
Langmuir	8,36	0,15	-	0,8991	28,1	7,90
Freundlich	-	2,18	2,98	0,9843	24,8	6,13
Langmuir-Freundlich	12,6	1,05	0,35	0,9845	23,6	6,09
Redlich-Peterson	6,62	52,9	0,67	0,9843	25,7	6,33
HT4						
Langmuir	8,89	0,23	-	0,9440	8,78	0,77
Freundlich	-	2,97	3,49	0,9871	4,99	0,25
Langmuir-Freundlich	22,5	$6,99 \cdot 10^{-3}$	0,39	0,9887	4,69	0,22
Redlich-Peterson	2,73	3,28	0,76	0,9879	4,81	0,23
HT5						
Langmuir	30,9	8,51	-	0,5351	63,4	40,2
Freundlich	-	23,8	7,38	0,9648	58,9	39,0
Langmuir-Freundlich	86,3	0,38	0,80	0,9656	57,8	33,4
Redlich-Peterson	11,9	24,6	0,87	0,9554	58,7	34,4

Din datele prezentate în tabelul 45 se observă că valorile coeficienților R^2 , E și Δq sunt apropiate în cazul modelării rezultatelor experimentale după izotermele Langmuir, Freundlich și Langmuir-Freundlich. Totuși, cele mai mari valori ale coeficienților R^2 și cele mai mici valori ale coeficienților E și Δq s-au obținut în cazul modelării rezultatelor experimentale după izoterma Langmuir-Freundlich.

Utilizând modelul Redlich-Peterson, s-au obținut valori apropiate de unitate ale factorului de neomogenitate n, acest aspect determinând ca izoterma Redlich-Peterson să se reducă la cea a lui Langmuir. De asemenea, valorile coeficientului n din modelul Freundlich arată o bună afinitate a hidroxizilor dublu stratificați pentru anionul cromat.

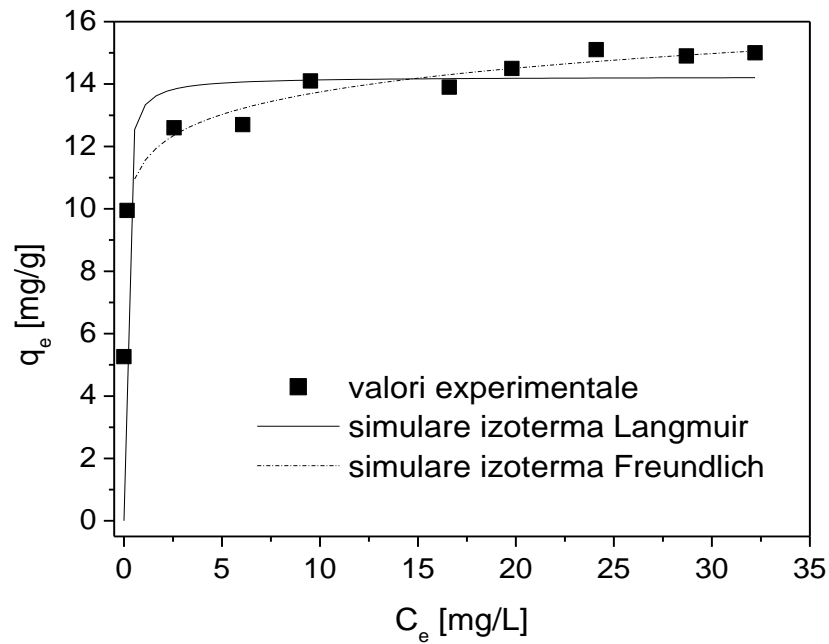


Figura 104. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT1 utilizând ecuațiile Langmuir și Freundlich

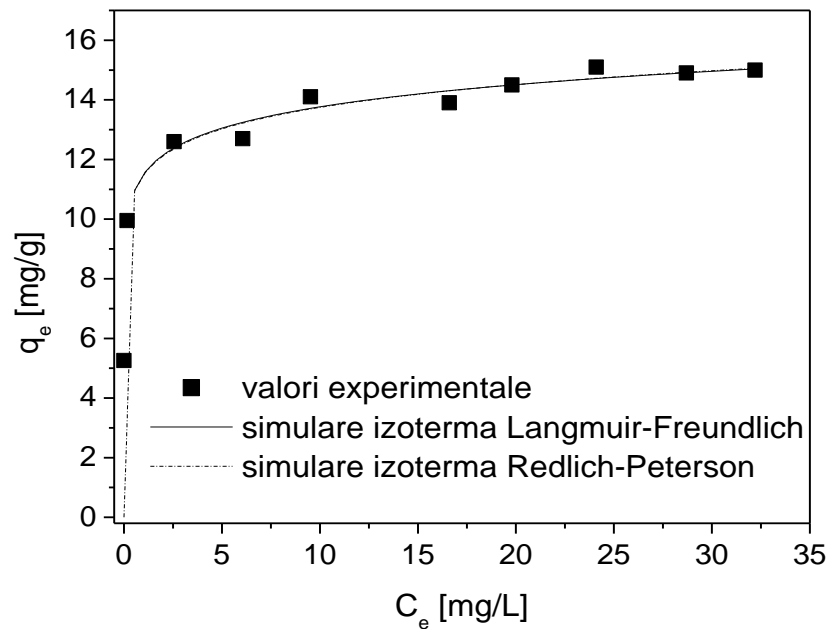


Figura 105. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT1 utilizând ecuațiile Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson

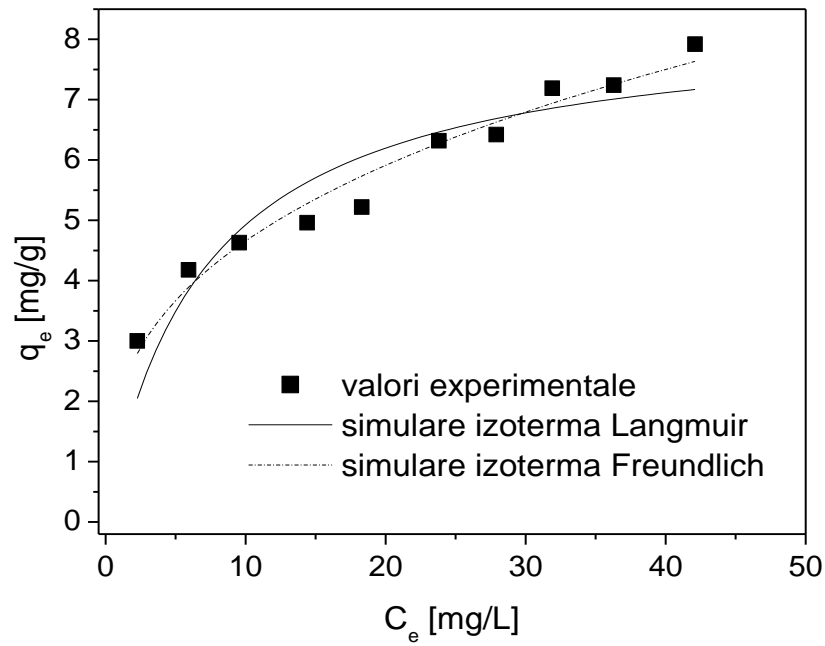


Figura 106. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT2 utilizând ecuațiile Langmuir și Freundlich

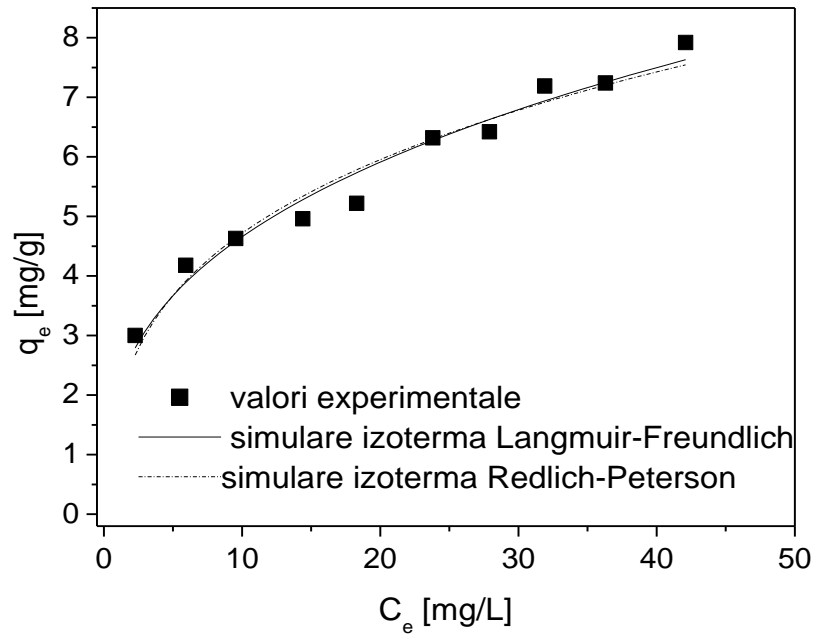


Figura 107. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT2 utilizând ecuațiile Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson

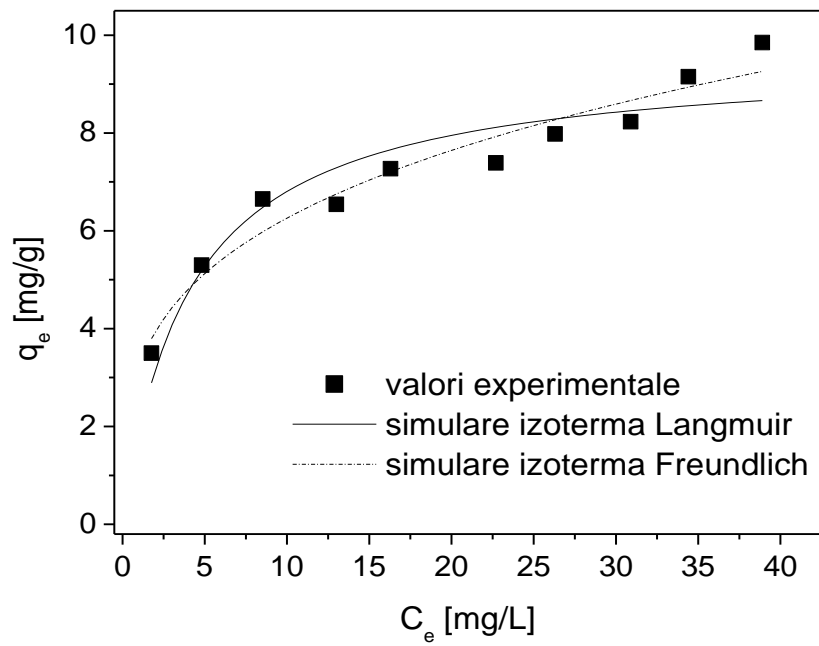


Figura 108. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT3 utilizând ecuațiile Langmuir și Freundlich

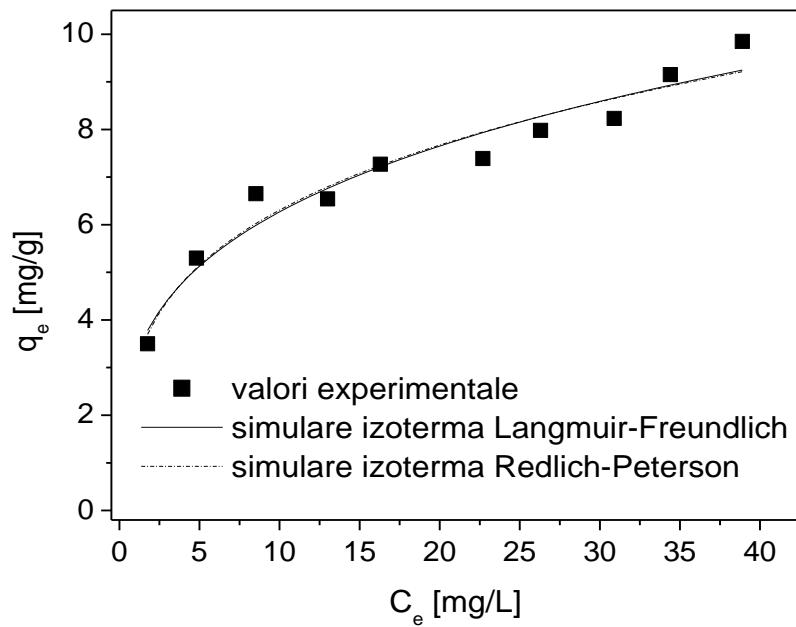


Figura 109. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT3 utilizând ecuațiile Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson

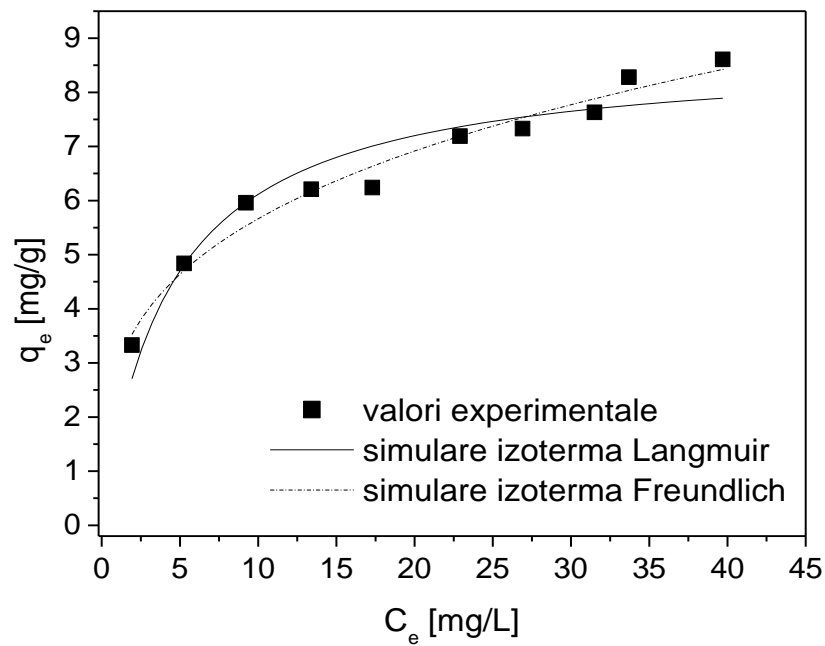


Figura 110. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT4 utilizând ecuațiile Langmuir și Freundlich

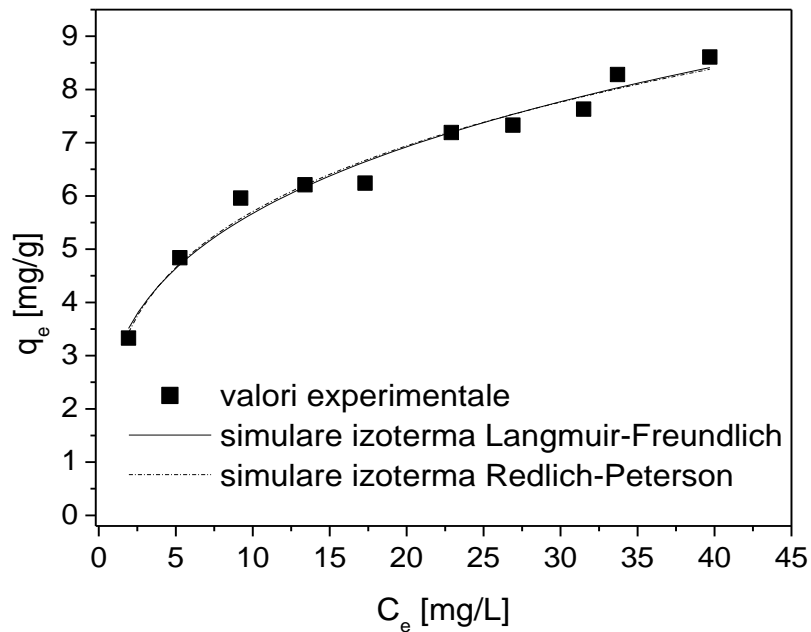


Figura 111. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT4 utilizând ecuațiile Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson

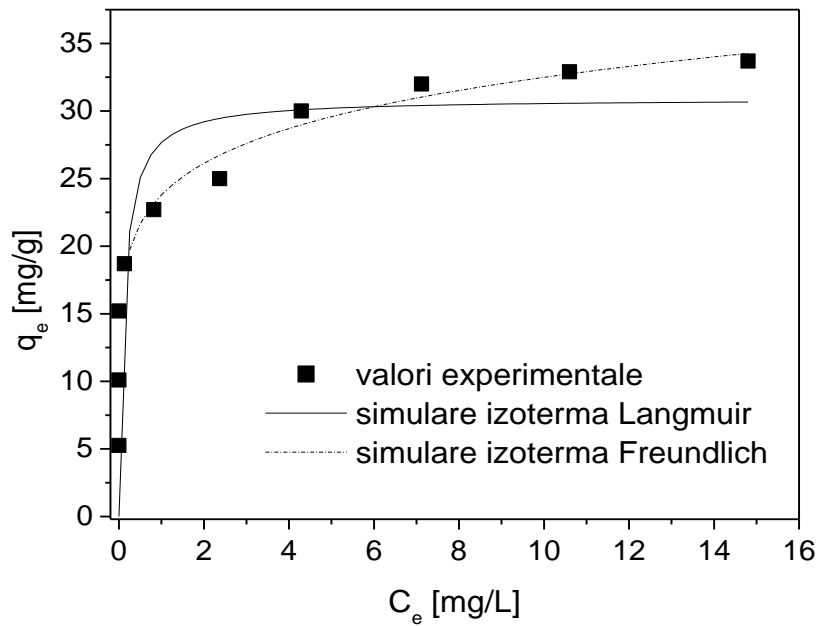


Figura 112. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT5 utilizând ecuațiile Langmuir și Freundlich

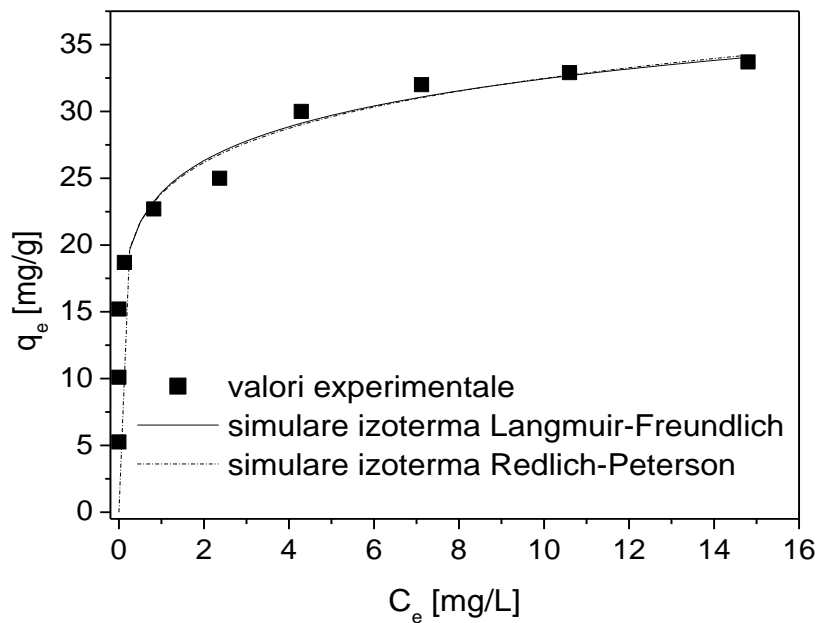


Figura 113. Modelarea echilibrului sorbției cromatului pe materialul HT5 utilizând ecuațiile Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson

Având în vedere că valorile coeficienților R^2 , E și Δq sunt apropiate în cazul modelării datelor experimentale după izotermele Freundlich, Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson, curbele rezultate în urma simulărilor după aceste izoterme prezintă aluri asemănătoare.

Pornind de la constanta Langmuir K_L , s-a calculat factorul de separare sau parametrul de echilibru, R_L , conform relației (12). În tabelul 46 sunt prezentate valorile factorului de separare R_L , iar figurile 114 - 118 prezintă variația factorului de separare și a randamentelor de epurare a Cr(VI) cu concentrația inițială a soluțiilor utilizate.

Tabelul 46. Valorile calculate ale factorului de separare R_L

Material	C_i [mg/L]	K_L [L/mg]	R_L
HT1	5,26	2,35	$7,48 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$4,04 \cdot 10^{-2}$
	15,2		$2,72 \cdot 10^{-2}$
	18,8		$2,21 \cdot 10^{-2}$
	23,6		$1,77 \cdot 10^{-2}$
	30,5		$1,38 \cdot 10^{-2}$
	34,3		$1,22 \cdot 10^{-2}$
	39,2		$1,07 \cdot 10^{-2}$
	43,6		$0,97 \cdot 10^{-2}$
	47,2		$0,89 \cdot 10^{-2}$
HT2	5,26	0,32	$37,3 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$23,6 \cdot 10^{-2}$
	14,2		$18,0 \cdot 10^{-2}$
	19,4		$13,9 \cdot 10^{-2}$
	23,5		$11,7 \cdot 10^{-2}$
	30,1		$9,41 \cdot 10^{-2}$
	34,3		$8,35 \cdot 10^{-2}$
	39,2		$7,38 \cdot 10^{-2}$
	43,6		$6,69 \cdot 10^{-2}$
	50,0		$5,88 \cdot 10^{-2}$
HT3	5,26	0,15	$55,9 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$39,8 \cdot 10^{-2}$
	15,2		$30,5 \cdot 10^{-2}$
	19,6		$25,4 \cdot 10^{-2}$
	23,6		$22,0 \cdot 10^{-2}$
	30,1		$18,1 \cdot 10^{-2}$
	34,3		$16,3 \cdot 10^{-2}$
	39,2		$14,5 \cdot 10^{-2}$
	43,6		$13,3 \cdot 10^{-2}$
	48,8		$12,0 \cdot 10^{-2}$
HT4	5,26	0,23	$45,2 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$30,1 \cdot 10^{-2}$
	15,2		$22,2 \cdot 10^{-2}$
	19,6		$18,1 \cdot 10^{-2}$
	23,6		$15,5 \cdot 10^{-2}$
	30,2		$12,6 \cdot 10^{-2}$
	34,3		$11,2 \cdot 10^{-2}$
	39,2		$9,98 \cdot 10^{-2}$
	42,0		$9,38 \cdot 10^{-2}$
	48,3		$8,26 \cdot 10^{-2}$

Tabelul 46. Continuare

Material	C_i [mg/L]	K_L [L/mg]	R_L
HT5	5,26	8,51	$2,18 \cdot 10^{-2}$
	10,1		$1,15 \cdot 10^{-2}$
	15,2		$0,77 \cdot 10^{-2}$
	18,8		$0,62 \cdot 10^{-2}$
	23,6		$0,49 \cdot 10^{-2}$
	27,4		$0,43 \cdot 10^{-2}$
	34,3		$0,34 \cdot 10^{-2}$
	39,2		$0,29 \cdot 10^{-2}$
	43,6		$0,27 \cdot 10^{-2}$
	48,5		$0,24 \cdot 10^{-2}$

Valorile calculate ale factorului de separare R_L , toate cuprinse în intervalul $0 < R_L < 1$, indică un echilibru favorabil procesului de sorbție a cromatului utilizând hidroxizii dublu stratificați sintetizați.

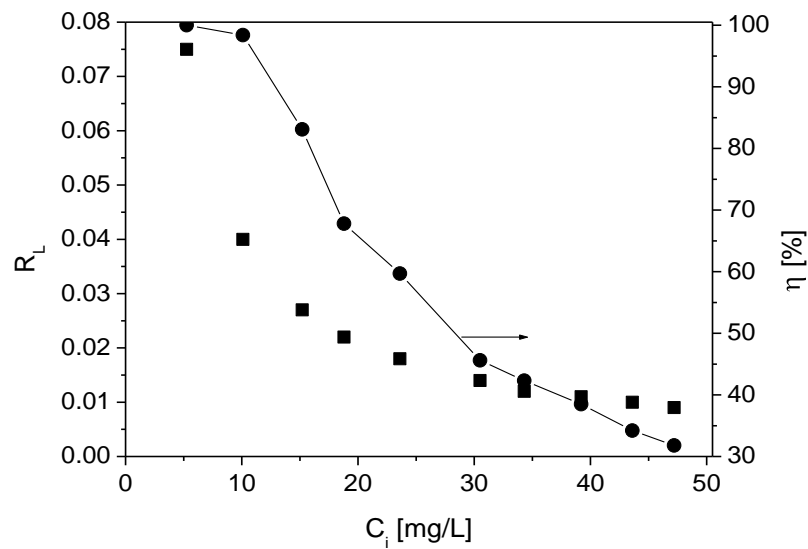


Figura 114. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului HT1 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

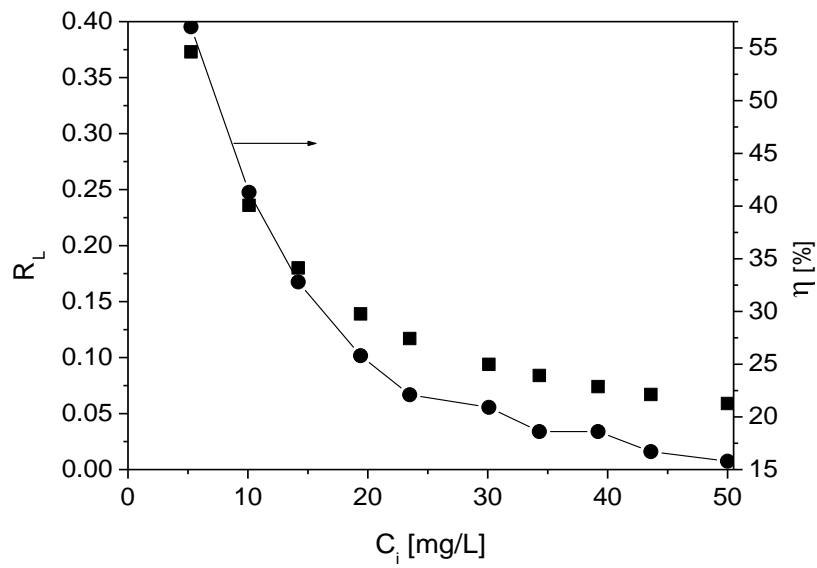


Figura 115. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului HT2 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

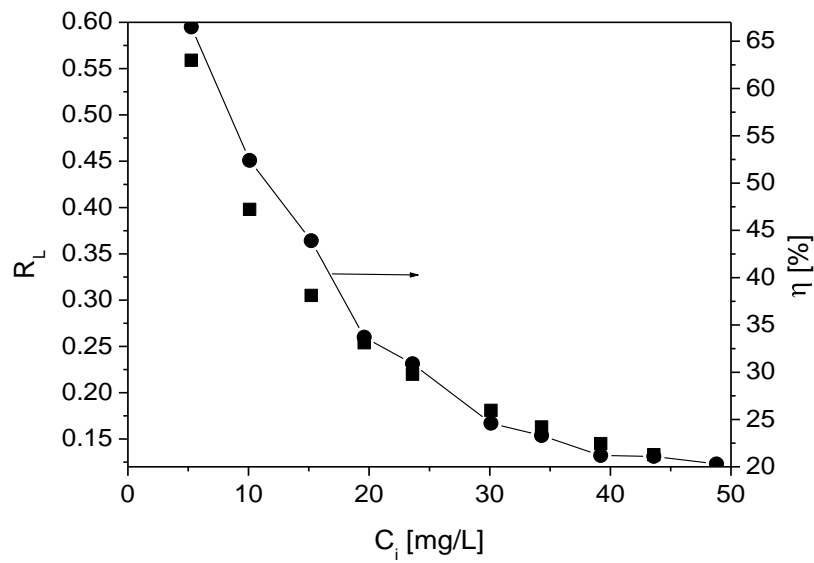


Figura 116. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului HT3 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

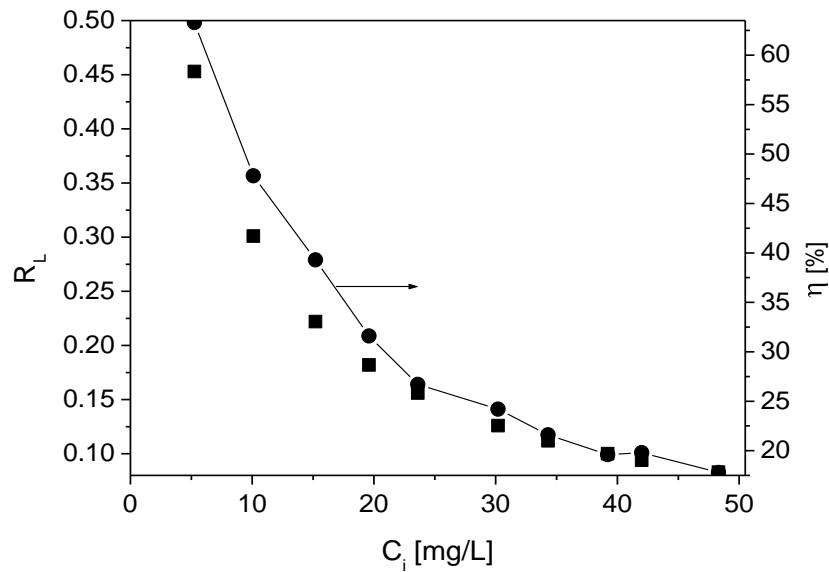


Figura 117. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului HT4 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

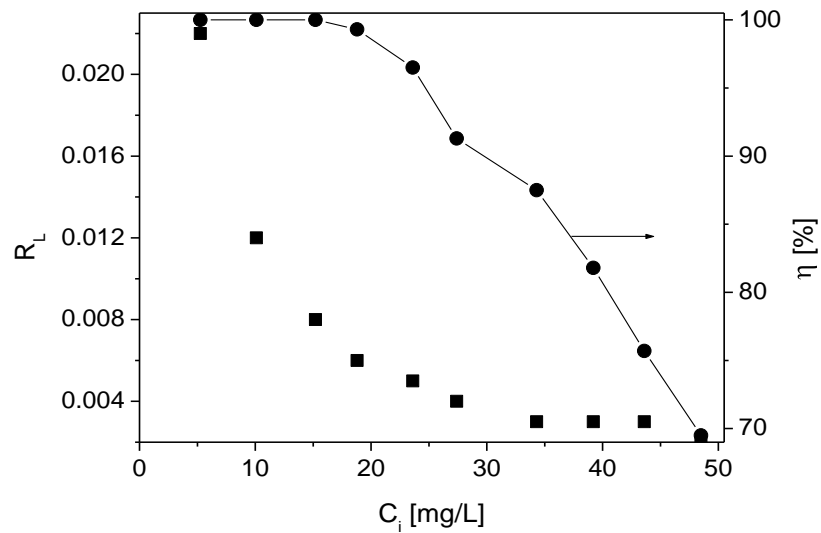


Figura 118. Variația factorului de separare R_L și a randamentului de sorbție a materialului HT5 cu concentrația inițială a soluțiilor de cromat

În figura 119 sunt prezentate izotermele de sorbție a cromatului utilizând cele cinci materiale sintetizate, modelate după ecuația Langmuir-Freundlich.

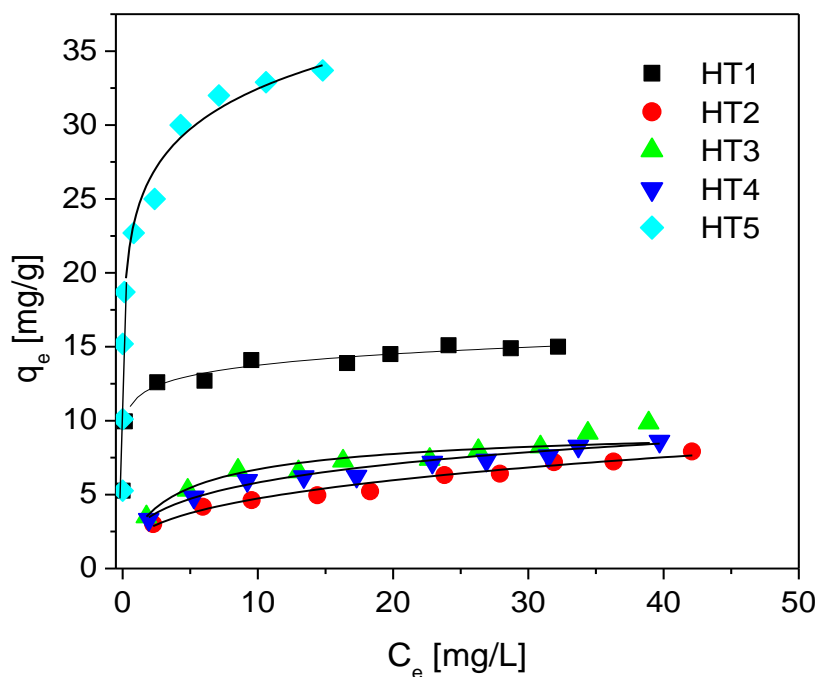


Figura 119. Izotermele de sorbție a Cr(VI) modelate cu ecuația Langmuir-Freundlich

Capacitățile de sorbție au scăzut în ordinea $HT5 > HT1 > HT3 > HT4 > HT2$. Materialele care conțin ambii cationi divalenți au prezentat capacități de sorbție apropiate.

2. STUDII PRIVIND CINETICA PROCESULUI

a. Mod de lucru

Studiile privind cinetica procesului de sorbție a cromatului au fost realizate utilizând hidroxizii dublu stratificați obținuți prin sinteză. În studiul cinetic al sorbției cromului hexavalent au fost utilizate soluții sintetice cu concentrația de 30 mg/L. Modul de lucru utilizat în experimentele privind cinetica procesului a fost similar modului de lucru utilizat în experimentele privind cinetica procesului de sorbție a cromatului pe hidroxizii dublu stratificați calcinați.

Capacitatea de sorbție la timpul t a fost calculată conform relației (18).

b. Rezultate experimentale

Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromatului pe cele cinci materiale sunt prezentate în tabelele 47–52 și figurile 120–124.

Tabelul 47. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul HT1, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $C_i = 29,5$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,5	0
10	21,8	7,68
20	20,0	9,50
30	19,9	9,61
45	19,3	10,2
60	19,4	10,1
90	19,4	10,0
120	19,7	9,84
180	19,3	10,2
240	19,3	10,2
300	19,4	10,1
360	19,5	10,0
480	19,4	10,1
600	19,5	9,95

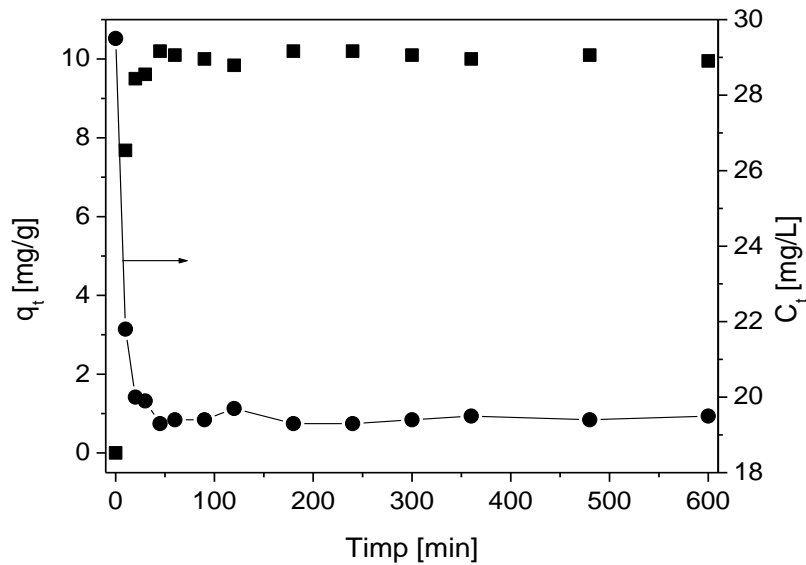


Figura 120. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului HT1 și a concentrației Cr(VI)

Tabelul 48. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul HT2, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $C_i = 29,5$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,5	0
10	22,4	7,06
20	21,8	7,68
30	21,6	7,94
45	21,3	8,16
60	21,4	8,11
90	21,4	8,13
120	21,3	8,17
180	21,6	7,89
240	21,3	8,17
300	21,6	7,92
360	21,5	7,96
480	21,3	8,16
600	21,3	8,18

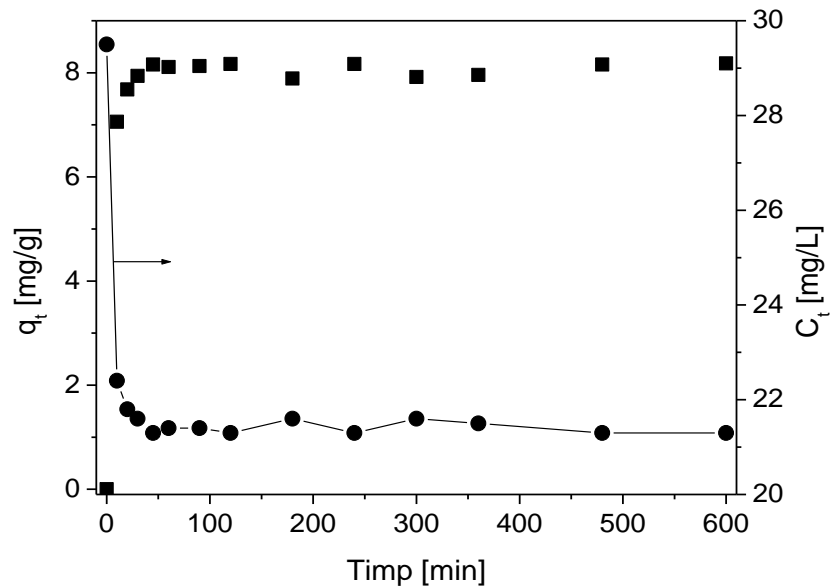


Figura 121. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului HT2 și a concentrației Cr(VI)

Tabelul 49. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul HT3, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $C_i = 29,5$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,5	0
10	23,8	5,68
20	23,4	6,07
30	23,1	6,41
45	22,9	6,52
60	22,9	6,55
90	22,9	6,58
120	22,9	6,61
180	22,9	6,61
240	22,9	6,58
300	22,9	6,60
360	22,9	6,63
480	23,0	6,53
600	23,0	6,42

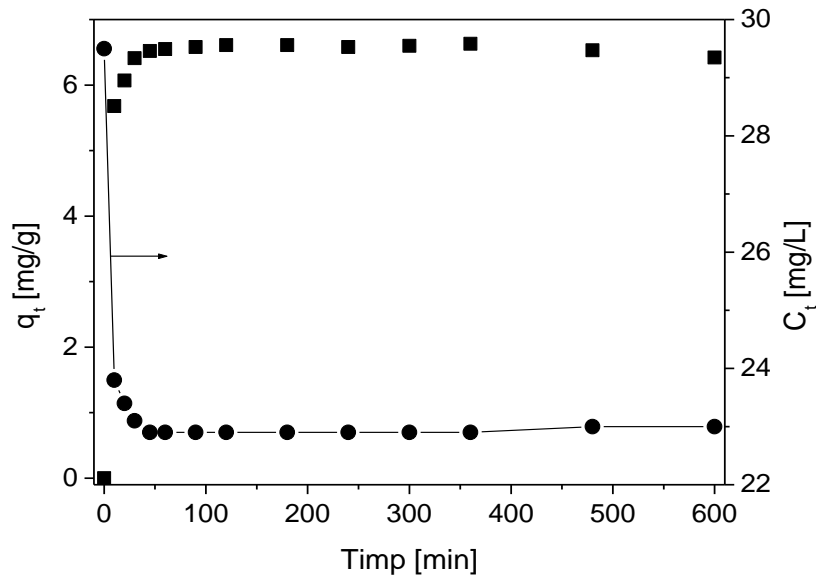


Figura 122. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului HT3 și a concentrației Cr(VI)

Tabelul 50. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul HT4, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $C_i = 29,8$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,8	0
10	23,3	6,48
20	22,4	7,35
30	22,4	7,42
45	22,3	7,47
60	22,3	7,46
90	22,2	7,62
120	22,2	7,58
180	22,2	7,60
240	22,0	7,78
300	22,0	7,75
360	22,2	7,64
480	22,1	7,71
600	22,2	7,58

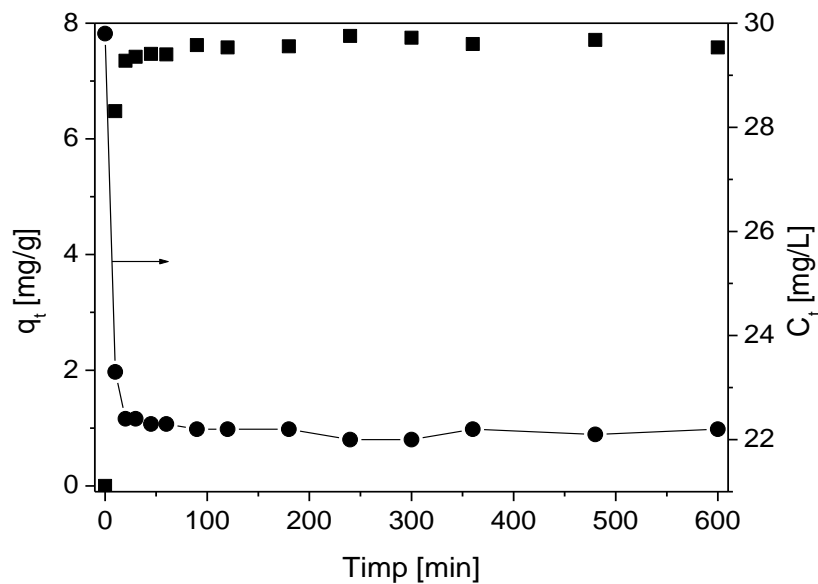


Figura 123. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului HT4 și a concentrației Cr(VI)

Tabelul 51. Datele experimentale și de calcul privind cinetica procesului de sorbție a cromului hexavalent pe materialul HT5, granulație 0 – 80 μm , raport S : L = 1 g/L, $v_{\text{rot}} = 200$ rot/min, $\text{pH}_i = 7 \pm 0,2$, $t = 20 \pm 2$ °C, $C_i = 29,8$ mg/L

Timp [min]	C_t [mg/L]	q_t [mg/g]
0	29,8	0
10	7,93	21,9
20	6,54	23,3
30	6,08	23,7
45	6,13	23,7
60	6,27	23,5
90	5,93	23,9
120	6,20	23,6
180	6,13	23,7
240	5,94	23,9
300	5,90	23,9
360	6,34	23,5
480	5,50	24,3
600	5,88	23,9

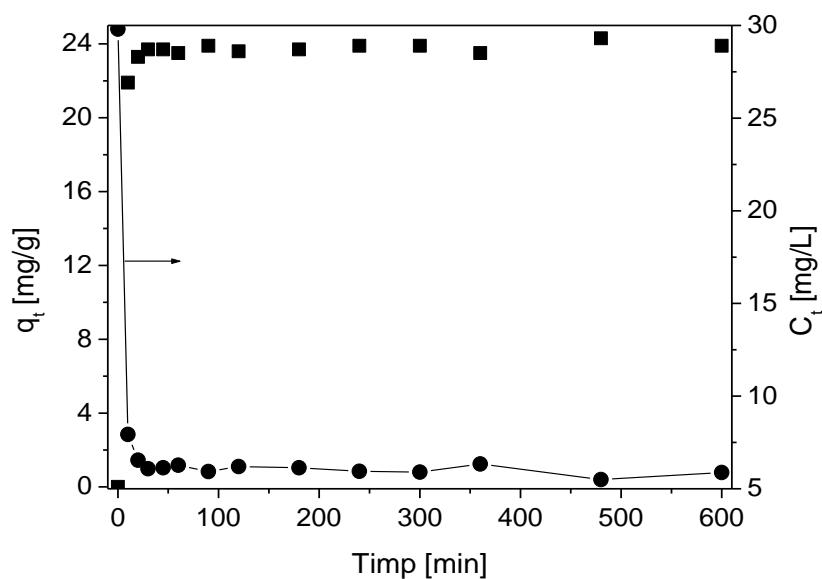


Figura 124. Variația în timp a capacității de sorbție a materialului HT5 și a concentrației Cr(VI)

Din datele prezentate se observă creșterea capacității de sorbție a materialelor, respectiv scăderea concentrației cromului în soluție, odată cu creșterea timpului de sorbție. Capacitatea de sorbție la echilibru a fost atinsă în circa 120 de minute pentru toate materialele studiate; după acest timp capacitatea de sorbție a materialelor, respectiv concentrația cromului hexavalent în soluție, nu au suferit modificări sensibile.

c. Modelarea cineticii sorbției [234, 237]

Cinetica procesului de sorbție a fost modelată pe domeniul perioadelor de timp în care capacitatea de sorbție a prezentat variații semnificative ($t = 0 - 120$ min). Modelarea s-a realizat prin regresie nelineară, utilizând patru ecuații cinetice: modelul cineticii de pseudo-ordin 1 (modelul Lagergren, ecuația 20), modelul cineticii de pseudo-ordin 2 (ecuația 22), modelul multiplex modificat (ecuația 24) și modelul Elovich (ecuația 26). Cele patru ecuații au fost comparate atât prin coeficientul de corelare (R^2), generat de programul utilizat la regresie, cât și de eroarea medie relativă (E) și deviația standard normalizată (Δq); acești coeficienți au fost calculați din datele experimentale și datele obținute la modelare, luând ca ecuație care modelează datele experimentale ecuația cu valoarea cea mai mare a coeficientului R^2 (cea mai apropiată de unitate) și cu valorile cele mai mici ale coeficienților E și Δq . Deviația standard normalizată (Δq) s-a calculat conform relației (16), iar eroarea medie relativă (E) conform relației (17).

Rezultatele modelării datelor experimentale sunt prezentate în tabelul 52, iar în figurile 125 – 134 se prezintă, pentru fiecare material, curbele cinetice obținute la simulare, conform celor patru modele.

Tabelul 52. Parametrii cinetici și statistici ai modelelor cinetice studiate

Modelul cineticii de pseudo-ordin 1						
Proba	q_e [mg/g]	k_1 [min^{-1}]	R^2	Δq	E	
HT1	10,1	$1,42 \cdot 10^{-1}$	0,9975	1,52	0,02	
HT2	8,05	$2,02 \cdot 10^{-1}$	0,9967	1,62	0,03	
HT3	6,53	$1,93 \cdot 10^{-1}$	0,9976	1,38	0,02	
HT4	7,59	$1,88 \cdot 10^{-1}$	0,9974	1,38	0,02	
HT5	23,8	$2,51 \cdot 10^{-1}$	0,9987	0,87	0,08	
Modelul cineticii de pseudo-ordin 2						
Proba	q_e [mg/g]	k_2 [g/mg min]	R^2	Δq	E	
HT1	10,3	$3,72 \cdot 10^{-2}$	0,9905	7,53	0,57	
HT2	8,17	$9,13 \cdot 10^{-2}$	0,9958	5,69	0,32	
HT3	6,64	$9,47 \cdot 10^{-2}$	0,9957	1,92	0,04	
HT4	7,73	$7,76 \cdot 10^{-2}$	0,9973	1,41	0,02	
HT5	24,0	$5,04 \cdot 10^{-2}$	0,9985	0,98	0,01	
Modelul multiplex modificat						
Proba	q_e [mg/g]	k_{m1} [min^{-1}]	k_{m2} [g/mg min]	R^2	Δq	E
HT1	17,9	$9,06 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	0,9605	82,6	68,2
HT2	9,26	$5,58 \cdot 10^{-2}$	$5,01 \cdot 10^{-2}$	0,9698	15,0	2,26
HT3	7,25	$4,50 \cdot 10^{-2}$	$6,63 \cdot 10^{-2}$	0,9287	10,9	1,19
HT4	7,52	$15,3 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$	0,9495	1,69	0,03
HT5	23,8	$11,1 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	0,9489	1,37	0,02
Modelul Elovich						
Proba	a [mg/g min]	b [g/mg]	R^2	Δq	E	
HT1	1,25	0,50	0,4047	27,3	7,44	
HT2	1,75	0,49	0,4910	34,3	11,8	
HT3	0,73	0,77	0,3190	29,6	8,78	
HT4	1,63	0,53	0,4858	32,0	10,2	
HT5	2,37	0,21	0,2446	31,4	9,86	

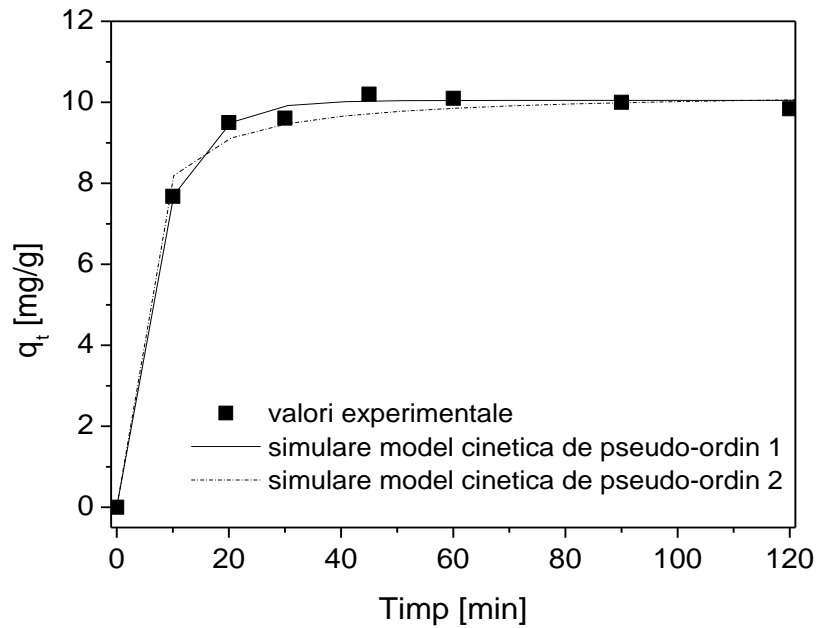


Figura 125. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT1, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

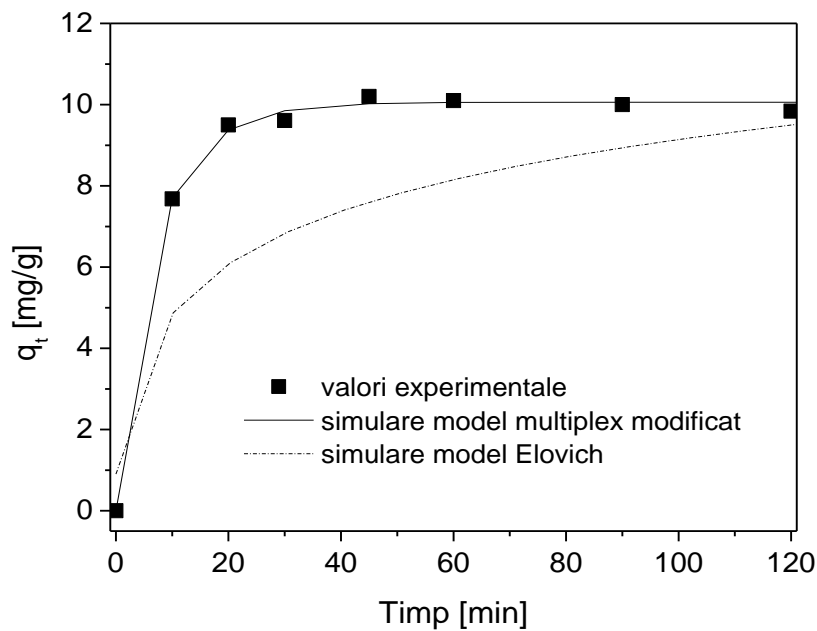


Figura 126. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT1, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

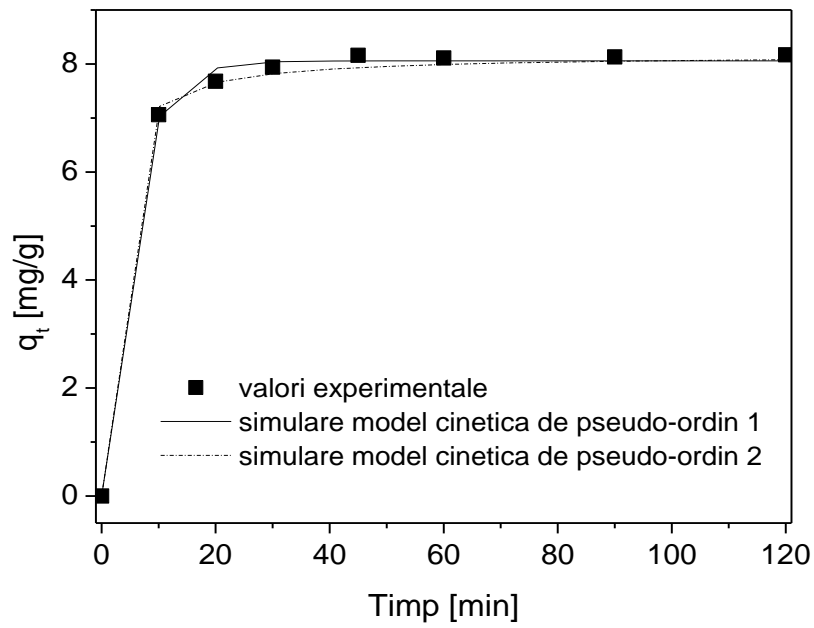


Figura 127. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT2, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

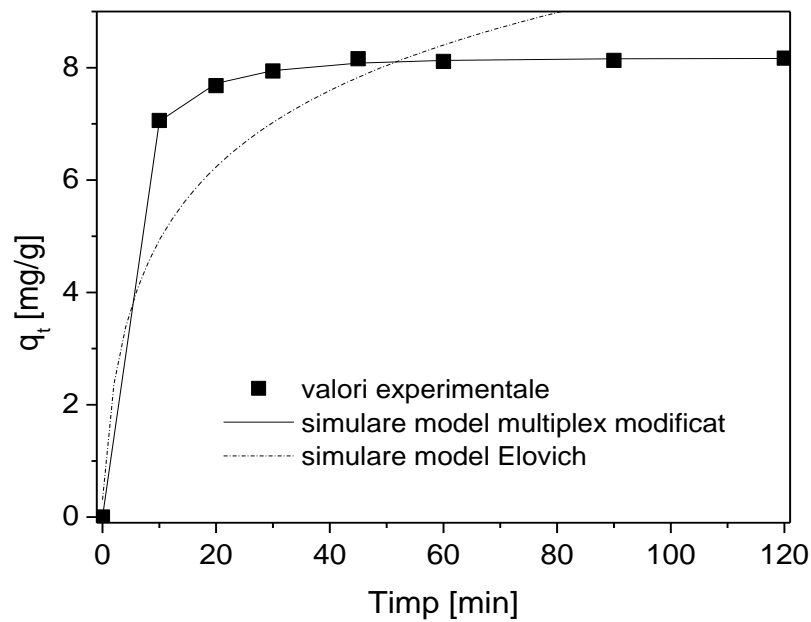


Figura 128. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT2, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

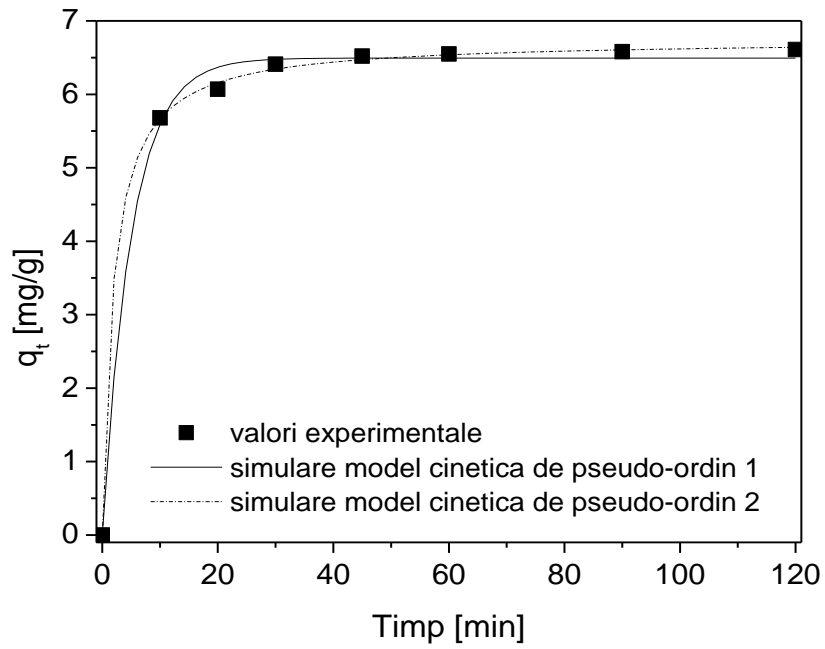


Figura 129. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT3, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

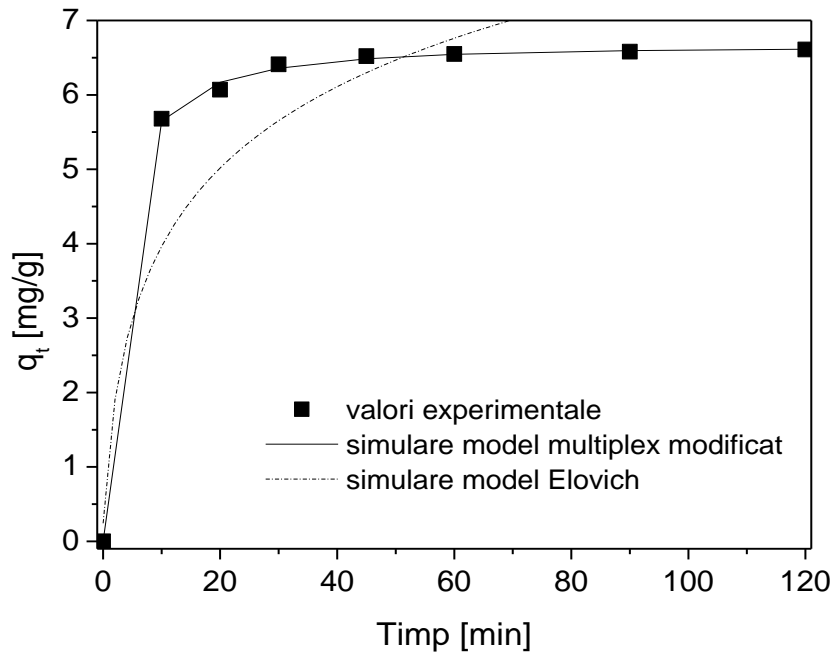


Figura 130. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT3, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

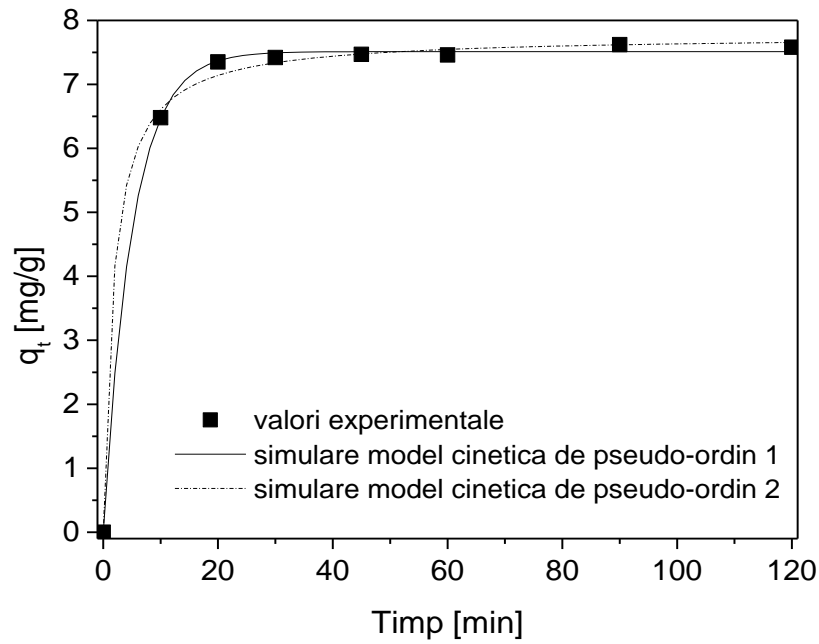


Figura 131. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT4, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

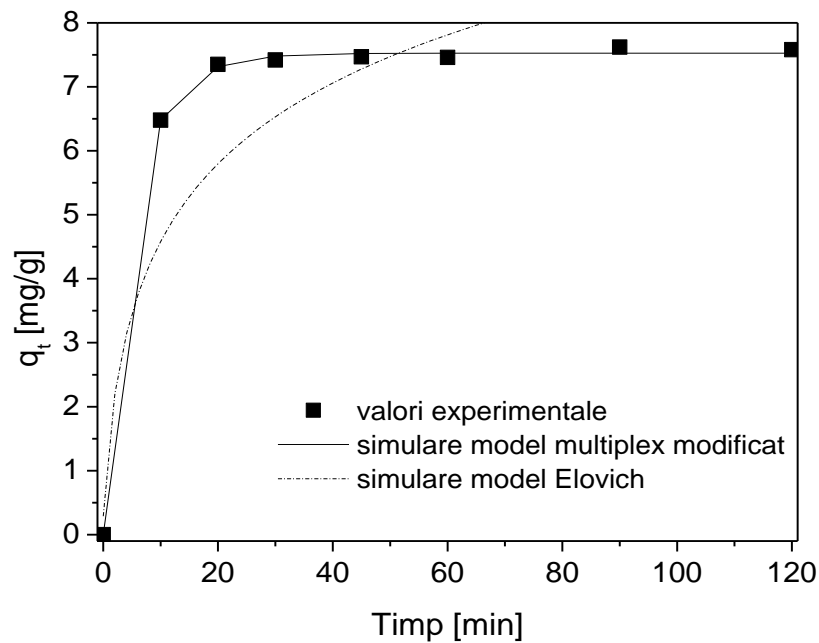


Figura 132. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT4, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

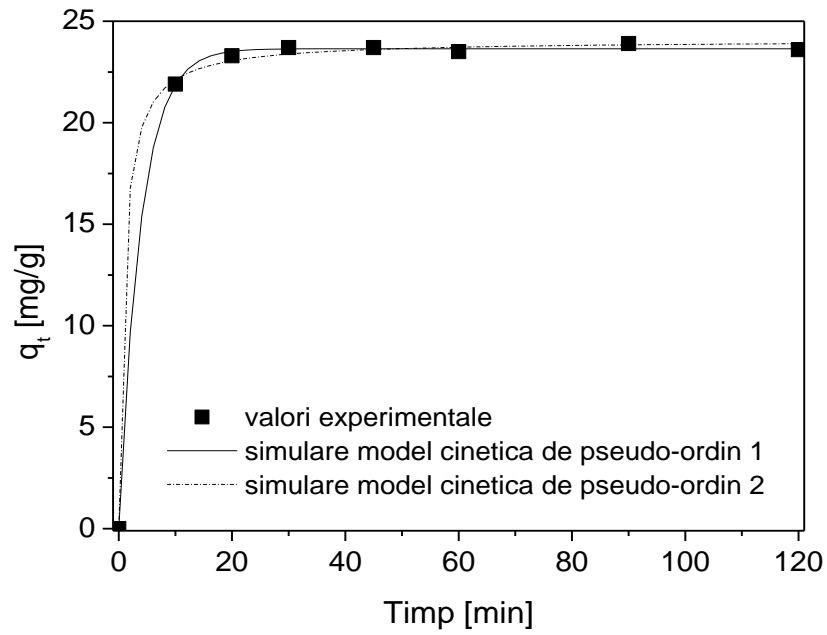


Figura 133. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT5, modelate conform cineticii de pseudo-ordin 1 și cineticii de pseudo-ordin 2

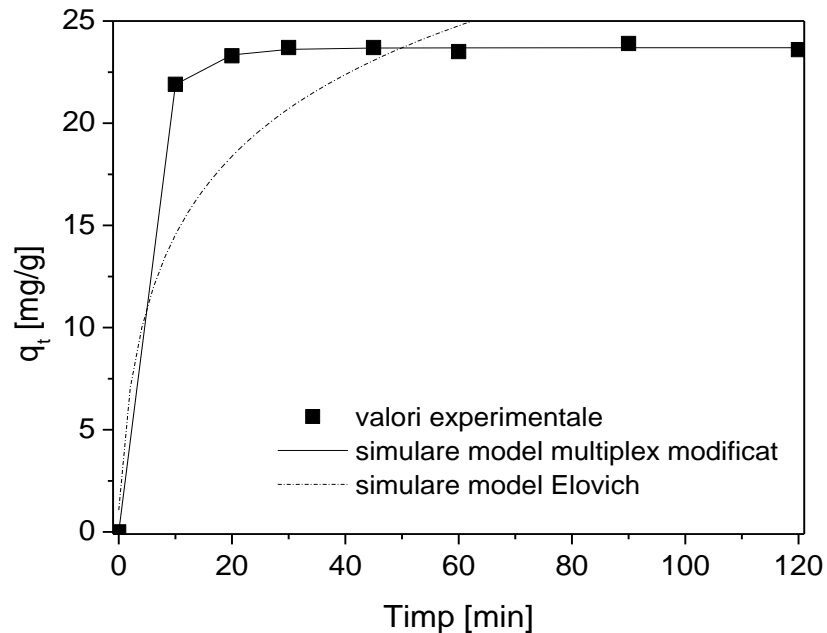


Figura 134. Datele cinetice de sorbție a Cr(VI) pe materialul HT5, modelate conform modelului multiplex modificat și modelului Elovich

Conform datelor prezentate în tabelul 52, la estimarea parametrilor modelelor cinetice, coeficienții de corelare R^2 variază în ordinea: modelul cineticii de pseudo-ordin unu > modelul cineticii de pseudo-ordin doi > modelul multiplex modificat > modelul Elovich, iar valorile deviației standard normalizate (Δq) și ale erorii medii relative (E) scad în aceeași ordine. Pentru modelul multiplex modificat, ordinele de mărime ale constantelor de viteză, pentru etapa presupusă rapidă (k_{m1}) și pentru etapa presupusă lentă (k_{m2}), sunt similare.

Aceste considerente justifică alegerea modelului cineticii de pseudo-ordin 1 ca model ce descrie cel mai bine procesul de sorbție a cromatului pe materialele sintetizate studiate.

Acest model are avantajul că descrie comportamentul rezultatelor pe toată durata procesului de sorbție. Din punct de vedere cinetic, adsorbția anionului cromat poate fi considerată un proces de ordin I în raport cu anionul, în condițiile în care s-a lucrat cu exces de adsorbant.

Un alt avantaj al modelului cineticii de pseudo-ordin 1 este posibilitatea calculului capacității de sorbție la echilibru. Valorile capacității de sorbție la echilibru, obținute din calcul, sunt apropiate de valorile capacității de sorbție la echilibru obținute în urma experimentelor privind echilibrul procesului pentru concentrația inițială a Cr(VI) de 30 mg/L. În figurile 135 – 139 sunt prezentate liniile de operare ale cineticii sorbției, împreună cu izotermele modelate după ecuația Langmuir-Freundlich, pentru fiecare din cele cinci materiale studiate. Datele cinetice pornesc de la concentrația inițială C_0 , la timpul $t = 0$ și sunt prezentate în forma unor linii de operare cu coordonatele C_t , q_t pe graficul izotermei de sorbție. În tabelul 53 sunt prezentate valorile capacităților de sorbție la echilibru, atât cele calculate din ecuația modelului cineticii de pseudo-ordin 1, cât și cele obținute în urma experimentelor privind echilibrul procesului, pornind de la $C_i = 30$ mg/L Cr(VI).

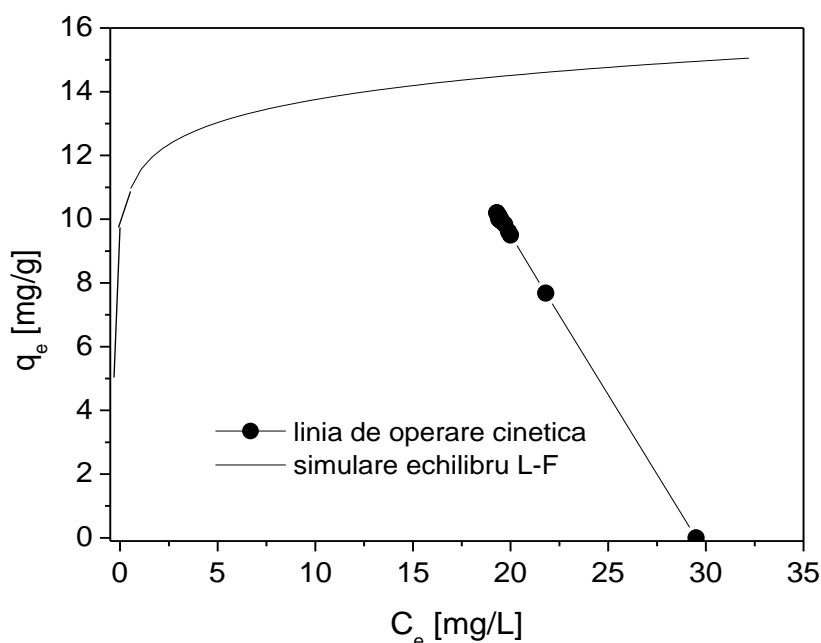


Figura 135. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul HT1

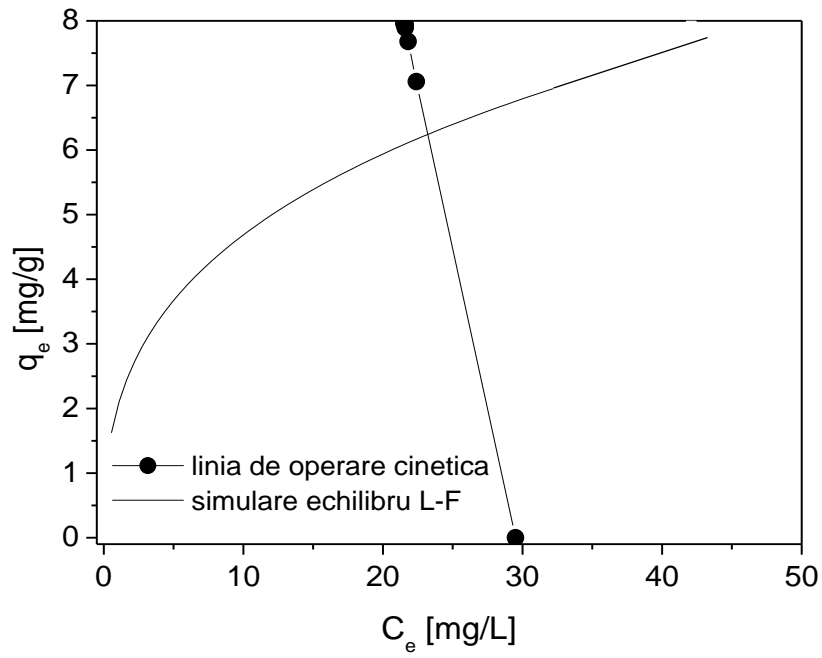


Figura 136. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul HT2

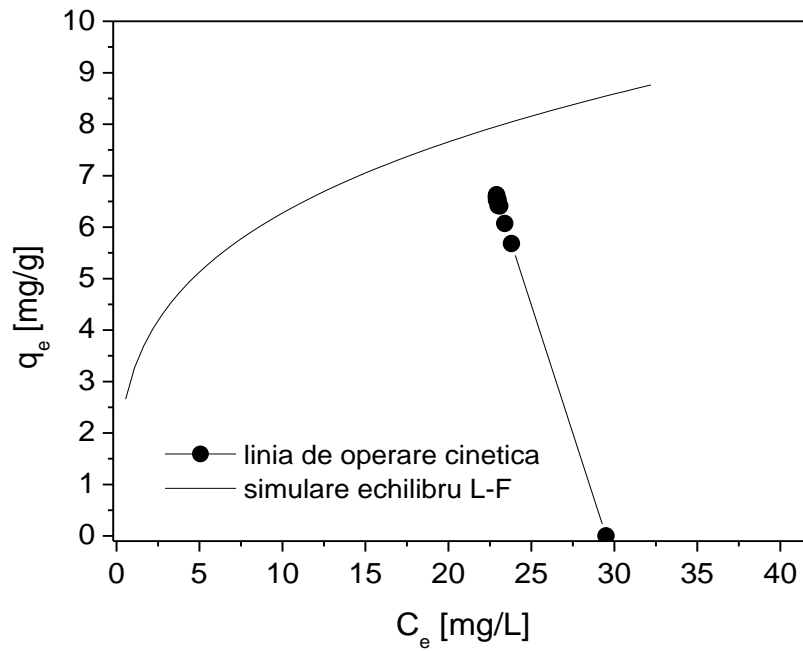


Figura 137. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul HT3

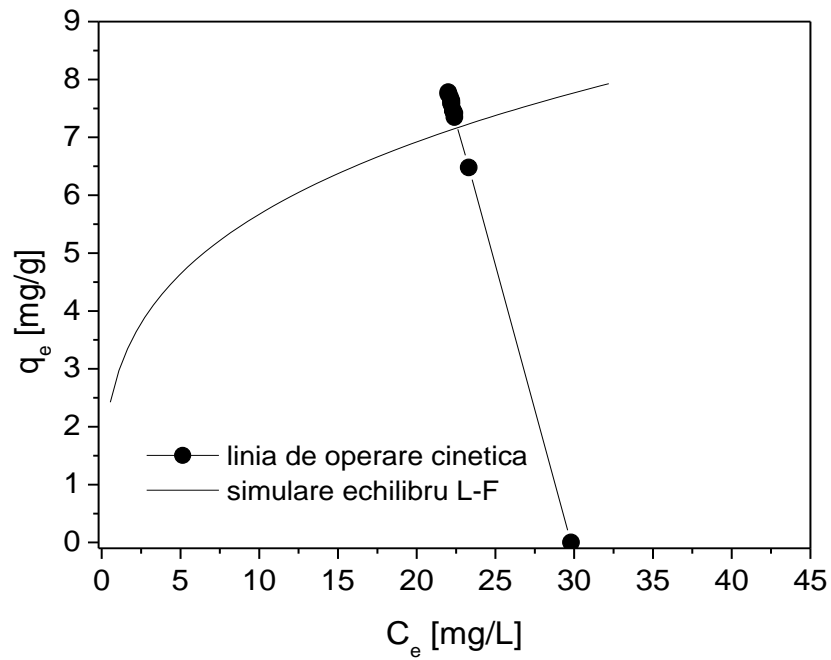


Figura 138. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul HT4

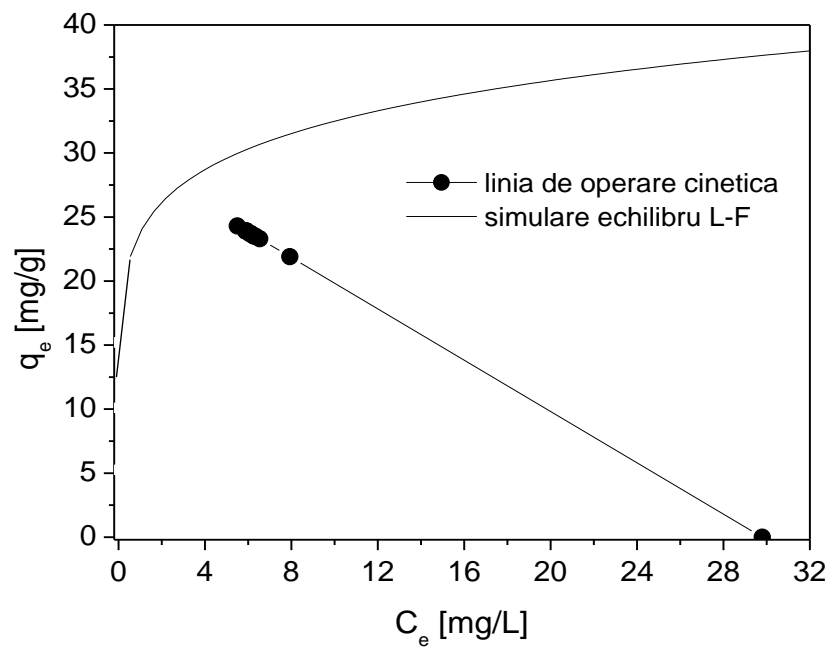


Figura 139. Linia de operare cinetică și izoterma de sorbție pentru sorbția Cr(VI) pe materialul HT5

Tabelul 53. Capacitățile de sorbție la echilibru, calculate din ecuația cineticii de pseudo-ordin 1 și obținute experimental, din datele de echilibru

Proba	q_e [mg/g] calculat	q_e [mg/g] experimental
HT1	10,1	13,9
HT2	8,05	6,32
HT3	6,53	7,39
HT4	7,59	7,19
HT5	23,8	25,0

Se observă o bună concordanță între valorile capacității de sorbție la echilibru, calculate pe baza ecuației cinetice și cele calculate pe baza datelor de echilibru, pentru toți adsorbantii utilizați în studiu.

3. CONSIDERAȚII PRIVIND MECANISMUL PROCESULUI

Pentru a propune un mecanism al sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați sintetizați, au fost corelate informațiile obținute în urma studiului echilibrului și cineticii procesului cu analiza structurală a produșilor obținuți în urma procesului de sorbție.

În figurile 140 - 144 sunt prezentate difractogramele hidroxizilor dublu stratificați obținuți prin sinteză HTa, prin comparație cu difractogramele produșilor obținuți după sorbția anionului cromat: HTa-cromat (unde $a = 1 - 5$).

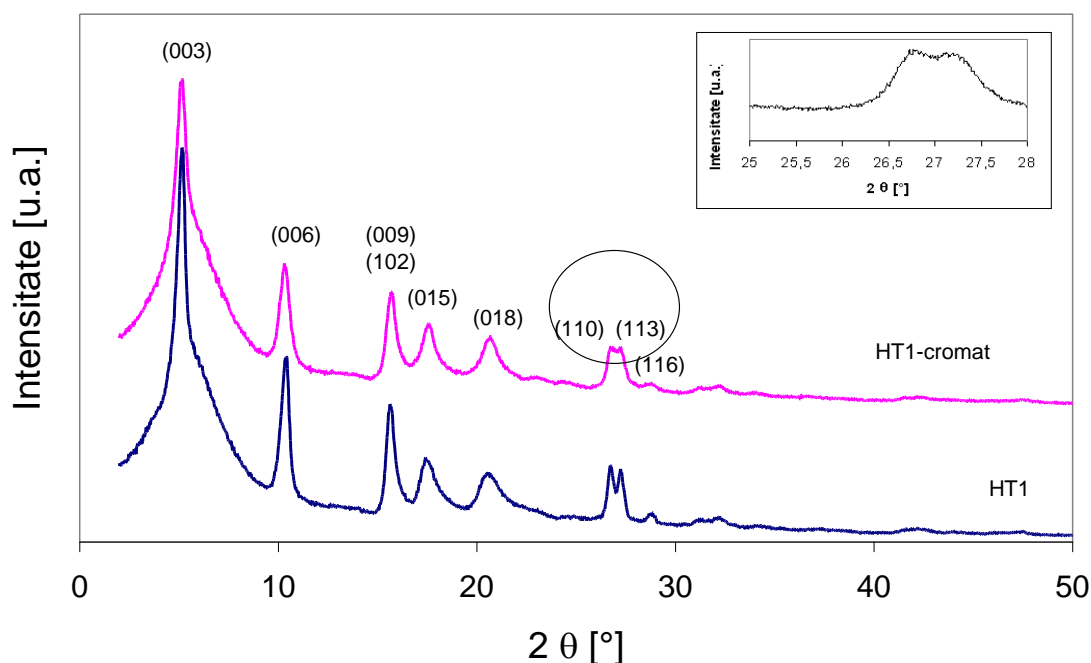


Figura 140. Difractogramele materialelor HT1 și HT1-cromat. Detaliu: difractograma materialului HT1-cromat în domeniul $2\theta = 25 - 28^\circ$

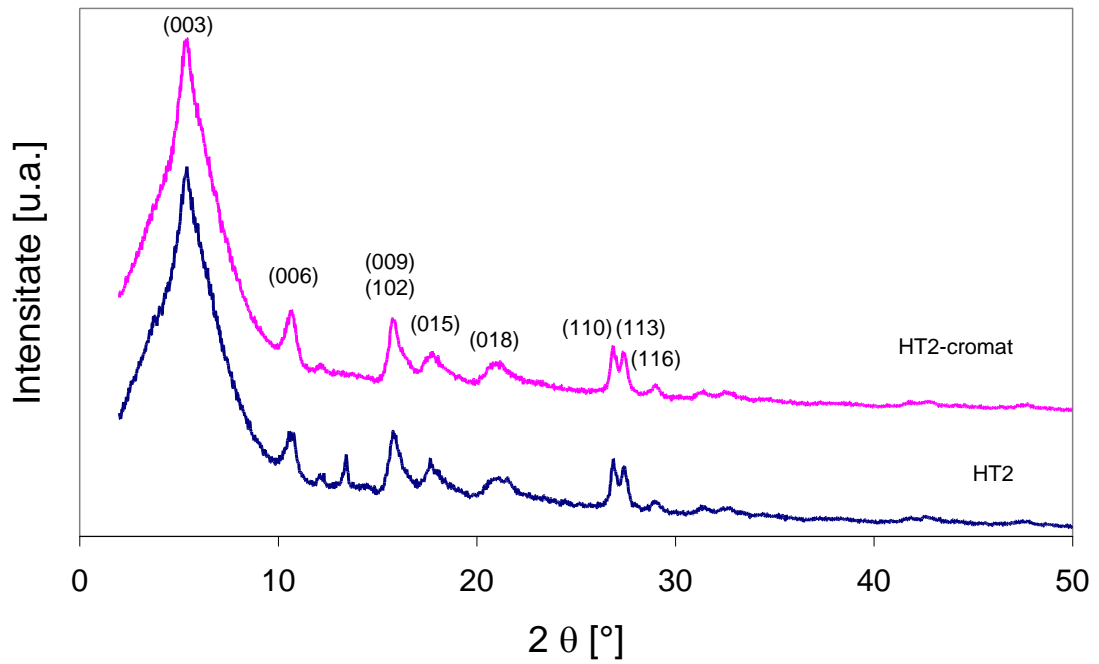


Figura 141. Difractogramele materialelor HT2 și HT2-cromat

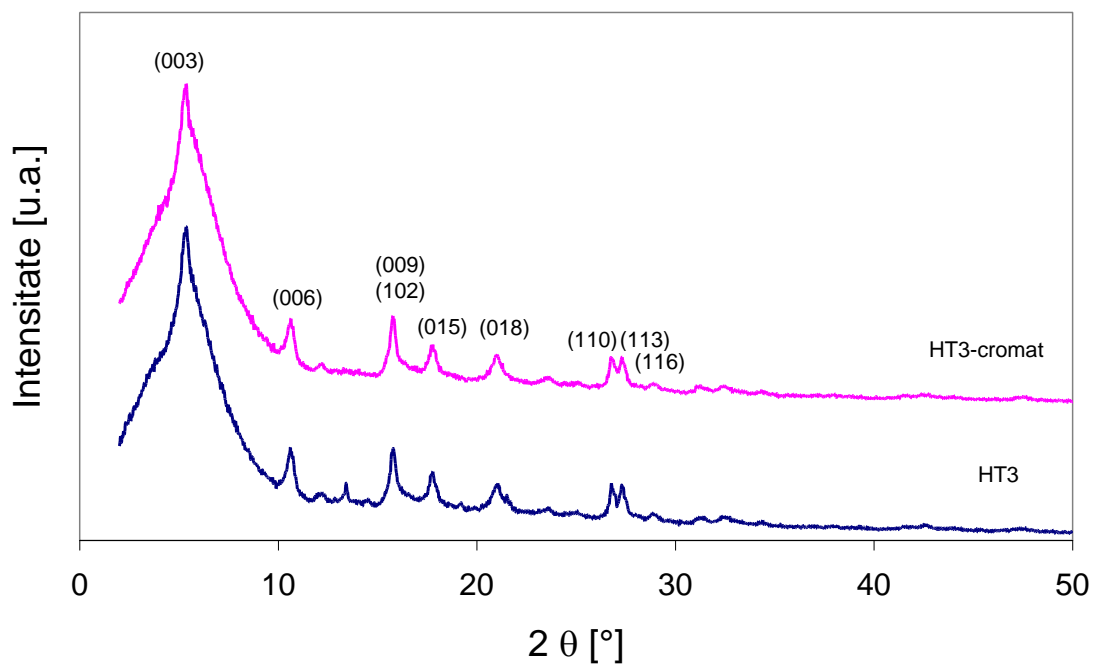


Figura 142. Difractogramele materialelor HT3 și HT3-cromat

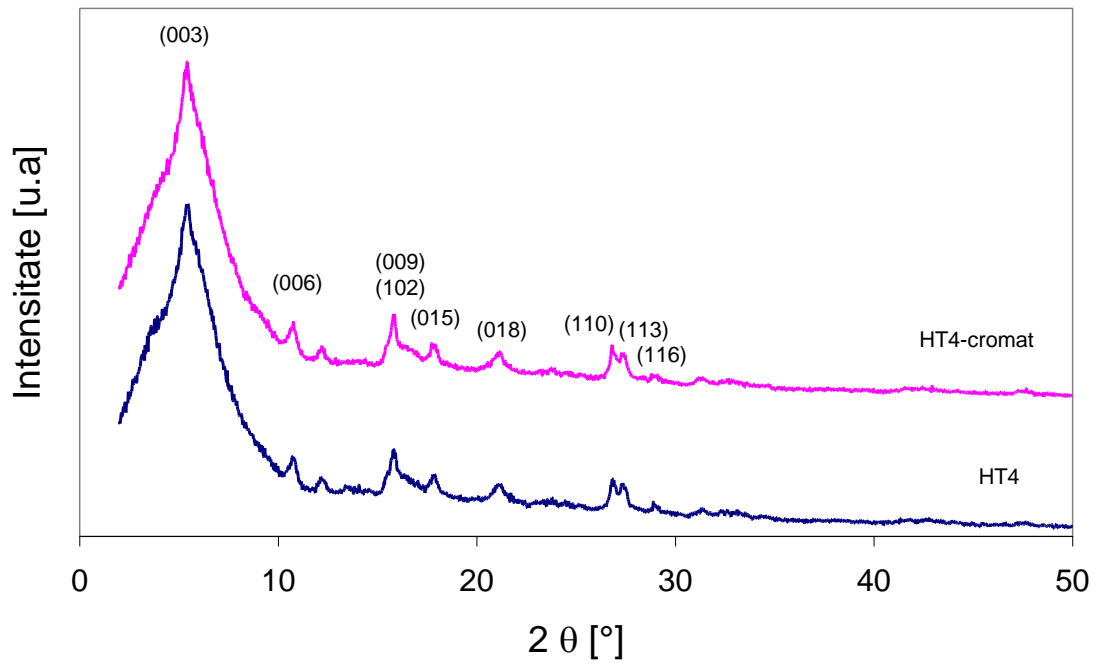


Figura 143. Difractogramele materialelor HT4 și HT4-cromat

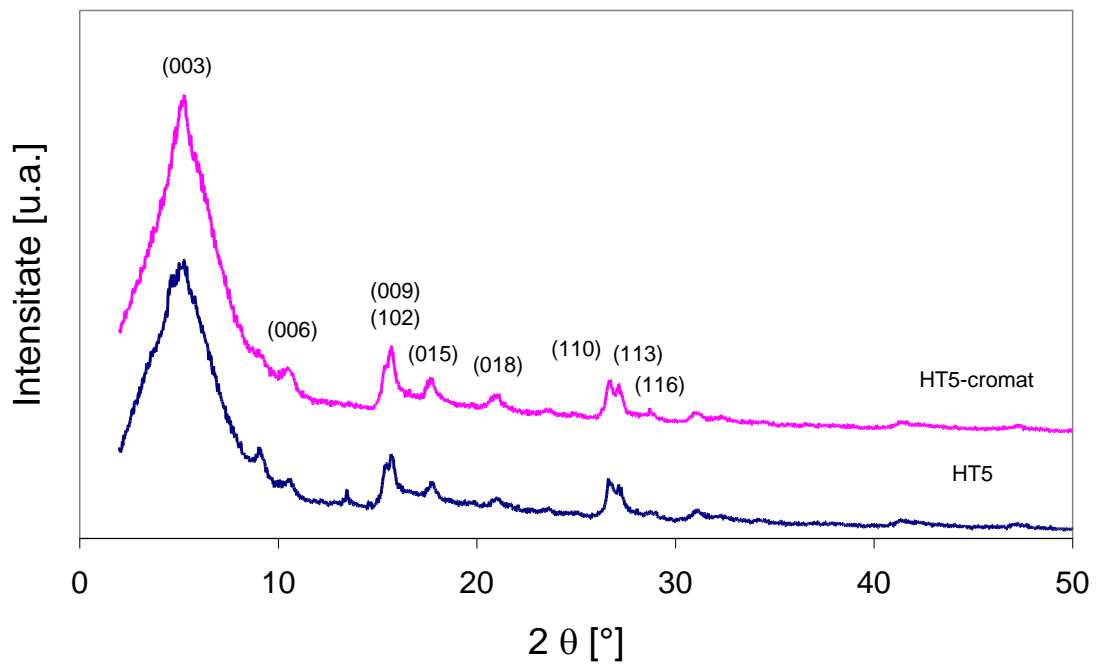


Figura 144. Difractogramele materialelor HT5 și HT5-cromat

Din analiza difractogramelor prezentate în figurile 140 - 144, se poate observa că difractogramele produșilor HTa-cromat și HTa sunt asemănătoare. Diferențele dintre aceste difractograme constau în scăderea în intensitate sau chiar dispariția unor picuri care reflectau prezența unor impurități aflate în structura hidroxizilor dublu stratificați sintetizați. De asemenea, materialul HT1-cromat prezintă, în mică măsură totuși, o pierdere a cristalinității sale după sorbția anionului cromat. Detaliul prezentat în figura

140 reflectă prezența picurilor caracteristice hidroxizilor dublu stratificați la unghiuri 2 θ mari.

Valorile parametrilor de rețea calculați prin indexarea picurilor în sistem hexagonal sunt prezentate în tabelul 54, comparativ, pentru hidroxizii dublu stratificați sintetizați și hidroxizii dublu stratificați epuizați după reținerea anionului cromat.

Tabelul 54. Parametrii cristalografici ai hidroxizilor dublu stratificați sintetizați și după reținerea cromului hexavalent

Proba	Parametri de rețea					
	LDHs inițiali			LDHs – cromat		
	a [Å]	c [Å]	c' [Å]	a [Å]	c [Å]	c' [Å]
HT1	3,04	23,64	7,88	3,04	23,74	7,91
HT2	3,02	22,83	7,61	3,02	22,85	7,62
HT3	3,02	22,95	7,65	3,02	22,99	7,66
HT4	3,02	22,65	7,55	3,02	22,72	7,57
HT5	3,08	23,68	7,79	3,08	23,55	7,85

Parametrii de rețea, pentru fiecare dintre materialele inițiale și epuizate, prezintă valori apropiate. Acest lucru sugerează faptul că anionul cromat nu a realizat un schimb ionic cu carbonatul prezent în spațiul interstrat. Acest aspect nu este surprinzător, știut fiind că, dintre anionii divalenți, anionul carbonat prezintă cea mai mare afinitate pentru rețeaua de tip brucit [114].

Spectrele FT-IR ale materialelor sintetizate (HT1 și HT5), comparativ cu produsele obținute după sorbția Cr(VI) pe acestea (HT1-cromat și HT5-cromat) sunt prezentate în figurile 145 și 146.

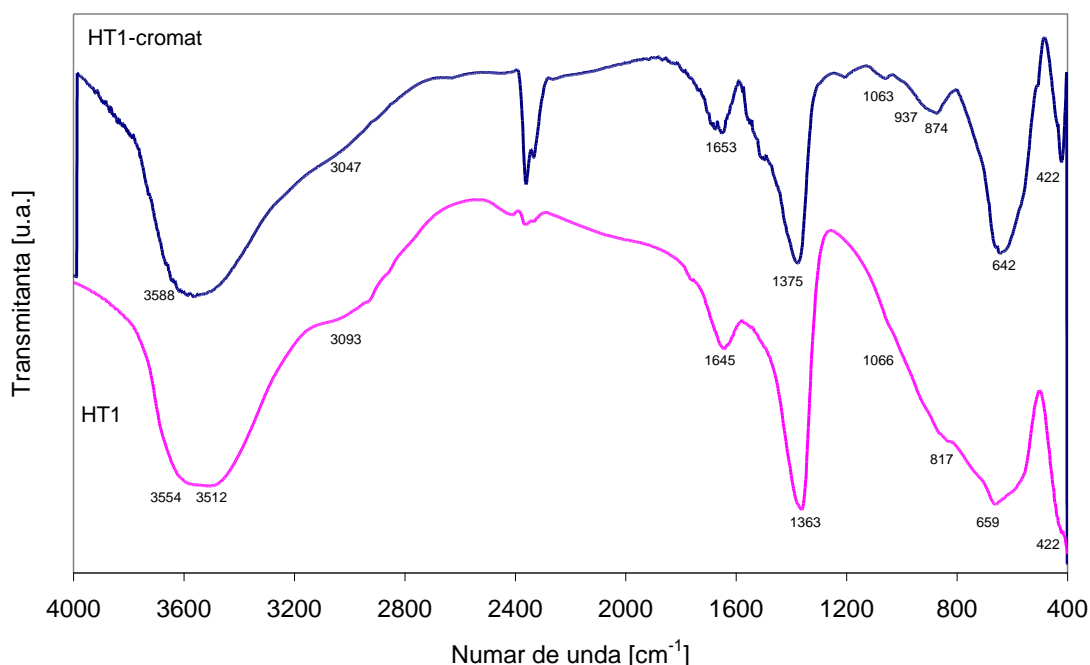


Figura 145. Spectrele FT-IR pentru materialul HT1 și HT1-cromat

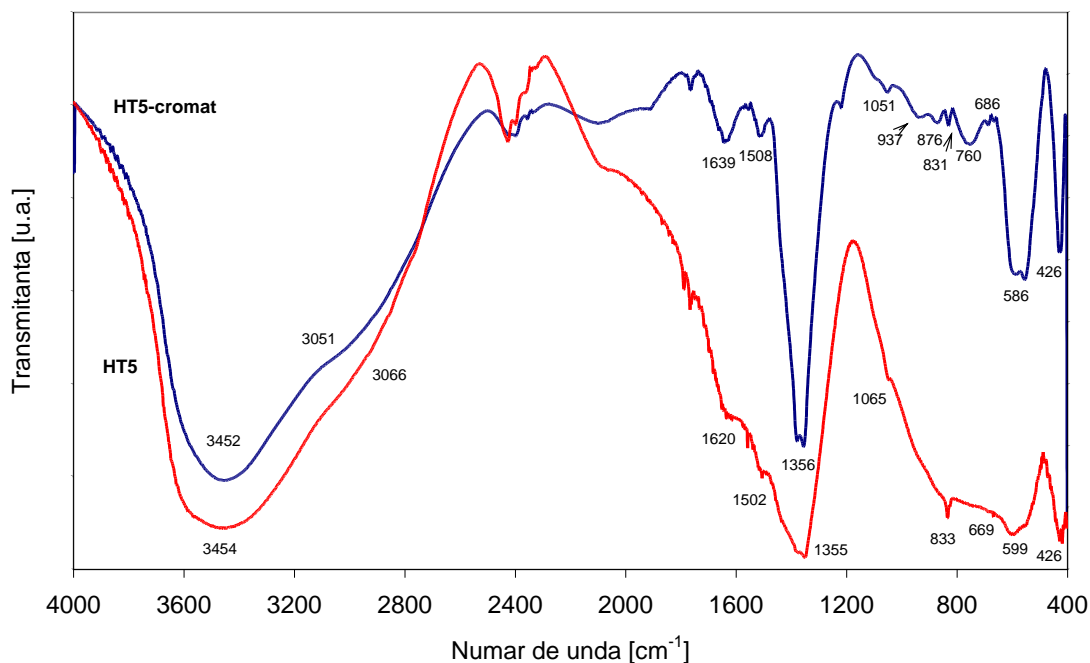


Figura 146. Spectrele FT-IR pentru materialul HT5 și HT5-cromat

Spectrele FT-IR prezintă toate benzile caracteristice acestor tipuri de materiale, respectiv: o bandă largă în domeniul $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, datorată vibrațiilor de valență ale grupărilor hidroxil aflate în lamelele de tip brucit, vibrații ale apei adsorbită fizic, vibrații ale legăturilor $\text{OH} \cdots \text{OH}$ și $\text{M} - \text{OH}$ din hidroxicarbonați; o altă bandă, cu maximum în jurul valorii de 3000 cm^{-1} , atribuită legăturilor de hidrogen dintre apă și anionii carbonat, prezenți în spațiul interstrat; banda aflată în domeniul $1650 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de deformare ale legăturilor apei ($\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$); maxime de absorbție aflate în domeniul $1400 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ datorate vibrațiilor de valență asimetrică ale carbonatului interstrat; umărul observat în domeniul $1050 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ datorat vibrațiilor de deformare a legăturilor $\text{Al} - \text{OH}$; banda de absorbție în domeniul $850 - 820 \text{ cm}^{-1}$, datorată vibrațiilor de deformare în afara planului ale carbonatului; banda de absorbție din domeniul $670 - 620 \text{ cm}^{-1}$ datorată vibrațiilor de deformare în plan ale carbonatului; banda de absorbție în domeniul $590 - 560 \text{ cm}^{-1}$, datorată vibrațiilor de valență și deformare ale legăturilor $\text{M} - \text{O}$, $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ și $\text{O} - \text{M} - \text{O}$; banda din domeniul $460 - 420 \text{ cm}^{-1}$, cu maxime datorate vibrațiilor legăturilor $\text{Mg} - \text{OH}$, $\text{Al} - \text{OH}$ și $\text{Zn} - \text{OH}$ din rețeaua octaedrică a straturilor de tip brucit.

Pentru materialele care au reținut anionul cromat, nu se observă deplasări majore ale principalelor benzi de absorbție, ci apariția a două benzi cu maximele în jurul valorilor de 930 cm^{-1} și 880 cm^{-1} , benzi caracteristice vibrațiilor de tip ν_d ale legăturilor $\text{Cr} - \text{O}$ prezente în spațiul interstrat al hidroxizilor dublu stratificați [236].

Spectrul FT-IR al produsului HT1-cromat (figura 145) evidențiază prezența unui maxim de absorbție la valoarea de 937 cm^{-1} , aparținând, în mod evident, vibrațiilor anionului cromat. Maximumul prezent la 874 cm^{-1} se poate datora suprapunerii benzii de absorbție datorată vibrațiilor carbonatului (maximum la 817 cm^{-1} pentru materialul HT1) cu banda de absorbție datorată vibrațiilor legăturilor $\text{Cr} - \text{O}$.

Pentru materialele HT2-cromat, HT3-cromat și HT4-cromat, aceste benzi de absorbție sunt mult mai puțin vizibile, pe de o parte, datorită cantității mici de anion cromat care a fost reținut, iar pe de altă parte, suprapunerii benzilor de absorbție prezente în domeniul $950 - 800 \text{ cm}^{-1}$.

Spectrul FT-IR (figura 146) al materialului obținut după sorbția cromului hexavalent pe hidroxidul dublu stratificat HT5 (HT5-cromat), prezintă maximele benzilor de absorbție datorate vibrațiilor de tip ν_d ale legăturilor Cr - O la 876 cm^{-1} și 937 cm^{-1} , ceea ce sugerează faptul că anionul cromat este adsorbit pe straturile hidroxidului dublu stratificat cu care interacționează.

În ceea ce privește poziția ocupată de anionul CrO_4^{2-} pe stratul hidroxizilor dublu stratificați, se poate sugera ca probabilă adsorbția acestuia la marginea straturilor de tip brucit, în cavitățile formate între trei octaedre adiacente de hidroxizi metalici. Afirmatia este susținută de datele referitoare la sorbția anionului TcO_4^- pe Ni-Al - CO_3 [199]. Dimensiunea spațiului interlamelar al hidroxidului dublu stratificat Ni-Al - CO_3 a fost calculată ca diferență între valoarea c' și 2 \AA (distanța între doi anioni hidroxil din stratul de brucit [1]), obținându-se valoarea de $5,7 \text{ \AA}$. Ținând cont de faptul că dimensiunea cavității poate fi aproximată ca sumă între grosimea stratului de brucit și jumătate din dimensiunea spațiului interstrat, s-a calculat mărimea cavității ca fiind $\sim 4,85 \text{ \AA}$, aceasta fiind potrivită pentru adsorbția anionului pertecnetat, a cărui dimensiune este $4,54 \text{ \AA}$ [199].

În anionul cromat, Cr(VI) este coordonat tetraedric și are configurație similară cu a Tc(VII) în TcO_4^- . Dimensiunea anionului CrO_4^{2-} este $4,59 \text{ \AA}$ [238]. Dimensiunile cavităților hidroxizilor dublu stratificați Hta, formate între trei octaedre adiacente de hidroxizi metalici sunt prezentate în tabelul 55.

Tabelul 55. Dimensiunile cavităților formate de trei octaedre adiacente de hidroxizi metalici în stratul de tip brucit

Proba	c' [\AA]	dimensiunea cavității [\AA]
HT1	7,88	$\sim 4,97$
HT2	7,61	$\sim 4,90$
HT3	7,65	$\sim 4,91$
HT4	7,55	$\sim 4,88$
HT5	7,79	$\sim 4,94$

Valorile obținute pentru dimensiunile cavității formate între trei octaedre de hidroxizi metalici sunt apropiate de valoarea raportată în literatura de specialitate pentru hidroxidul dublu stratificat Ni-Al- CO_3 și potrivită pentru reținerea anionului cromat. O ilustrare a poziției pe care anionul CrO_4^{2-} o ocupă în cavitățile formate de octaedre adiacente de hidroxizi metalici de la marginile straturilor de tip brucit, este prezentată în figura 147.

Deși natura legăturilor formate de anionii tetraedrici adsorbiți în interiorul acestor cavități este încă necunoscută, se poate presupune că procesul de sorbție poate consta în formarea unui complex multidentat între cromat și octaedrele de hidroxizi metalici ce delimitează cavitățile de la marginea straturilor de hidroxizi dublu stratificați.

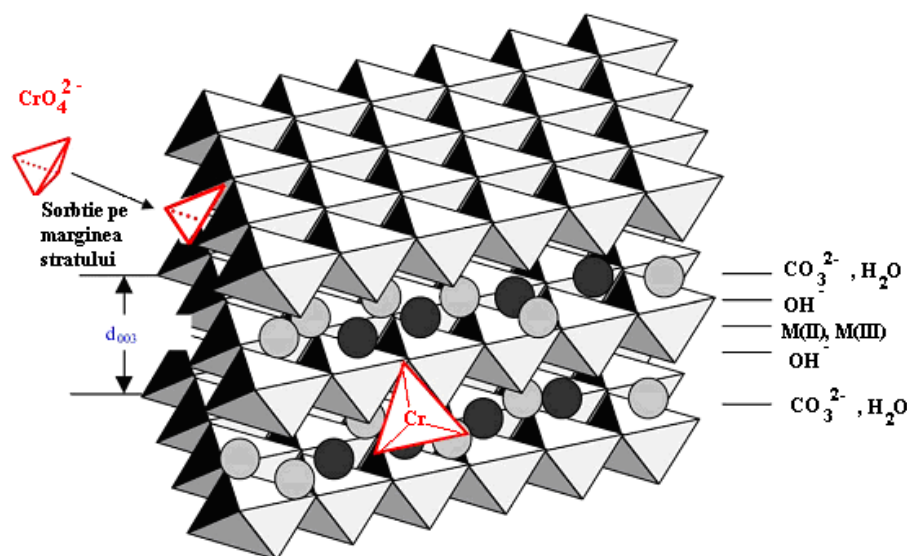


Figura 147. Reprezentarea schematică a adsorbției cromatului pe LDHs

4. CONCLUZII

Studiile privind echilibrul și cinetica procesului de sorbție a cromatului pe hidroxizii dublu stratificați sintetizați au fost realizate pe materiale cu dimensiuni ale particulelor $< 80 \mu\text{m}$, la raportul solid : lichid = 1 g/L și o viteză de rotație a agitatorului de 200 rot/min.

Studiile privind echilibrul procesului au relevat faptul că cele mai ridicate valori ale capacităților de sorbție la echilibru (5,3 – 33 mg/g, funcție de concentrația inițială a soluției) și ale randamentului de îndepărtare a cromatului (100 – 69,5 %) au corespuns materialului HT5. Valori ale capacității de sorbție la echilibru mai mici (5,3 – 15 mg/g) și ale randamentului (100 – 31,8 %) s-au obținut la utilizarea drept adsorbant a materialului HT1. Odată cu introducerea în straturile hidroxizilor dublu stratificați a doi cationi divalenți (Mg^{2+} și Zn^{2+}), capacitățile de sorbție la echilibru au scăzut și au prezentat valori apropiate.

Randamentele de reținere a cromului hexavalent au fost maxime la concentrații inițiale scăzute; odată cu creșterea concentrațiilor inițiale ale Cr(VI), randamentele de reținere a Cr(VI) au fost mai mici.

Modelarea echilibrului sorbției s-a realizat prin regresie nelineară, utilizând patru ecuații de echilibru (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson). Cele mai mari valori ale coeficientului R^2 și cele mai mici valori ale coeficienților E și Δq au fost obținute la modelarea rezultatelor experimentale după izoterma Langmuir-Freundlich, pentru toți hidroxizii dublu stratificați studiați. Se poate afirma, prin urmare, că izoterma Langmuir-Freundlich modelează echilibrul procesului de sorbție a anionului cromat pe cele cinci materiale pe întreg domeniul de concentrații studiat.

Dintre parametrii izotermelor de sorbție, cei care descriu procesul ca fiind favorabil sau nefavorabil (coeficientul n din ecuația Freundlich și factorul de separare R_L din ecuația Langmuir) au prezentat valori care arată că procesul de sorbție a cromatului este un proces favorabil din punct de vedere termodinamic.

Deși cinetica sorbției cromului hexavalent a fost studiată pe durata a 600 de minute, rezultatele au indicat atingerea capacității de sorbție la echilibru în circa 120 de minute.

Cinetica procesului de sorbție a fost modelată prin regresie nelineară, utilizând patru modele cinetice: modelul cineticii de pseudo-ordin 1 (modelul Lagergren), modelul cineticii de pseudo-ordin 2, modelul multiplex modificat și modelul Elovich. Coeficienții de corelare R^2 au variat în ordinea: modelul cineticii de pseudo-ordin 1 > modelul cineticii de pseudo-ordin 2 > modelul multiplex modificat > modelul Elovich, iar valorile deviației standard normalizate (Δq) și erorii medii relative (E) au scăzut în aceeași ordine, ceea ce duce la concluzia că cea mai bună descriere a comportamentului rezultatelor experimentale în cinetica procesului de sorbție a cromatului pe materialele studiate este dată de modelul cineticii de pseudo-ordin 1. Valorile capacității de sorbție la echilibru calculate după ecuația cineticii de pseudo-ordin 1 și obținute din studiul echilibrului sorbției sunt apropiate, acest lucru confirmând acuratețea datelor experimentale.

A fost propus un mecanism al sorbției Cr(VI) pe hidroxizii dublu stratificați sintetizați prin corelarea informațiilor obținute în urma studiului echilibrului și cineticii procesului cu analiza structurală a produșilor obținuți în urma procesului de sorbție.

Difractogramele de raze X ale hidroxizilor dublu stratificați sintetizați (HTa) și a celor rezultați după sorbția cromatului (HTa-cromat) au aluri asemănătoare, diferențele între ele constând în scăderea în intensitate sau chiar dispariția unor picuri care reflectă existența impurităților în structura hidroxizilor dublu stratificați.

Parametrii de rețea, pentru fiecare dintre materialele inițiale și epuizate, au prezentat valori apropiate. Acest lucru sugerează faptul că anionul CrO_4^{2-} adsorbit nu a fost inclus în spațiul interstrat datorită prezenței anionului CO_3^{2-} , care are cea mai ridicată afinitate pentru straturile bazice ale hidroxizilor dublu stratificați. Totuși, anionul CrO_4^{2-} este adsorbit pe suprafața hidroxizilor dublu stratificați, acest lucru fiind demonstrat de spectrele FT-IR, care prezintă cele două benzi de absorbție caracteristice pentru cromat.

Anionul coordinat tetraedric este adsorbit în cavitățile formate din trei octaedre adiacente de hidroxid metalic de la marginile straturilor de tip brucit, printr-un proces numit efect de cavitate (întâlnit mai ales la zeoliți).

IX. CONCLUZII FINALE

Teza de doctorat explorează posibilitatea de utilizare în condiții optime a hidroxizilor dublu stratificați de tip Mg/Zn – Al în procesul epurării apelor reziduale cu conținut de crom hexavalent. Cromul hexavalent este un metal greu extrem de toxic, mutagen și cancerigen, ai cărui compuși sunt foarte mobili în mediu.

Utilitatea prezumată a acestor materiale în scopul enunțat se bazează pe trei dintre proprietățile specifice hidroxizilor dublu stratificați: suprafața specifică mare, capacitatea de schimb ionic și efectul de memorie.

Inițial s-au sintetizat, prin coprecipitare, cinci probe de hidroxizi dublu stratificați, de tip Mg/Zn – Al, variind valorile raportului cationic Mg : Zn : Al. Aceste materiale au fost caracterizate atât în forma hidroxid dublu stratificat rezultat direct al coprecipitarii, cât și în forma calcinată la 500 °C (5 probe) precum și la 250 °C (o probă) și 300 °C (o probă).

Toate probele obținute au constituit obiect de studiu în procesul sorbției cromului hexavalent din ape sintetice.

S-a urmărit caracterizarea procesului de sorbție din punct de vedere termodinamic și cinetic, precum și evaluarea performanțelor în procesul de epurare, obținându-se date referitoare la efectul introducerii a doi cationi divalenți (Mg^{2+} , Zn^{2+}) în structura hidroxizilor dublu stratificați. S-au obținut informații privind mecanismul de sorbție în condiții atmosferice normale.

Prezentarea principalelor rezultate este realizată schematic în cele ce urmează.

A. Sinteza materialelor hidroxidice dublu stratificate

A.1. Sinteza prin coprecipitare

Hidroxizii dublu stratificați au fost sintetizați prin metoda coprecipitării la suprasaturație joasă, pornind de la soluții apoase ale azotaților corespunzători. S-au luat în considerare următoarele rapoarte cationice molare Mg / Zn / Al (în paranteză fiind indicat simbolul probei corespunzătoare):

- 2 / 0 / 1 (proba HT1);
- 2 / 1 / 1 (proba HT2);
- 1,5 / 2 / 1 (proba HT3);
- 1 / 2,5 / 1 (proba HT4);
- 0 / 4 / 1 (proba HT5).

A.2. Calcinarea probelor obținute prin coprecipitare

Probele obținute prin coprecipitare au fost calcinate la 500 °C, obținându-se astfel 5 probe simbolizate: CHT1, CHT2, CHT3, CHT4 și CHT5.

Pentru studii ale mecanismului de reacție s-au mai preparat prin calcinare, pornind de la proba HT5, o probă la 250 °C, simbolizată HT5-250, și o probă la 300 °C, simbolizată HT5-300.

In total au fost obținute 12 probe.

B. Determinarea compoziției materialelor obținute

B.1. Analiza elementală

Analiza elementală prin metoda EPMA a evidențiat faptul că, în urma sintezei, raportul molar prestabilit între cationii prezenți în probe s-a păstrat. A fost calculat raportul $x = M(III) / [M(II) + M(III)]$ pentru fiecare dintre produșii luați în studiu.

B.2. Analiza termică

Analiza termogravimetrică a arătat că, la tratarea termică a produșilor în intervalul 20 – 500 °C, au loc patru procese cu pierdere de masă, respectiv pierderea apei adsorbită fizic, pierderea apei interstrat, dehidroxilarea și decarbonatarea materialelor. Pentru unele dintre probe, aceste procese au loc în mai multe trepte. Procesul cu viteza cea mai mare de pierdere de masă are loc în intervalul de temperatură 180 – 380 °C, când pierderile de masă sunt importante, între 20 și 24 %. Pierderile totale de masă suferite de produșii luați în studiu au valori cuprinse între 33 și 43 %, valori în acord cu cele raportate în literatura de specialitate.

B.3. Analiza prin difracție de raze X

Analiza prin metoda difracției de raze X a permis calculul parametrilor de rețea, respectiv a , c , c' și *grosimea spațiului interstrat*. S-a constatat că introducerea celui de-al doilea cation divalent în rețea nu a modificat semnificativ valoarea parametrului a - distanța cation-cation în rețeaua de tip brucit -, în schimb valorile celorlalți parametri au suferit modificări, ca urmare a deformărilor din rețea. Valorile grosimii spațiului interstrat obținute sunt tipice pentru situațiile în care anionul interstrat, carbonatul, este așezat cu planul său molecular paralel cu stratul de tip brucit.

B.4. Analiza prin spectrometrie FT-IR

Analiza prin metoda FT-IR a evidențiat faptul că singurul anion prezent interstrat este carbonatul. Au fost identificate domeniile de vibrație ale anionului interstrat, ale apei adsorbite fizic, precum și ale legăturilor specifice rețelei hidroxizilor dublu stratificați.

B.5. Analiza texturală

Analiza texturală s-a realizat pentru cei cinci produși tratați termic la temperatura de 500 °C, temperatură atinsă cu o viteză de 5 ° / min și menținută timp de 4 ore. **Suprafețele specifice** (BET) au scăzut pe măsură ce în structura hidroxizilor dublu stratificați a crescut cantitatea de zinc. Cea mai mare valoare a suprafeței BET, 244 m²/g, a prezentat-o proba CHT1. Materialele care au prezenți ambii cationi divalenti în structură au suprafețe specifice cu valori apropiate, 57, 56 și 55 m²/g, pentru CHT2, CHT3, respectiv CHT4. Proba CHT5 a avut suprafața specifică cea mai mică, valoarea ei fiind 32 m²/g. Volumul porilor produșilor a scăzut, de asemenea, odată cu introducerea zincului în structura hidroxizilor dublu stratificați. **Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului** sunt de tipul IV, caracteristice suprafețelor cu pori mari. Proba CHT1 prezintă histereză de tip H2, acest tip fiind caracteristic materialelor mezoporose de tipul oxizilor, cu structura porilor complexă, aceștia tinzând să formeze rețele interconectate de diverse mărimi și forme. Probele CHT4 și CHT5 prezintă histereze de tipul H1, acest tip fiind caracteristic materialelor cu pori tubulari, dispuși uniform.

B.6. Analiza morfologică

Analiza morfologică, realizată prin metoda SEM, a indicat formarea cristalelor de hidroxizi dublu stratificați, dar și coeziunea lor, rezultatul fiind particule și agregate cu dimensiuni variabile. Pentru produșii calcinați, granulația prezintă uniformitate superioară comparativ cu probele rezultate din coprecipitare, corespunzătoare unei distribuții reduse la dimensiuni medii ale granulelor mai reduse.

C. Cercetări privind comportamentul materialelor obținute în procesul de sorbție**C.1. Cercetări preliminare**

Întrucât procesul de sorbție în sistem lichid – solid este influențat de o serie de de factori, independenți de natura chimică a materialelor puse în contact, au fost

efectuate cercetări preliminare pentru testarea unor variabile selectate (fracțiunea granulometrică, raportul solid:lichid sau sorbent:sorbat, $S : L$ și intensitatea agitarii), cu rol major în procesul sorbției, demers care a permis stabilirea condițiilor optime ale procesului. Aceste testări preliminare au fost realizate utilizând fiecare din cele 5 probele calcinate, ca sorbenți față de cromul hexavalent din soluții sintetice. Implicit, rezultatele experimentale obținute au stat la baza constituirii setului de valori corespunzătoare experimentelor realizate ulterior de adsorbție a Cr(VI) pe materialele de tip hidroxizi dublu stratificați obținute.

Studiile privind influența diferiților factori asupra procesului de sorbție a ionului cromat pe hidroxizii dublu stratificați calcinați au indicat că procesul este favorizat la fracțiuni granulometrice mici, raport $S : L$ mare și agitare intensă. Ca atare, studiile privind echilibrul și cinetica procesului de sorbție a cromatului pe hidroxizii dublu stratificați de tipul Mg-Zn-Al, au fost realizate pe materiale cu ***dimensiuni ale particulelor < 80 μm, la raportul solid : lichid = 1 g/L și o viteză de rotație a agitatorului de 200 rot/min.***

C.2. Condiții de echilibru a procesului de sorbție a cromatului

C.2.1. Echilibrul procesului de sorbție a cromatului pe hidroxizii dublu stratificați calcinați

Studiile privind echilibrul procesului de sorbție a cromatului pe hidroxizii dublu stratificați calcinați au relevat faptul că cele mai ridicate valori ale ***capacităților de sorbție la echilibru*** (4,7 – 33 mg/g, funcție de concentrația inițială a soluției) și ale ***randamentului de îndepărtare a cromatului*** (100 – 69,7 %) au corespuns materialului CHT1. Odată cu introducerea în straturile hidroxizilor dublu stratificați a cationului Zn^{2+} , capacitățile de sorbție la echilibru au scăzut, iar materialul cu cea mai scăzută capacitate de sorbție a fost CHT5. Valorile capacităților de sorbție la echilibru au fost apropiate pentru materialele ce conțin ambii cationi divalenți (Mg^{2+} și Zn^{2+}) în stratul de tip brucit, probabil datorită deformărilor din rețea.

Randamentele de reținere a cromului hexavalent au fost maxime la concentrații inițiale scăzute; odată cu creșterea concentrațiilor inițiale ale Cr(VI), randamentele de reținere a Cr(VI) au fost mai mici. Totuși, materialul CHT1 a reținut cromul hexavalent cu un randament de 70 %, iar pe materialele CHT2, CHT3 și CHT4 s-au atins randamente de cca 30 % pentru soluția cu concentrația inițială maximă (50 mg/L).

Valorile ***pH-ului de echilibru*** au crescut cu aproximativ 3 unități în cazul sorbției Cr(VI) pe materialele CHT1 – CHT4. La utilizarea materialului CHT5, valorile pH-ului de echilibru au crescut cu 0,5 – 0,7 unități.

C.2.2. Echilibrul procesului de sorbție a cromatului pe hidroxizii dublu stratificați sintetizați prin coprecipitare

Studiile privind echilibrul procesului de sorbție a cromatului pe hidroxizii dublu stratificați sintetizați au relevat faptul că cele mai ridicate valori ale ***capacităților de sorbție la echilibru*** (5,3 – 33 mg/g, funcție de concentrația inițială a soluției) și ale ***randamentului de îndepărtare a cromatului*** (100 – 69,5 %) au corespuns materialului HT5. Valori ale capacității de sorbție la echilibru mai mici (5,3 – 15 mg/g) și ale randamentului (100 – 31,8 %) s-au obținut la utilizarea drept adsorbant a materialului HT1. Odată cu introducerea în straturile hidroxizilor dublu stratificați a doi cationi divalenți (Mg^{2+} și Zn^{2+}), capacitățile de sorbție la echilibru au scăzut și au prezentat valori apropiate.

Randamentele de reținere a cromului hexavalent au fost maxime la concentrații inițiale scăzute; odată cu creșterea concentrațiilor inițiale ale Cr(VI), randamentele de reținere a Cr(VI) au fost mai mici.

C.3. Modelarea echilibrului sorbției

Modelarea echilibrului sorbției s-a realizat prin *regresie nelineară*, utilizând *patru ecuații de echilibru* (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson). Cele mai mari valori ale *coeficientului de corelare R^2* și cele mai mici valori ale *erorii medii relative E* și *deviației standard normalizate Δq* au fost obținute la modelarea rezultatelor experimentale după *izoterma Langmuir-Freundlich*, pentru toți hidroxizii dublu stratificați studiați.

Se poate afirma, prin urmare, că izoterma Langmuir-Freundlich modelează echilibrul procesului de sorbție a anionului cromat pe toate cele zece materiale (CHTa și HTa, unde $a = 1 - 5$) pe întreg domeniul de concentrații studiat.

Dintre parametrii *izotermelor de sorbție*, cei care descriu procesul ca fiind favorabil sau nefavorabil (coeficientul n din ecuația Freundlich și factorul de separare R_L din ecuația Langmuir) au prezentat valori care arată că procesul de sorbție a cromatului este un proces favorabil din punct de vedere termodinamic.

C.4. Modelarea cineticii sorbției

C.4.1. Cinetica sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați calcinați

Cinetica sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați calcinați a fost studiată pe durata a 600 de minute, iar rezultatele au indicat atingerea capacității de sorbție la echilibru în circa 480 de minute. Cinetica procesului de sorbție a fost modelată prin *regresie nelineară*, utilizând *patru modele cinetice*: modelul cineticii de pseudo-ordin 1 (modelul Lagergren), modelul cineticii de pseudo-ordin 2, modelul multiplex modificat și modelul Elovich. *Coeficienții de corelare R^2* au variat în ordinea: modelul cineticii de pseudo-ordin doi > modelul multiplex modificat > modelul Lagergren > modelul Elovich, iar valorile *deviației standard normalizate (Δq)* și *erorii medii relative (E)* au scăzut în aceeași ordine.

Cea mai bună descriere a comportamentului rezultatelor experimentale în cinetica procesului de sorbție a cromatului pe materialele calcinate studiate este dată de modelul *cineticii de pseudo-ordin 2*. Valorile capacității de sorbție la echilibru calculate după ecuația cineticii de pseudo-ordin 2 și obținute din studiul echilibrului sorbției sunt apropiate, acest lucru confirmând acuratețea datelor experimentale.

C.4.2. Cinetica sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați sintetizați prin coprecipitare

Cinetica sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați sintetizați a fost studiată pe durata a 600 de minute. Rezultatele experimentale au indicat atingerea capacității de sorbție la echilibru în circa 120 de minute.

Cinetica procesului de sorbție a fost modelată prin *regresie nelineară*, utilizând patru modele cinetice: modelul cineticii de pseudo-ordin 1 (modelul Lagergren), modelul cineticii de pseudo-ordin 2, modelul multiplex modificat și modelul Elovich. Coeficienții de corelare R^2 au variat în ordinea: modelul cineticii de pseudo-ordin 1 > modelul cineticii de pseudo-ordin 2 > modelul multiplex modificat > modelul Elovich, iar valorile deviației standard normalizate (Δq) și erorii medii relative (E) au scăzut în aceeași ordine, ceea ce duce la concluzia că cea mai bună descriere a comportamentului rezultatelor experimentale în cinetica procesului de sorbție a cromatului pe materialele studiate este dată de modelul *cineticii de pseudo-ordin 1*. Valorile capacității de sorbție la echilibru calculate după ecuația cineticii de pseudo-ordin 1 și obținute din studiul echilibrului sorbției sunt apropiate, acest lucru confirmând acuratețea datelor experimentale.

C.5. Mecanismul sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați

C.5.1. Mecanismul sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați calcinați

A fost propus un mecanism al sorbției Cr(VI) pe hidroxizii dublu stratificați calcinați prin corelarea informațiilor obținute în urma studiului echilibrului și cineticii procesului cu analiza structurală a produșilor obținuți în urma procesului de sorbție.

Difractogramele de raze X ale hidroxizilor dublu stratificați sintetizați (HTa) și a celor calcinați rezultați după sorbția cromatului (CHTa-rehidratat) au ilustrat faptul că, la introducerea materialelor calcinate în soluții de cromat, hidroxizii dublu stratificați revin la structura inițială, stratificată, tipică pentru acest tip de materiale (fenomen cunoscut ca efect de memorie). Un comportament aparte l-a prezentat materialul HT5. Calcinarea acestuia la oricare dintre temperaturile la care procesul cu pierdere de masă are viteză mică (250, 300 sau 500 °C) duce la formarea oxidului de zinc în forma zincit, cristalizat în sistem hexagonal, compus stabil, care nu prezintă efect de memorie.

Parametrii de rețea, pentru fiecare dintre materialele inițiale și rehidratate, au prezentat valori apropiate. Acest lucru sugerează faptul că anionul CrO_4^{2-} adsorbit nu a fost inclus în spațiul interstrat datorită prezenței anionului CO_3^{2-} , care are cea mai ridicată afinitate pentru straturile bazice ale hidroxizilor dublu stratificați. Totuși, anionul CrO_4^{2-} este prezent în structura hidroxizilor dublu stratificați rehidratați în soluții ale anionului, acest lucru fiind demonstrat de **spectrele FT-IR**, care prezintă o bandă de absorbție caracteristică pentru cromat.

Deoarece, după realizarea experimentelor de sorbție, valorile **pH-ului** au crescut cu 2 – 3 unități față de valoarea inițială, rezultă că în sistem, după realizarea echilibrului, există anioni OH^- în exces față de necesarul reconstrucției rețelei de tip brucit. Acest exces poate fi datorat schimbului ionic între cromat și hidroxil.

În concluzie, în sistemul obținut prin punerea în contact a hidroxizilor dublu stratificați calcinați cu soluții apoase de cromat există o competiție între trei anioni: carbonat, hidroxil și cromat. Astfel, reconstrucția hidroxizilor dublu stratificați prin **efect de memorie** se realizează prin intermediul mai multor fenomene: reconstrucția straturilor de hidroxizi prin rehidratarea oxidilor, adsorbția cromatului și a carbonatului în **spațiul interstrat** datorită atracției electrostatice de către stratul de tip brucit reconstruit prin hidratare, încărcat puternic pozitiv, urmată aproape concomitent de schimbul ionic între cromat și carbonat, schimbul ionic reversibil între cromat și hidroxil, adsorbția cromatului pe stratul de tip brucit. **Adsorbția fizică** este, probabil, fenomenul care a prezentat cea mai mare pondere în procesul de reținere a anionului cromat, capacitățile de sorbție la echilibru variind în concordanță cu **suprafețele specifice** ale materialelor calcinate.

C.5.2. Mecanismul sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați obținuți prin coprecipitare

A fost propus un mecanism al sorbției Cr(VI) pe hidroxizii dublu stratificați sintetizați prin coprecipitare.

Difractogramele de raze X ale hidroxizilor dublu stratificați sintetizați (HTa) și a celor rezultați după sorbția cromatului (HTa-cromat) au arătat asemănătoare, diferențele între ele constând în scăderea în intensitate sau chiar dispariția unor picuri care reflectă existența impurităților în structura hidroxizilor dublu stratificați.

Parametrii de rețea, pentru fiecare dintre materialele inițiale și epuizate, au prezentat valori apropiate. Acest lucru sugerează faptul că anionul CrO_4^{2-} adsorbit nu a fost inclus în spațiul interstrat datorită prezenței anionului CO_3^{2-} , care are cea mai ridicată afinitate pentru straturile bazice ale hidroxizilor dublu stratificați. Totuși, anionul CrO_4^{2-} este adsorbit pe suprafața hidroxizilor dublu stratificați, acest lucru fiind

demonstrat de *spectrele FT-IR*, care prezintă cele două benzi de absorbție caracteristice pentru cromat.

Anionul coordinat tetraedric este adsorbit în cavitățile formate din trei octaedre adiacente de hidroxid metalic de la marginile straturilor de tip brucit, printr-un proces numit *efect de cavitate* (întâlnit mai ales la zeoliți).

Introducerea celui de-al doilea cation divalent în rețeaua de tip brucit a hidroxizilor dublu stratificați nu se justifică dacă aceștia se utilizează drept adsorbant, indiferent dacă procesul se bazează pe adsorbția pe suprafață sau pe efectul de memorie. Al doilea cation divalent influențează structura rețelei de tip brucit cu consecințe negative asupra performanțelor materialelor în cursul procesului de epurare.

Materialele care au în structură zincul prezintă tendința de a forma, la calcinare, oxid de zinc în forma zincit, care diminuează capacitatea de regenerare prin efect de memorie.

Materialele epuizate după sorbția cromatului se pot regenera cu destulă ușurință, acest aspect reprezentând una din direcțiile de cercetare de viitor. De asemenea, acestea pot fi utilizate ca pigmenți ceramici sau drept catalizatori.

D. Contribuții originale

Tema de cercetare abordată în teza de doctorat este de actualitate, în sprijinul acestei afirmații stând dezvoltarea explozivă a domeniului în ultimii 5-10 ani.

Subiectul ales prezintă un interes crescând în rândul comunităților științifice pe plan internațional și la noi în țară.

Rezolvarea problematicii implicată de proiectul inițial cât și cea ridicată de rezultatele obținute pe parcursul cercetării a fost posibilă prin colaborarea cu specialiști din domenii conexe și diverse, dovedindu-și o dată în plus caracterul interdisciplinar.

O parte din lucrările științifice elaborate ca urmare a activității de cercetare în cadrul temei propuse au fost comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale.

Publicațiile aparute în reviste din țară și străinătate, referitoare la subiect, sunt citate în teză.

Acestea reunesc principalele contribuții originale atât în plan teoretic cât și experimental. Dintre acestea cităm:

- S-a realizat un studiu bibliografic exhaustiv și critic privitor la aspectele implicate de cercetările întreprinse în teză, pornind de la metode de preparare, proprietăți și metode de investigație și finalizând cu aplicații inclusiv industriale;
- S-au proiectat experimentele menite să demonstreze proprietăți și funcționalități ale materialelor care fac obiectul tezei, alegând parametrii de proces pentru eficientizarea maximă a acestora;
- S-a modelat echilibrul sorbției prin *regresie nelineară*, utilizând *patru ecuații de echilibru* (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich și Redlich-Peterson). S-au calculat *coeficienți de corelare* R^2 , *erori medii relative* E și *deviații standard normalizate* Δq . Prin analizarea datelor obținute prin calcul s-au ales seturi de valori care au permis identificarea izotermei adecvate modelării echilibrului procesului de sorbție a anionului cromat pe cele zece materiale sintetizate și calcinate pe întreg domeniul de concentrații studiat;
- S-a modelat cinetica sorbției pentru hidroxizii dublu stratificați calcinați și necalцинаți prin *regresie nelineară*, utilizând *patru modele cinetice*: modelul

cineticii de pseudo-ordin 1 (modelul Lagergren), modelul cineticii de pseudo-ordin 2, modelul multiplex modificat și modelul Elovich. S-au calculat *coeficienții de corelare* R^2 , *deviația standard normalizată* (Δq) și *erori medii relative* (E). S-a constatat că modelul *cineticii de pseudo-ordin 2* descrie cel mai fidel cinetica sorbției în cazul materialelor calcinate studiate iar în cazul hidroxizilor dublu stratificați obținuți prin coprecipitare este valabil modelul *cineticii de pseudo-ordin 1*;

- S-a propus mecanismul prin *efect de memorie* al sorbției cromului hexavalent pe hidroxizii dublu stratificați calcinați și, de asemenea, mecanismul prin *efect de cavitate* al sorbției în cazul produșilor obținuți prin coprecipitare.

Experimentele au fost realizate în cadrul proiectului nr. 1/S1/2005: „Materiale oxidice poroase multifuncționale pentru reținerea și degradarea substanțelor prioritare periculoase din ape” finanțat prin Programul CEEEX-MATNANTECH Modul I, iar rezultatele experimentale au constituit obiectul unor lucrări prezentate la manifestări științifice și publicate în reviste de specialitate.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today*, 11, **1991**, 173-301
2. S. Miyata, The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties – I: The systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, *Clays Clay Miner.*, 23, **1975**, 369-375
3. F. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. de Roy, J.P. Besse, Rehydration of Zn–Al layered double hydroxides, *Clays Clay Miner.*, 45, **1997**, 92-98
4. F.R. Costa, Mg-Al Layered Double Hydroxide: A potential nanofilter and flame-retardant for polyethylene, *Teză de doctorat*, Universitatea Tehnică, Dresda, **2007**
5. J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, X. Duan, Preparation of layered double hydroxides, *Struct. Bond.*, 119, **2006**, 89-119
6. G.J. Ross, H. Kodama, Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite, *Am. Mineral.*, 52, **1967**, 1036-1047
7. N. Schouten, L.G.J. van der Ham, G.-J.W. Euverink, A.B. de Haan, Optimization of layered double hydroxide stability and adsorption capacity for anionic surfactants, *Adsorption*, 13, **2007**, 523-532
8. T. Hibino, A. Tsunashima, Calcination and rehydration behavior of Mg-Fe- CO_3 hydrotalcite-like compounds, *J. Mater. Sci. Letters*, 19, **2000**, 1403-1405
9. J.H. Lee, S. W. Rhee, D.Y. Jung, Step-wise anion-exchange in layered double hydroxide using solvothermal treatment, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26, **2005**, 248-252
10. A. Tsyganok, A. Sayari, Incorporation of transition metals into Mg-Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator, *J. Solid State Chem.*, 179, **2006**, 1830-1841
11. J. Das, D. Das, G.P. Das, K.M. Parida, Studies on Mg/Fe hydrotalcite-like-compound (HTlc) I. Removal of inorganic selenite (SeO_3^{2-}) from aqueous medium, *J. Colloid Interface Sci.*, 251, **2002**, 26-32
12. E.M. Seftel, E. Dvininov, D. Litic, E. Popovici, C. Ciocoiu, Synthesis of hydrotalcite-type anionic clays containing biomolecules, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7, **2005**, 2869-2874
13. F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Miner.*, 37, **1989**, 396-402
14. J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost, The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites, *J. Solid State Chem.*, 177, **2004**, 4047-4057
15. R. Trujillano, M.J. Holgado, F. Pigazo, V. Rives, Preparation, physicochemical characterization and magnetic properties of Cu-Al layered double hydroxides with

- CO_3^{2-} and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer, *Physica B*, 373, **2006**, 267-273
16. E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, Zn-Al layered double hydroxides: synthesis, characterization and photocatalytic application, *Microporous Mesoporous Mater.*, 113, **2008**, 296-304
 17. U. Olsbye, D. Akporiaye, E. Rytter, M. Ronnekleiv, E. Tangstad, On the stability of mixed $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ oxides, *Appl. Catal., A*, 224, **2002**, 39-49
 18. S. Britto, A.V. Radha, N. Ravishankar, P.V. Kamath, Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al, *Solid State Sci.*, 9, **2007**, 279-286
 19. S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, T. Osaki, S. Tomura, F. Ohashi, Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides, *Chem. Mater.*, 11, **1999**, 2163-2172
 20. G. Martinez-Lozano, H. Hesiquio-Garduno, B. Zeigert, J. Salmones, Structural and microstructural characterization of Co-hydrotalcite-like compounds by X-ray diffraction, *J. Alloys Compd.*, 434-435, **2007**, 816-819
 21. H. Acharya, S.K. Srivastava, A.K. Bhowmick, Synthesis of partially exfoliated EPDM/LDH nanocomposites by solution intercalation: Structural characterization and properties, *Composites Science and Technology*, 67, **2007**, 2807-2816
 22. G.S. Thomas, P.V. Kamath, The layered double hydroxide (LDH) of Zn with Ga: Synthesis and reversible thermal behaviour, *Solid State Sci.*, 8, **2006**, 1181-1186
 23. F. Kovanda, T. Grygar, V. Dornicak, Thermal behaviour of Ni-Mn layered double hydroxide and characterization of formed oxides, *Solid State Sci.*, 5, **2003**, 1019-1026
 24. F. Kooli, K. Kosuge, T. Hibino, A. Tsunashima, Synthesis and properties of Mg-Zn-Al- SO_4 hydrotalcite-like compounds, *J. Mater. Sci.*, 28, **1993**, 2769-2773
 25. E. Suzuki, S. Idemura, Y. Ono, Properties of hexacyanocobaltate (III) – exchanged hydrotalcite-like minerals, *Clays Clay Miner.*, 37, **1989**, 173-178
 26. S. Miyata, A. Okada, Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties – the systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-CrO}_4^{2-}$, *Clays Clay Miner.*, 25, **1977**, 14-18
 27. R.L. Frost, A.M. Musumeci, T. Bostrom, M.O. Adebajo, M.L. Weier, W. Martens, Thermal decomposition of hydrotalcite with chromate, molybdate or sulphate in the interlayer, *Thermochim. Acta*, 429, **2005**, 179-187
 28. N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, V.V. Kaichev, Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition, *J. Power Sources*, 174, **2007**, 735-740
 29. V. Prevot, C. Forano, J.P. Besse, Intercalation of anionic oxalate complexes into layered double hydroxides, *J. Solid State Chem.*, 153, **2000**, 301-309
 30. V. Rives, S. Kannan, Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu^{2+} , Ni^{2+} and Al^{3+} , *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 489-495

31. S.L. Wang, P.C. Wang, In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water, *Colloids Surf., A*, 292, **2007**, 131-138
32. F. Malherbe, L. Bigey, C. Forano, A. De Roy, J.P. Besse, Structural aspects and thermal properties of takovite-like layered double hydroxides pillared with chromium oxo-anions, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 21, **1999**, 3831-3839
33. M.R. Perez, C. Barriga, J.M. Fernandez, V. Rives, M.A. Ulibarri, Synthesis of Cd/(Al+Fe) layered double hydroxides and characterization of the calcinations products, *J. Solid State Chem.*, 180, **2007**, 3434-3442
34. L.Y. Wang, G.Q. Wu, D.G. Evans, Synthesis and characterization of a layered double hydroxide containing an intercalated nickel(II) citrate complex, *Mater. Chem. Phys.*, 104, **2007**, 133-140
35. S.H. Hwang, S.C. Jung, S.M. Yoon, D.K. Kim, Preparation and characterization of dye-intercalated Zn-Al layered double hydroxide and its surface modification by silica-coating, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, **2008**, 1061-1065
36. R.J. Chimentao, S. Abello, F. Medina, J. Llorca, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions, *J. Catal.*, 252, **2007**, 249-257
37. R.R. Delgado, C.P. de Pauli, C. Barriga Carrasco, M.J. Avena, Influence of M^{II}/M^{III} ratio in surface-charging behavior of Zn-Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, 40, **2008**, 27-37
38. R.R. Delgado, M. Arandigoyen Vidaurre, C.P. de Pauli, M.A. Ulibarri, M.J. Avena, Surface-charging behavior of Zn-Cr layered double hydroxide, *J. Colloid Interface Sci.*, 280, **2004**, 431-441
39. M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide, *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 1007-1011
40. M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Preparation of a well-ordered layered nanocomposite from zinc-aluminum-chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange, *Mater. Res. Bull.*, 33, **1998**, 1835-1843
41. A. Ennadi, A. Legrouri, A. De Roy, J.P. Besse, X-ray diffraction pattern simulation for thermally treated [Zn-Al-Cl] layered double hydroxide, *J. Solid State Chem.*, 152, **2000**, 568-572
42. S.P. Li, W.G. Hou, S.H. Han, L.F. Li, W.A. Zhao, Studies on intrinsic ionization constants of Fe-Al-Mg hydrotalcite-like compounds, *J. Colloid Interface Sci.*, 257, **2003**, 244-249
43. A. Tsujimura, M. Uchida, A. Okuwaki, Synthesis and sulfate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound intercalated by chloride ions, *J. Hazard. Mater.*, 143, **2007**, 582-586
44. H.S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur, Stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites: Effect of metal ion concentrations on morphology, *Mater. Res. Bull.*, 43, **2008**, 1448-1455

45. H.A. Thompson, G.A. Parks, G.E. Brown, Ambient-temperature synthesis, evolution, and characterization of cobalt-aluminum hydrotalcite-like solids, *Clays Clay Miner.*, 47, **1999**, 425-438
46. V. Vagvolgyi, S.J. Palmer, J. Kristof, R.L. Frost, E. Horvath, Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study, *J. Colloid Interface Sci.*, 318, **2008**, 302-308
47. D. Rosales Suarez, B.H. Zeifert, H. Hesiquio Garduno, J. Salmenes Blasquez, A. Romero Serrano, Cu hydrotalcite-like compounds: Morphological, structural and microstructural properties, *J. Alloys Compd.*, 434-435, **2007**, 783-787
48. M.E. Perez Bernal, R.J. Ruano Casero, V. Rives, Preparation and properties of Co-Fe mixed oxides obtained by calcinations of layered double hydroxides, *Ceramics – Silikaty*, 48, **2004**, 145-154
49. D. X. Gouveia, O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, M.G. da Silva, J.A.C. de Paiva, O.L. Alves, J. Mendes Filho, Probing the thermal decomposition process of layered double hydroxides through in situ ⁵⁷Fe Mossbauer and in situ X-ray diffraction experiments, *J. Mater. Sci.*, 42, **2007**, 534-538
50. R.K. Allada, A. Navrotsky, J. Boerio-Goates, Thermochemistry of hydrotalcite-like phases in the MgO-Al₂O₃-CO₂-H₂O system: A determination of enthalpy, entropy, and free energy, *Am. Mineral.*, 90, **2005**, 329-335
51. T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima, Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment, *Clays Clay Miner.*, 43, **1995**, 427-432
52. S. Gago, M. Pillinger, T.M. Santos, I.S. Goncalves, Zn-Al layered double hydroxide pillared by different dicarboxylate anions, *Ceramics – Silikaty*, 48, **2004**, 155-158
53. K. Zou, H. Zhang, X. Duan, Studies on the formation of 5-aminosalicylate intercalated Zn-Al layered double hydroxides as a function of Zn/Al molar ratios and synthesis routes, *Chem. Eng. Sci.*, 62, **2007**, 2022-2031
54. W. Zhu, D. Sun, S. Liu, N. Wang, J. Zhang, L. Luan, Multiphase coexistence in colloidal dispersions of positively charged layered double hydroxides, *Colloids Surf., A*, 301, **2007**, 106-112
55. J. He, B. Li, D.G. Evans, X. Duan, Synthesis of layered double hydroxides in an emulsion solution, *Colloids Surf., A*, 251, **2004**, 191-196
56. A. Seron, F. Delorme, Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, **2008**, 1088-1090
57. Y. Li, W.G. Hou, W.Q. Zhu, Thixotropic properties of aqueous suspensions containing cationic starch and aluminium magnesium hydrotalcite-like compound, *J. Colloid Interface Sci.*, 313, **2007**, 305-314
58. E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides, *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, **2000**, 64-70
59. T.Y. Tsai, S.W. Lu, F.S. Li, Preparation and characterization of epoxy/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, **2008**, 1386-1390

60. F. Li, X. Jiang, D.G. Evans, X. Duan, Structure and basicity of mesoporous materials from Mg/Al/In layered double hydroxides prepared by separate nucleation and aging steps method, *Journal of Porous Materials*, 12, **2005**, 55-63
61. A. Sampieri, G. Fetter, H. Pfeiffer, P. Bosch, Carbonate phobic (Zn,Mn)-Al hydrotalcite-like compounds, *Solid State Sci.*, 9, **2007**, 394-403
62. T. Stanimirova, G. Kirov, Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg, Al) oxides, *Appl. Clay Sci.*, 22, **2003**, 295-301
63. F.M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri, Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials, *J. Mater. Sci.*, 27, **1992**, 1546-1552
64. M. Herrero, P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, Stabilization of Co^{2+} in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing, *J. Solid State Chem.*, 180, **2007**, 873-884
65. P. Benito, I. Guinea, F.M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, Microwave-hydrothermally aged Zn, Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions, *Microporous Mesoporous Mater.*, 110, **2008**, 292-302
66. O. Bergada, I. Vicente, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J.E. Sueiras, Microwave effect during aging on the porosity and basic properties of hydrotalcites, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101, **2007**, 363-373
67. J.J. Bravo-Suarez, E.A. Paez-Mozo, S.T. Oyama, Review of the synthesis of layered double hydroxides: A thermodynamic approach, *Quim. Nova*, 27, **2004**, 601-604
68. M. Jobbagy, M.A. Blesa, A.E. Regazzoni, Homogeneous precipitation of layered Ni(II)-Cr(III) double hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 309, **2007**, 72-77
69. O. Saber, H. Tagaya, Preparation of new layered double hydroxide, Co-V LDH, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 10, **2005**, 59-63
70. K. Okamoto, N. Iyi, T. Sasaki, Factors affecting the crystal size of the MgAl-LDH (layered double hydroxide) prepared by using ammonia-releasing reagents, *Appl. Clay Sci.*, 37, **2007**, 23-31
71. S. Vial, V. Prevot, C. Forano, Novel route for layered double hydroxides preparation by enzymatic decomposition of urea, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, **2006**, 1048-1053
72. Z. Lu, F. Zhang, X. Lei, L. Yang, D.G. Evans, X. Duan, Microstructure-controlled synthesis of oriented layered double hydroxide thin films: Effect of varying the preparation conditions and a kinetic and mechanistic study of film formation, *Chem. Eng. Sci.*, 62, **2007**, 6069-6075
73. Z. Chang, D.G. Evans, X. Duan, C. Vial, J. Ghanbaja, V. Prevot, M. de Roy, C. Forano, Synthesis of [Zn-Al-CO₃] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions, *J. Solid State Chem.*, 178, **2005**, 2766-2777
74. G.W. Brindley, S. Kikkawa, Thermal behaviour of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite, *Clays Clay Miner.*, 28, **1980**, 87-91
75. N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, T. Sasaki, Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase, *Appl. Clay Sci.*, 25, **2007**, 218-227

76. N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: Enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution, *Chem. Mater.*, 16, **2004**, 2926-2932
77. N. Iyi, K. Okamoto, Y. Kaneko, T. Matsumoto, Effects of anion species on deintercalation of carbonate ions from hydrotalcite-like compounds, *Chem. Lett.*, 34, **2005**, 932-933
78. U. Unal, Short-time hydrothermal synthesis and delamination of ion exchangeable Mg/Ga double hydroxides, *J. Solid State Chem.*, 180, **2007**, 2525-2533
79. Y. Zhang, L. Wang, G. Wu, A. Chang, D.G. Evans, Hydrothermal synthesis of Mg/Al layered double hydroxides intercalated with a $[\text{Zn}(\text{NTA})]^-$ complex, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, **2008**, 1095-1097
80. M. Singh, M.I. Ogden, G.M. Parkinson, C.E. Buckley, J. Connolly, Delamination and re-assembly of surfactant-containing Li/Al layered double hydroxides, *J. Mater. Chem.*, 14, **2004**, 871-874
81. G.R. Williams, T.G. Dunbar, A.M. Fogg, D. O'Hare, Intercalation chemistry of the novel layered double hydroxides $[\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (M = Zn, Cu, Ni and Co). 1: New organic intercalates and reaction mechanisms, *J. Mater. Chem.*, 16, **2006**, 1222-1230
82. X. Hou, D.L. Bish, S.L. Wang, C.T. Johnston, R.J. Kirkpatrick, Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides, *Am. Mineral.*, 88, **2003**, 167-179
83. A.V. Radha, P.V. Kamath, C. Shivakumara, Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al, *Solid State Sci.*, 7, **2005**, 1180-1187
84. S. Miyata, Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Miner.*, 31, **1983**, 305-311
85. X. Hou, R.J. Kirkpatrick, Solid-state ^{77}Se NMR and XRD study of the structure and dynamics of seleno-oxyanions in hydrotalcite-like compounds, *Chem. Mater.*, 12, **2000**, 1890-1897
86. T. Ishikawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. Nakayama, Anion-exchange and thermal change of layered zinc hydroxides formed in the presence of Al(III), *Colloids Surf., A*, 293, **2007**, 135-145
87. C. Hu, D. Li, Polyoxometalate complexes of layered double hydroxides, in: F. Wypych, K.G. Satyanarayana (Eds.), *Clay Surfaces. Fundamentals and Applications*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, **2004**
88. S.P. Li, J.J. Xu, H.Y. Chen, New layered double hydroxides containing intercalated Au particles: Synthesis and characterization, *Mater. Lett.*, 59, **2005**, 2090-2093
89. E. Kanezaki, Preparation of layered double hydroxides, in: F. Wypych, K.G. Satyanarayana (Eds.), *Clay Surfaces. Fundamentals and Applications*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, **2004**
90. L. Lv, J. He, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Res.*, 40, **2006**, 735-743

91. A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catal. Today*, 41, **1998**, 53-71
92. A.J. Marchi, C.R. Apestegua, Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, 13, **1998**, 35-48
93. T.S. Stanimirova, G. Kirov, Mechanism of hydrotalcite regeneration, *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, **2001**, 453-455
94. F. Delorme, A. Seron, M. Bizi, V. Jean-Prost, D. Martineau, Effect of time on the reconstruction of the $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ layered double hydroxide in a Na_2CO_3 solution, *J. Mater. Sci.*, 41, **2006**, 4876-4882
95. K.L. Erickson, T.E. Bostrom, R.L. Frost, A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM, *Mater. Lett.*, 59, **2005**, 226-229
96. Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, H. He, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio, *J. Solid State Chem.*, 179, **2006**, 708-715
97. P. Kustrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, P. Olszewski, A. Rafalska-Lasocha, R. Dziembaj, Effect of rehydration conditions on the catalytic activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in aldolization of acetone, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 85, **2005**, 383-390
98. K. Takehira, T. Shishido, Preparation of supported metal catalysts starting from hydrotalcites as the precursors and their improvement by adopting "memory effect", *Catalysis Surveys from Asia*, 11, **2007**, 1-30
99. I. Pausch, H.H. Lohse, K. Schurmann, R. Allmann, Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Miner.*, 34, **1986**, 507-510
100. A. Ennadi, A. Legrouri, A. De Roy, J.P. Besse, Shape and size determination for zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide crystallites by analysis of X-ray diffraction line broadening, *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 2337-2341
101. T. Kameda, T. Yoshioka, F. Yabuuchi, M. Uchida, A. Okuwaki, Preparation of a hydrotalcite-like compound using calcined dolomite and polyaluminum chloride, *J. Mater. Sci.*, 42, **2007**, 2194-2197
102. W. Tongamp, Q. Zhang, F. Saito, Mechanochemical route for synthesizing nitrate form of layered double hydroxide, *Powder Technol.*, 185, **2008**, 43-48
103. V. Davila, E. Lima, S. Bulbulian, P. Bosch, Mixed Mg(Al)O oxides synthesised by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites, *Microporous Mesoporous Mater.*, 107, **2008**, 240-246
104. E. Geraud, V. Prevot, F. Leroux, Synthesis and characterization of macroporous MgAl LDH using polystyrene spheres as template, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, **2006**, 903-908
105. F. Yang, B.Y. Xie, J.Z. Sun, J.K. Jin, M. Wang, Preparation and wettability of Zn-Al layered double hydroxide film directly grown on highly porous anodic alumina oxide template, *Mater. Lett.*, 62, **2008**, 1302-1304
106. M. Taibi, S. Ammar, F. Schoenstein, N. Jouini, F. Fievet, T. Chauveau, J.M. Grenèche, Powder and film of nickel and iron layered double hydroxide: Elaboration in polyol medium and characterization, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, **2008**, 1052-1055

107. C. Vaysse, L. Guerlou-Demourgues, A. Demourgues, F. Lazartigues, D. Fertier, C. Delmas, New (Ni, Co)-based layered double hydroxides with intercalated oxometalate (Mo, W) species, obtained by chimie douce reactions, *J. Mater. Chem.*, 12, **2002**, 1035-1043
108. E.L. Crepaldi, J.B. Valim, Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações, *Quim. Nova*, 21, **1998**, 300-311
109. G.P. Gillman, M.A. Noble, M.D. Raven, Anion substitution of nitrate-saturated layered double hydroxide of Mg and Al, *Appl. Clay Sci.*, 38, **2008**, 179-186
110. T.S. Stanimirova, I. Vergilov, G. Kirov, Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases, *J. Mater. Sci.*, 34, **1999**, 4153-4161
111. Y.H. Lin, M.O. Adebajo, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, Thermogravimetric analysis of hydrotalcites based on the takovite formula $Ni_xZn_{6-x}Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 81, **2005**, 83-89
112. R. Pode, E. Popovici, L. Coheci, E. Reisz, E.M. Seftel, V. Pode, Sorption of phosphates and thiocyanates on isomorphic substituted Mg/Zn-Al-type hydrotalcites, *J. Serb. Chem. Soc.*, 73, **2008**, 835-843
113. C. Vaysse, Caractérisation structurale d'hydroxydes double lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, *Teză de doctorat*, Universitatea Bordeaux I, Bordeaux, **2001**
114. C. Forano, Environmental remediation involving layered double hydroxides, în: F. Wypych, K.G. Satyanarayana (Eds.), *Clay Surfaces. Fundamentals and Applications*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, **2004**
115. M.A. Ulibarri, I. Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo, Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity, *Appl. Clay Sci.*, 18, **2001**, 17-26
116. L. Chatelet, J.Y. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites, *Colloids Surf., A*, 111, **1996**, 167-175
117. S.V. Prasanna, P.V. Kamath, Chromate uptake characteristics of the pristine layered double hydroxides of Mg with Al, *Solid State Sci.*, 10, **2008**, 260-266
118. M. Procop, M. Radtke, M. Krumrey, K. Hasche, S. Schadlich, W. Frank, Electron probe microanalysis (EPMA) measurement of thin-film thickness in the nanometre range, *Anal. Bioanal. Chem.*, 374, **2002**, 631-664
119. K. Tsuji, Grazing-Exit Electron Probe Microanalysis (GE-EPMA), *JEOL News*, 39, **2004**, 16-19
120. S. Abello i Cros, Síntesi i caracterització de materials bàsics i la seva aplicació en reaccions d'interès industrial, *Teză de doctorat*, Universitatea Rovira i Virgili, Tarragona, **2005**
121. M.D. LeVan, G. Carta, C.M. Yon, *Adsorption and ion exchange*, în: D.W. Green (Editor) *Perry's chemical engineer's handbook*, 7th Edition, McGraw-Hill, New York, **1999**
122. C.G. Macarovici, D. Macarovici, *Chimia oxizilor dubli și utilizările lor*, Ed. Academiei, București, **1975**

123. * * *, *Handbook of Analytical Methods for Materials*, Materials Evaluation and Engineering, Inc., Plymouth, **2001**
124. W.T. Reichle, Catalyzed aldol condensation, *European Patent*, 0095783 B1, Union Carbide Co., **1987**
125. C. Jimenez-Sanchidrian, J.M. Hidalgo, R. Llamas, J.R. Ruiz, Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide/benzonitrile over hydrotalcite as catalysts, *Appl. Catal., A*, 312, **2006**, 86-94
126. R. Llamas, C. Jimenez-Sanchidrian, J.R. Ruiz, Heterogeneous Baeyer-Villiger oxidation of ketones with H₂O₂/nitrile, using Mg/Al hydrotalcite as catalysts, *Tetrahedron*, 63, **2007**, 1435-1439
127. A. Patzko, R. Kun, V. Hornok, I. Dekany, T. Engelhardt, N. Schall, ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution, *Colloids Surf., A*, 265, **2005**, 64-72
128. R. Pode, L. Cocheci, E. Popovici, E.M. Seftel, V. Pode, Degradation of p-chlorophenol by advanced oxidation processes, *Rev. Chim.*, 59, **2008**, 898-901
129. M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Senese, U. Costantino, M. Sisani, Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix, *Appl. Catal., B*, 77, **2007**, 46-57
130. T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase, K. Takehira, CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors, *Catal. Lett.*, 73, **2001**, 21-26
131. M. Crivello, C. Perez, J. Fernandez, G. Eimer, E. Herrero, S. Casuscelli, E. Rodriguez-Castellon, Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamyl alcohol, *Appl. Catal., A*, 317, **2007**, 11-19
132. S. Kannan, Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms, *Catalysis Surveys from Asia*, 10, **2006**, 117-137
133. H.A. Prescott, Z.J. Li, E. Kemnitz, A. Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, A. Auroux, Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid-base properties, *J. Catal.*, 234, **2005**, 119-130
134. J.L. Shumaker, C. Crofcheck, S.A. Tackett, E. Santillan-Jimenez, M. Crocker, Biodiesel production from soybean oil using calcined Li-Al layered double hydroxide catalysts, *Catal. Lett.*, 115, **2007**, 56-61
135. G.S. Macala, A.W. Robertson, C.L. Johnson, Z.B. Day, R.S. Lewis, M.G. White, A.V. Iretskii, P.C. Ford, Transesterification catalysts from iron doped hydrotalcite-like precursors: solid bases for biodiesel production, *Catal. Lett.*, 122, **2008**, 205-209
136. F.A. He, L.M. Zhang, Organo-modified ZnAl layered double hydroxide as new catalyst support for the ethylene polymerization, *J. Colloid Interface Sci.*, 315, **2007**, 439-444
137. F.A. He, L.M. Zhang, New polyethylene nanocomposites prepared by in-situ polymerization method using nickel *a*-diimine catalyst supported on organo-

- modified ZnAl layered double hydroxide, *Composites Science and Technology*, 67, **2007**, 3226-3232
138. M.L. Kantam, S. Roy, M. Roy, B. Sreedhar, B.M. Choudary, R.L. De, Layered double hydroxides supported rhodium(0): An efficient and reusable catalyst for Heck, Suzuki, and Stille reactions of haloarenes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 273, **2007**, 26-31
139. I.A. Grafova, A.V. Grafov, U. Costantino, F. Marmottini, M.L. Dias, Layered double hydroxides as supports for norbornene addition polymerisation catalysts, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 58b, **2003**, 1069-1074
140. S. Hamada, S. Hibarino, K. Ikeue, M. Machida, Preparation of supported Pt-M catalysts (M = Mo and W) from anion-exchanged hydrotalcites and their catalytic activity for low temperature No-H₂-O₂ reaction, *Appl. Catal., B*, 74, **2007**, 197-202
141. D.M. Meira, G.G. Cortez, W.R. Monteiro, J.A.J. Rodrigues, Vanadium oxides supported on hydrotalcite-type precursors: The effect of acid-base properties on the oxidation of isopropanol, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23, **2006**, 351-358
142. C.T. Chang, B.J. Liaw, C.T. Huang, Y.Z. Chen, Preparation of Au/Mg_xAlO hydrotalcite catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal., A*, 332, **2007**, 216-224
143. M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J.W. Gilman, S. Meriani, Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides, *Polymer*, 46, **2005**, 9314-9328
144. M.C. Costache, M.J. Heidecker, E. Manias, G. Camino, A. Frache, G. Beyer, R.K. Gupta, C.A. Wilkie, The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene-vinyl acetate copolymer and polystyrene, *Polymer*, 48, **2007**, 6532-6545
145. F.R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, LPDE/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties, *Polym. Degrad. Stab.*, 92, **2007**, 1813-1823
146. L. Raki, J.J. Beaudoin, L. Mitchell, Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete, *Cem. Concr. Res.*, 34, **2004**, 1717-1724
147. J.M. Garcia-Garcia, M.E. Perez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, V. Rives, Chromium and yttrium-doped magnesium aluminum oxides prepared from layered double hydroxides, *Solid State Sci.*, 9, **2007**, 1115-1125
148. S. Sun, W.G. Hou, The photoluminescence of Co-Al-layered double hydroxide, *Chin. Chem. Lett.*, 18, **2007**, 1371-1373
149. E. Scavetta, M. Berrettoni, F. Nobili, D. Tonelli, Electrochemical characterisation of electrodes modified with a Co/Al hydrotalcite-like compound, *Electrochim. Acta*, 50, **2005**, 3305-3311
150. Y. Lu, M. Wei, L. Yang, C. Li, Synthesis of layered cathode material Li[Co_xMn_{1-x}]O₂ from layered double hydroxides precursors, *J. Solid State Chem.*, 180, **2007**, 1775-1782

151. E. Scavetta, S. Stipa, D. Tonelli, Electrodeposition of a nickel-based hydrotalcite on Pt nanoparticles for ethanol and glucose sensing, *Electrochem. Commun.*, 9, **2007**, 2838-2842
152. J.H. Choy, S.J. Choi, J.M. Oh, T. Park, Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications, *Appl. Clay Sci.*, 36, **2007**, 122-132
153. C.L. Peterson, D.L. Perry, H. Masood, H. Lin, J.L. White, S.L. Hem, C. Fritsch, F. Haeusler, Characterization of antacid compounds containing both aluminum and magnesium. I. Crystalline powders, *Pharm. Res.*, 10, **1993**, 998-1004
154. U. Costantino, V. Ambrogi, M. Nocchetti, L. Perioli, Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity, *Microporous Mesoporous Mater.*, 107, **2008**, 149-160
155. M. Trikeriotis, D.F. Ghanotakis, Intercalation of hydrophilic and hydrophobic antibiotics in layered double hydroxides, *Int. J. Pharm.*, 332, **2007**, 176-184
156. Q.Z. Yang, J. Yang, C.K. Zhang, Synthesis and properties of cordycepin intercalates of Mg-Al-nitrate layered double hydroxides, *Int. J. Pharm.*, 326, **2006**, 148-152
157. Z. Ni, F. Xing, P. Wang, G. Cao, Synthesis, characterization and release of curcumin-intercalated Mg-Al/layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, 40, **2008**, 72-80
158. S. Aisawa, N. Higashiyama, S. Takahashi, H. Hirahara, D. Ikematsu, H. Kondo, H. Nakayama, E. Narita, Intercalation behavior of L-ascorbic acid into layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, 35, **2007**, 146-154
159. J.H. Choy, J.S. Jung, J.M. Oh, M. Park, J. Jeong, Y.K. Kang, O.J. Han, Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives, *Biomaterials*, 25, **2004**, 3059-3064
160. L. Perioli, M. Nocchetti, V. Ambrogi, L. Latterini, C. Rossi, U. Costantino, Sunscreen immobilization on ZnAl-hydrotalcite for new cosmetic formulations, *Microporous Mesoporous Mater.*, 107, **2008**, 180-189
161. H.C. Greenwell, P.V. Coveney, Layered double hydroxide minerals as possible prebiotic information storage and transfer compounds, *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 36, **2006**, 13-37
162. Z.P. Xu, S.K. Saha, P.S. Braterman, N. D'Souza, The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal decomposition of poly(vinyl chloride), *Polym. Degrad. Stab.*, 91, **2006**, 3237-3244
163. K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxoanions: A review, *Water Res.*, 42, **2008**, 1343-1368
164. Z.M. Ni, S.J. Xia, L.G. Wang, F.F. Xing, G.X. Pan, Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies, *J. Colloid Interface Sci.*, 316, **2007**, 284-291
165. L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO₃ – calcined layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.*, 161, **2009**, 627-632

166. A.R. Auxilio, P.C. Andrews, P.C. Junk, L. Spiccia, The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg-Al layered double hydroxides, *Dyes Pigm.*, 81, **2009**, 103-112
167. A. Legrouri, M. Lakraimi, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc-aluminium-chloride layered double hydroxides, *Water Res.*, 39, **2005**, 3441-3448
168. M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Spectroscopic characterization of the interaction of layered double hydroxides with aqueous solutions containing the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate, *Phys. Chem. News*, 21, **2005**, 111-115
169. Y.F. Chao, P.C. Chen, S.L. Wang, Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying layer charge density, *Appl. Clay Sci.*, 40, **2008**, 193-200
170. R. Anbarasan, W.D. Lee, S.S. Im, Adsorption and intercalation of anionic surfactants onto layered double hydroxides – XRD study, *Bull. Mater. Sci.*, 28, **2005**, 145-149
171. S. Yapar, P. Klahre, E. Klumpp, Hydrotalcite as a potential sorbent for the removal of 2,4-dichlorophenol, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 28, **2004**, 41-48
172. L.P. Cardoso, J.B. Valim, Competition between three organic anions during regeneration process of calcined LDH, *J. Phys. Chem. Solids*, 65, **2004**, 481-485
173. M.S. Gasser, H.T. Mohsen, H.F. Aly, Humic acid adsorption onto Mg/Fe layered double hydroxide, *Colloids Surf., A*, 331, **2008**, 195-201
174. S. Vreysen, A. Maes, Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, 38, **2008**, 237-249
175. A. Michalik, E.M. Serwicka, K. Bahranowski, A. Gawel, M. Tokarz, J. Nilsson, Mg,Al-hydrotalcite-like compounds as traps for contaminants of paper furnishes, *Appl. Clay Sci.*, 39, **2008**, 86-97
176. B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J.P. Besse, Use of the ion-exchange properties of layered double hydroxides for water purification, *Collect. Czech. Commun.*, 63, **1998**, 732-740
177. N.K. Lazaridis, K.A. Matis, M. Webb, Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part I: the case of chromates, *Chemosphere*, 42, **2001**, 373-378
178. N.K. Lazaridis, D.D. Asouhidou, Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al – CO₃ hydrotalcite, *Water Res.*, 37, **2003**, 2875-2882
179. N.K. Lazaridis, T.A. Pandi, K.A. Matis, Chromium(VI) removal from aqueous solutions by Mg-Al – CO₃ hydrotalcite: sorption – desorption kinetic and equilibrium studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, **2004**, 2209-2215
180. P.A. Terry, Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite, *Chemosphere*, 57, **2004**, 541-546
181. E. Alvarez-Ayuso, H.W. Nugteren, Purification of chromium(VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al – CO₃ – hydrotalcite, *Water Res.*, 39, **2005**, 2535-2542

182. D. Carriazo, M. del Arco, C. Martin, V. Rives, A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI), *Appl. Clay Sci.*, 37, **2007**, 231-239
183. N.N. Das, J. Konar, M.K. Mohanta, S.C. Srivastava, Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer, *J. Colloid Interface Sci.*, 270, **2004**, 1-8
184. S.V. Prasanna, R.A.P. Rao, P.V. Kamath, Layered double hydroxides as potential chromate scavengers, *J. Colloid Interface Sci.*, 304, **2006**, 292-299
185. S.L. Wang, R.J. Hseu, R.R. Chang, P.N. Chiang, J.H. Chen, Y.M. Tzou, Adsorption and thermal desorption of Cr(VI) on Li/Al layered double hydroxide, *Colloids Surf., A*, 277, **2006**, 8-14
186. L.C. Hsu, S.L. Wang, Y.M. Tzou, C.F. Lin, J.H. Chen, The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH), *J. Hazard. Mater.*, 142, **2007**, 242-249
187. M. Park, C.L. Choi, Y.J. Seo, S.K. Yeo, J. Choi, S. Komarneni, J.H. Lee, Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/Al layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.*, 37, **2007**, 143-148
188. T. Kameda, S. Saito, Y. Umetsu, Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylene-diaminetetraacetate anion: Synthesis and application to the uptake of heavy metal ions from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 47, **2005**, 20-26
189. I. Pavlovic, M.R. Perez, C. Barriga, M.A. Ulibarri, Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate, *Appl. Clay Sci.*, 43, **2009**, 125-129
190. N.K. Lazaridis, Sorption removal of anions and cations in single batch systems by uncalcined and calcined Mg-Al – CO₃ hydrotalcite, *Water, Air, and Soil Pollution*, 146, **2003**, 127-139
191. T. Kameda, T. Yoshioka, T. Mitsuhashi, M. Uchida, A. Okuwaki, The simultaneous removal of calcium and chloride ions from calcium chloride solution using magnesium-aluminum oxide, *Water Res.*, 37, **2003**, 4045-4050
192. F. Delorme, A. Seron, A. Gautier, C. Crouzet, Comparison of the fluoride, arsenate and nitrate anions water depollution potential of a calcined quintinite, a layered double hydroxide compound, *J. Mater. Sci.*, 42, **2007**, 5799-5804
193. L. Yang, Z. Shahrivari, P.K.T. Liu, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, **2005**, 6408-6815
194. B. Dousova, M. Machovic, D. Kolousek, F. Kovanda, V. Dornicak, Sorption of As(V) species from aqueous systems, *Water, Air, and Soil Pollution*, 149, **2003**, 251-267
195. G. Carja, S. Ratoi, G. Ciobanu, I. Balasanian, Uptake of As(V) from aqueous solution by anionic clays type FeLDHs, *Desalination*, 223, **2008**, 243-248

196. S.L. Wang, C.H. Liu, M.K. Wang, Y.H. Chuang, P.N. Chiang, Arsenate adsorption by Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio, *Appl. Clay Sci.*, 43, **2009**, 79-85
197. G.P. Gillman, A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite, *Sci. Total Environ.*, 366, **2006**, 926-931
198. J. Das, B. Sairam Patra, N. Baliarsingh, K.M. Parida, Calcined Mg-Fe – CO₃ LDH as an adsorbent for the removal of selenite, *J. Colloid Interface Sci.*, 316, **2007**, 216-223
199. O.P. Ferreira, G.G. de Morales, N. Duran, L. Cornejo, O.L. Alves, Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds, *Chemosphere*, 62, **2006**, 80-88
200. A.N. Ay, B. Zumreoglu-Karan, A. Temel, Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg-Al-NO₃-LDH and a rationale on the mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.*, 98, **2007**, 1-5
201. T. Yoshioka, T. Kameda, M. Miyahara, M. Uchida, T. Mizoguchi, A. Okuwaki, Removal of tetrafluoroborate ion from aqueous solution using magnesium-aluminum oxide produced by the thermal decomposition of a hydrotalcite-like compound, *Chemosphere*, 69, **2007**, 832-835
202. Y. Wang, H. Gao, Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs), *J. Colloid Interface Sci.*, 301, **2006**, 19-26
203. L. Lv, J. He, M. Wei. D.G. Evans, Z. Zhou, Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO₃ layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies, *Water Res.*, 41, **2007**, 1534-1542
204. L. Lv, J. He, M. Wei. D.G. Evans, X. Duan, Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al – CO₃ layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.*, B133, **2006**, 119-128
205. L. Lv, Defluoridation of drinking water by calcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides, *Desalination*, 208, **2007**, 125-133
206. H. Wang, J. Chen, Y. Cai, J. Ji, L. Liu, H.H. Teng, Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products, *Appl. Clay Sci.*, 35, **2007**, 59-66
207. D.P. Das, J. Das, K. Parida, Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 261, **2003**, 213-220
208. S. Mandal, S. Mayadevi, Adsorption of flouride ions by Zn-Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, 40, **2008**, 54-62
209. S.P. Paredes, G. Fetter, P. Bosch, S. Bulbulian, Iodine sorption by microwave irradiated hydrotalcites, *J. Nuclear Mater.*, 359, **2006**, 155-161
210. T. Kameda, T. Yoshioka, T. Hoshi, M. Uchida, A. Okuwaki, The removal of chloride from solutions with various cations using magnesium-aluminum oxide, *Separation and Purification Technology*, 42, **2005**, 25-29

211. L. Lv, P. Sun, Z. Gu, H. Du, X. Pang, X. Tao, R. Xu, L. Xu, Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO₃ layered double hydroxides as anion-exchanger, *J. Hazard. Mater.*, 161, **2009**, 1444-1449
212. L. Lv, Y. Wang, M. Wei, J. Cheng, Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.*, 152, **2008**, 1130-1137
213. M. Badreddine, M. Khaldi, A. Legrouri, A. Barroug, M. Chaouch, A. De Roy, J.P. Besse, Chloride-hydrogenophosphate ion exchange into the zinc-aluminum-chloride layered double hydroxide, *Mater. Chem. Phys.*, 52, **1998**, 235-239
214. M. Badreddine, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Ion exchange of different phosphate ions into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide, *Mater. Lett.*, 38, **1999**, 391-395
215. K. Kuzawa, Y.J. Jung, Y. Kiso, T. Yamada, M. Nagai, T.G. Lee, Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent, *Chemosphere*, 62, **2006**, 45-52
216. R. Pode, E. Popovici, E. Reisz, **L. Cocheci**, E.M. Seftel, V. Pode, Sorption characteristics of phosphate and thiocyanate anions on multicomponent Mg/Ni-Al – type hydrotalcites, *Rev. Roum. Chim.*, 53, **2008**, 207-215
217. E. Popovici, R. Pode, E. Reisz, **L. Cocheci**, V. Pode, E.M. Seftel, Adsorbția anionilor fosfat și tiocianat pe argilă anionică Mg₃Al-HT, *Rev. Chim.*, 58, **2007**, 13-15
218. Y. Li, B. Gao, T. Wu, W. Chen, X. Li, B. Wang, Adsorption kinetics for removal of thiocyanate from aqueous solution by calcined hydrotalcite, *Colloids Surf., A*, 325, **2008**, 38-43
219. Y. You, G.F. Vance, D.L. Sparks, J. Zhuang, Y. Jin, Sorption of MS2 bacteriophage to layered double hydroxides: Effects of reaction time, pH, and competing anions, *J. Environ. Qual.*, 32, **2003**, 2046-2053
220. S. Jin, P.H. Fallgren, J. M. Morris, Q. Chen, Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites, *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, **2007**, 67-70
221. * * * JCPDS International Centre for Diffraction Data, 14 – 0191
222. R. Trujillano, M.J. Holgado, J.L. Gonzales, V. Rives, Cu-Al-Fe layered double hydroxides with CO₃²⁻ and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer, *Solid State Sci.*, 7, **2005**, 931-935
223. J.I. di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides, *J. Catal.*, 178, **1998**, 499-510
224. R.V. Prikhod'ko, M.V. Sychev, I.M. Astrelin, K. Erdmann, A. Mangel', R.A. van Santen, Synthesis and structural transformations of hydrotalcite-like materials Mg-Al and Zn-Al, *Russ. J. Appl. Chem.*, 74, **2001**, 1573-1577
225. V. Sanchez Escribano, J.M. Gallardo Amores, E. Fernandez Lopez, C. del Hoyo Martinez, G. Busca, C. Resini, Surface and structural characterization of ZrO₂-CeO₂-supported molybdenum oxide catalysts, *Mater. Chem. Phys.*, 114, **2009**, 848-853

226. M. Gheju, *Cromul și mediul înconjurător*, Ed. Politehnica, Timișoara, **2005**
227. A.D. Eaton, L.S. Clesceri, E.W. Rice, A.E. Greenberg (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, American Public Health Association, Washington, DC, **2005**
228. **L. Cocheci**, A. Iovi, R. Pode, E. Popovici, Modelling of sorption equilibrium of Cr(VI) on isomorphic substituted Mg/Zn-Al – type hydrotalcites, *Environmental Engineering and Management Journal*, 6, **2007**, 511-515
229. D. Borah, S. Satokawa, S. Kato, T. Kojima, Surface-modified carbon black for As(V) removal, *J. Colloid Interface Sci.*, 319, **2008**, 53-62
230. S. Mandal, S. Mayadevi, Defluoridation of water using as-synthesized Zn/Al/Cl anionic clay adsorbent: Equilibrium and regeneration studies, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.069
231. P. Misaelides, D. Zamboulis, P. Sarridis, J. Warchol, A. Godelitsas, Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, 108, **2008**, 162-167
232. A.M. El-Kamash, A.A. Zaki, M. Abdel El Geleel, Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *J. Hazard. Mater.*, B127, **2005**, 211-220
233. S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 280, **2004**, 322-333
234. **L. Cocheci**, R. Pode, A. Iovi, E. Leonte-Pena, Removal of Cr(VI) from wastewaters by using Mg/Zn-Al – CO₃ layered double hydroxides, *5th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries – EMCC5*, Cetraro, Italia, 24-29 mai, **2008**, 352-355
235. S.V. Prasanna, P. Vishnu Kamath, C. Shivakumara, Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions, *Mater. Res. Bull.*, 42, **2007**, 1028-1039
236. M. del Arco, D. Carriazo, C. Martin, A.M. Perez-Grueso, V. Rives, Acid and redox properties of mixed oxides prepared by calcination of chromate-containing layered double hydroxides, *J. Solid State Chem.*, 178, **2005**, 3571-3580
237. **L. Cocheci**, R. Pode, E. Popovici, E. Dvininov, A. Iovi, Sorption removal of chromate in single batch systems by uncalcined and calcined Mg/Zn-Al - type hydrotalcites, *Environmental Engineering and Management Journal*, 8 , **2009**, 865-870
238. H.D.B. Jenkins, H.K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, Relationships among ionic lattice energies, molecular (formula unit) volumes, and thermochemical radii, *Inorg. Chem.*, 38, **1999**, 3609-3620