

Sinteze de hidroxizi dubli stratificați din deșeuri industriale cu aplicații în procese de tratare avansată a apelor

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul Inginerie Chimică
de către

Ing. Alin Golban

Conducător științific:	prof.univ.dr.ing. Rodica PODE
Referenți științifici:	prof.univ.dr.ing.
	prof.univ.dr.ing.
	prof.univ.dr.ing.

Ziua susținerii tezei: Mai 2021

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Ingineria Chimică | 12. Ingineria sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2013

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

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
Tel./fax 0256 403823
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată în cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului din Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea Politehnica Timișoara.

Subiectul tezei de doctorat are la bază necesitatea imperioasă de dezvoltare a unor tehnologii care au ca scop recuperarea elementelor valoroase din deșeuri industriale și valorificarea acestora sub formă de compuși cu potențial aplicativ.

Pornind de la această necesitate, obiectivul în jurul căruia s-au dezvoltat cercetările ce fac obiectul tezei de doctorat a vizat cercetări avansate pe direcția recuperării ionilor ferici din nămoluri/ape reziduale generate în procesul de zincare termică și valorificarea acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați, cu aplicabilitate în procese de tratare avansată a unor efluenți industriali reziduali.

Menționez că pe tot parcursul derulării tezei de doctorat am beneficiat de suportul colectivului din cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Mediului, cu vastă experiență în tehnologiile de tratare a apelor reziduale și aduc pe această cale calde mulțumiri.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat Prof.univ.dr.ing. Pode Rodica pentru răbdarea cu care m-a susținut și m-a sprijinit pe parcursul anilor de studii doctorale, pentru competența profesională și calitățile umane deosebite, pentru sprijinul profesional cu care m-a îndrumat pe parcursul elaborării tezei de doctorat.

Sincere mulțumiri și recunoștință doamnelor Conf.univ. dr.ing Lupa Lavinia și Șef. lucr. dr.ing. Coheci Laura pentru sfaturile și îndrumarea lor, sprijinul și disponibilitatea de a lucra cu mine pentru obținerea rezultatelor cercetării.

Deosebită grațitudine datorez membrilor comisiei de îndrumare pentru timpul prețios acordat, pentru sfaturile științifice valoroase cât și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul elaborării și realizării acestei teze de doctorat.

Această teză de doctorat nu ar fi fost completă fără ajutorul esențial al Prof. dr.ing. Păcurariu Cornelia și Conf. dr.ing. Radu Lazău, cărora țin să le mulțumesc pentru timpul și sfaturile științifice prețioase acordate, adresându-le pe această cale recunoștința mea.

Cu deosebită recunoștință și dragoste, dedic această teză părinților mei, care au fost alături de mine, m-au înconjurat cu afecțiunea și răbdarea lor și care m-au sprijinit din toate punctele de vedere în această perioadă.

Timișoara, Mai 2021

Golban Alin Daniel

Golban Alin Daniel

Sinteze de hidroxizi dubli stratificați din deșeuri industriale cu aplicații în procese de tratare avansată a apelor

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 200Z, 154 pagini, 50 figuri, 37 tabele.

Cuvinte cheie: recuperare, valorificare, deșeuri industriale, hidroxizi dubli stratificați, adsorbție, fotocataliză heterogenă, anion molibdat, coloranți.

Rezumat,

Teza de doctorat are ca scop principal cercetări avansate pe direcția dezvoltării unor procese de recuperare a elementelor valoroase din deșeuri industriale și de valorificare ulterioară a acestora sub formă de compuși cu larg potențial aplicativ.

Obiectivul principal al tezei vizează studii privind recuperarea ionilor ferici din nămoluri/ape reziduale generate în procesul de zincare termică și valorificarea acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDH$, cu aplicabilitate în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

Pentru atingerea obiectivului principal, au fost abordate următoarele direcții de cercetare: obținerea prin extracție din nămolul de la zincarea termică a soluției cu conținut de ioni Fe^{3+} -precursor de fier în sinteza hidroxizilor dubli stratificați; sinteza și caracterizarea acestora; aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

CUPRINS

Capitolul I. Hidroxizi dubli stratificați	8
I.1. Definiție și structură	8
I.1.1. Natura cationilor	10
I.1.2. Natura anionilor intercalați	11
I.2. Metode de sinteză	12
I.2.1. Metode directe de sinteză	12
I.2.1.1. Coprecipitarea în soluții apoase	12
I.2.1.2. Coprecipitarea în soluții neapoase	13
I.2.1.3. Hidroliza ureei	13
I.2.1.4. Metoda care combină co-precipitarea cu alte tratamente: tratarea hidrotermală, co-precipitare asistată de ultrasonare	14
I.2.1.5. Metoda de sinteză care utilizează și precursori solizi	14
I.2.1.6. Sinteza sol-gel	15
I.2.1.7. Metoda sol-gel care nu utilizează alcoizii	15
I.2.1.8. Depunerea electrochimică	16
I.2.2. Metode indirecte	16
I.2.2.1. Schimbul anionic	16
I.2.2.2. Delaminarea	17
I.3. Proprietățile hidroxizilor dubli stratificați	17
I.3.1. Morfologia și structura hidroxizilor dubli stratificați	18
I.3.2. Proprietatea de schimb anionic	18
I.3.3. Efectul de memorie	19
I.4. Aplicațiile hidroxizilor dubli stratificați	19
I.5. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese de tratare avansată a efluenților reziduali	20
I.5.1. Procese de adsorbție	20
I.5.1.1. Adsorbția poluanților anorganici	20
I.5.1.2. Adsorbția poluanților organici	32
I.5.2. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese fotocatalitice	35
Capitolul II. Aspecte legate de zincarea termică	42
II.1. Generalități	42
II.2. Procesul de zincare termică	43
II.3. Posibilități de valorificare/regenerare a acidului epuizat provenit din procesul de zincare termică	46
PARTEA EXPERIMENTALĂ	48
CAPITOLUL III. Motivația, scopul și obiectivele temei de cercetare	48
III.1. Motivația temei de cercetare	48
III.2. Scopul și obiectivele tezei de doctorat	49
CAPITOLUL IV. Extracția ionilor Fe³⁺ din nămolul rezultat în procesul de zincare termică	51
IV.1. Obiective	51
IV.2. Modul de lucru	51
IV.2.1. Caracterizarea chimică, structurală și morfologică a nămolului	51
IV.2.2. Studii de extracție a ionilor de fier din nămol	52
IV.3. Interpretarea rezultatelor privind caracterizarea nămolului	52
IV.3.1. Compoziția chimică	52
IV.3.2. Caracterizarea structurală și morfologică	53
IV.4. Interpretarea rezultatelor obținute în studiile de extracție	56

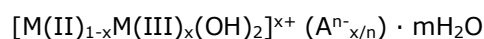
IV.5. Compoziția soluției rezultată la extracție.....	60
IV.6. Concluzii parțiale.....	61
CAPITOLUL V. Valorificarea ionilor Fe³⁺ din soluția de extracție în sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip Mg_xFe-LDH.....	63
V.1. Obiective	63
V.2. Modul de lucru.....	63
V.2.1. Materiale și reactivi necesare pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip Mg _x Fe-LDH.....	63
V.2.2. Tehnici de caracterizare chimică, structurală și morfologică a hidroxizilor dubli stratificați tip Mg _x Fe.....	63
V.3. Sinteza hidroxizilor dubli stratificați tip Mg _x Fe (Mg _x Fe-LDHs	64
V.4. Caracterizarea structurală și morfologică a hidroxizilor dubli stratificați.....	64
V.4.1. Analiza prin difracție de raze X.....	64
V.4.2. Analiza prin spectrometrie FTIR.....	69
V.4.3. Analiza structurală prin adsorbție-desorbție de N ₂	72
V.4.4. Caracterizarea morfologică.....	73
V.5. Concluzii parțiale.....	78
CAPITOLUL VI. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați Mg_xFe-LDH în tratarea avansată a efluenților reziduali.....	80
VI.1. Obiective	80
VI.2. Modul de lucru.....	80
VI.2.1. Alegerea poluanților.....	80
VI.2.2. Studii de adsorbție a ionului Mo ⁶⁺ din soluții apoase pe Mg _x Fe-LDHs sintetizați și calcinați la 450 °C	81
VI.2.3. Studii privind degradarea fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase.....	82
VI.3. Rezultate ale studiilor de adsorbție a ionului Mo ⁶⁺ pe hidroxizii dubli stratificați sintetizați și calcinați la 450 °C.....	83
VI.3.1. Influența pH-ului.....	83
VI.3.2. Studii cinetice	86
VI.3.3. Interpretarea studiilor privind echilibrul procesului de adsorbție.....	91
VI.4. Interpretarea studiilor privind activitatea fotocatalitică a compusului Mg ₃ Fe-LDH în procesul de degradare a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase ..	100
VI. 5. Concluzii parțiale.....	106
CAPITOLUL VII. Valorificarea soluției acide generate în etapa de decapare a procesului de zincare termică sub forma hidroxidului dublu stratificat Mg₄Fe-LDH și aplicarea acestuia în procesul de adsorbție	109
VII.1. Obiective	109
VII.2. Modul de lucru.....	109
VII.2.1. Sinteza și caracterizarea Mg ₄ Fe-LDH.....	109
VII.2.2. Studii de adsorbție	110
VII.3. Caracterizare structurală și morfologică a compușilor Mg ₄ Fe-LDH	111
VII.3.1. Analiza prin difracție de raze X	111
VII.3.2. Analiza caracteristicilor morfologice	112
VII.4. Rezultate ale studiilor de adsorbție a ionului Mo ⁶⁺ pe compușii Mg ₄ Fe-LDH și Mg ₄ Fe-450.....	114
VII.4.1. Studiul echilibrului procesului de adsorbție.....	114
VII.4.2. Studiul cinetic.....	116
VII.4.3. Studii termodinamice	118

VII.5. Manifestarea efectului de memorie	121
VII.6. Concluzii parțiale	122
VIII. Concluzii finale	123
Lista Lucrărilor	131
IX. Bibliografie	132
Lista Tabele.....	151
Listă Figuri	152
Listă Abrevieri.....	154

Capitolul I. Hidroxizi dubli stratificați

I.1. Definiție și structură

Hidroxizii dubli stratificați (LDHs) cunoscuți și sub denumirea de hidrotalciti (HT), respectiv argile anionice, aparțin unui grup larg de materiale naturale sau sintetizate din amestecuri adecvate de săruri metalice care sunt puse în contact cu un mediu alcalin. Formula generală a hidroxizilor dubli stratificați este [1-3]:



în care:

- M(II) și M(III) sunt cationii divalenți și trivalenți din structura stratului de brucit;
- A^{n-} anionii încorporați în regiunea interstrat împreună cu moleculele de apă, care asigură neutralitatea și stabilitatea structurii;
- x – raportul molar $M^{\text{III}}/(M^{\text{III}}+M^{\text{II}})$ care poate varia în intervale largi: 0,17-0,33[4]; 0,2 – 0,4 [5]; 0,2 – 0,33 [6].

Mineralul cel mai reprezentativ din clasa hidroxizilor dubli stratificați este hidrotalcitul [HT]. Descoperit în Suedia în preajma anului 1842, a fost caracterizat ca având o structură lamelară, sub formă de plăci. Din punctul de vedere al compoziției chimice s-a demonstrat că este un hidroxi-carbonat de magneziu și aluminiu. Determinarea formulei chimice a hidrotalcitului cât și a altor minerale izomorfe îi aparține lui Manasse, care precizează de altfel și rolul esențial al anionului carbonat pentru acest tip de structură. Formula chimică a hidrotalcitului este $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Investigațiile prin difracție de raze X au pus în evidență două politipuri de hidrotalcit, unul cu structură romboedrică – *hidrotalcitul*, și un altul cu structură hexagonală, care a primit denumirea de *manasseite* [1].

În aceeași perioadă a fost descoperit un alt hidroxicarbonat de magneziu și fier, care a fost numit *pyroaurit* - $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, compus cu simetrie romboedrică și care s-a dovedit a fi izostructural cu hidrotalcitul și cu alte minerale conținând diferite elemente și având caracteristici similare. Mineralul cu formula chimică identică cu a pyroauritului, dar cu simetrie hexagonală a fost numit *sjögrenit*.

Ipoteza inițială conform căreia structura acestor compuși constă în straturi intercalate de hidroxizi aparținând unui singur cation divalent sau trivalent, a fost respinsă de concluziile cercetărilor întreprinse de Alhmann și Taylor care au demonstrat că cei doi cationi metalici aparțin aceluiași strat, anionii carbonat și moleculele de apă fiind intercalați între straturi [1].

Recent, Comisia pentru nomenclatura și clasificarea de noi minerale, aparținând Asociației Mineralogice Internaționale a aprobat un raport care cuprinde peste 40 de specii naturale ce corespund clasificării și descrierii hidroxizilor dubli stratificați (LDHs). Raportul prezintă ierarhia unui supergrup de hidrotalciti constituit din 43 de specii distribuite în cadrul a nouă grupuri. Grupul HT este cel mai larg ca și componentă și include 11 specii: hidrotalcit, pyroaurit, stichtite, meixnerite, iowaite, droninoite, woodallite, desautelsite, takovite, reevesite și jamborite [7].

Hidroxizii dubli stratificați au la bază structura brucitului $Mg(OH)_2$ (Figura I.1) [8]. Se observă înconjurarea octaedrică a fiecărui cation de Mg^{2+} cu 6 ioni OH^- , respectiv generarea straturilor bi-dimensionale pornind de la muchiile octaedrelor.

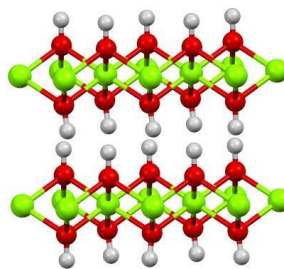


Figura I.1. Structura cristalină a brucitului [8]

Sarcina pozitivă a straturilor componente ale hidroxizilor dubli stratificați este consecința substituției parțiale a cationilor divalenți cu cationi trivalenți, care au raze ionice apropiate de ale Mg^{2+} , cum este cazul Al^{3+} în hidrotalcit, respectiv a Fe^{3+} în piroaurit. Între straturile cu încărcare pozitivă sunt intercalați anionii compensatori de sarcină (ex. CO_3^{2-}) și moleculele de apă de hidratare, care au și rolul de a crea legături de hidrogen între straturile tip brucit.

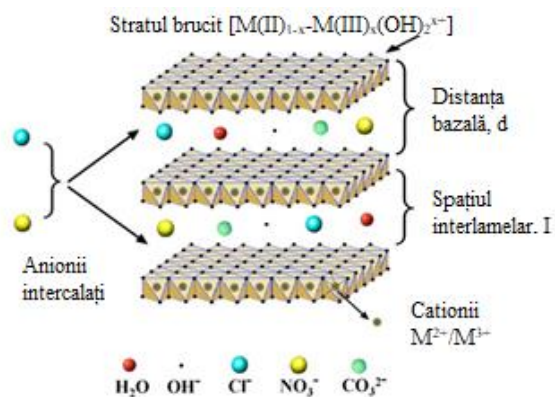


Figura I.2. Reprezentarea schematică a structurii hidroxizilor dubli stratificați [5]

I.1.1. Natura cationilor

Literatura de specialitate semnaleză sinteza unei game foarte largi de LDHs, pornind de la cationi divalenți și trivalenți cu raze ionice apropiate de ale Mg^{2+} , respectiv Al^{3+} și care pot forma configurații similare stratului de brucit. Între cationii divalenți utilizați în sinteze pot fi amintiți cei ai Zn, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu și Ca. Ca și cationi trivalenți sunt menționați cei ai Al, Mn, Cr, Fe, Ni și La. Structuri tip hidrotalcit au fost atribuite de asemenea perechilor Li – Al și Co – Ti. În tabelul I.1 sunt redate razele ionice ale unor cationi divalenți și trivalenți [9].

Tabel I.1. Razele ionice ale unor cationi divalenți și trivalenți [9]

Ion	Raza ionica (Å)
Mg^{2+}	0,72
Zn^{2+}	0,74
Fe^{2+}	0,78
Co^{2+}	0,75
Ni^{2+}	0,69
Cu^{2+}	0,73
Be^{2+}	0,45
La^{2+}	1,03
Cr^{3+}	0,62
Fe^{3+}	0,65
Al^{3+}	0,54

Se observă diferențe mari între valorile razelor cationice ale La^{2+} și Be^{2+} , comparativ cu cea a Mg^{2+} , ceea ce explică imposibilitatea utilizării în sinteze a cationilor La^{2+} și Be^{2+} . S-a pus în evidență faptul că valorile razelor cationice care conferă stabilitate rețelelor tip brucit trebuie să fie cuprinse în intervalul 0,50–0,74 Å.

Au fost sintetizați LDHs care au în componență mai mult de doi cationi metalici, ceea ce conferă posibilitatea variației proprietăților fizico-chimice ale acestor compuși. Astfel, substituția izomorfă a Mg cu Zn în compușii $(Mg_{1-x}Zn_x)_2Al-CO_3$ poate determina modificări structurale cum sunt parametrii de rețea și mărimea distanței interstrat, respectiv conținutul de apă și conductivitatea ionică [5, 10, 11].

Faptul că natura cationilor constituenți ai stratului tip brucit nu este restricționată la combinații +2/+3, iar anionii interstrat au o valoare a coeficientului x ce poate varia în limite largi face posibilă sinteza unei game largi de materiale izostructurale [12].

I.1.2. Natura anionilor intercalați

Spațiile interstrat ale LDHs conțin anioni, molecule de apă, și uneori alte specii organice/anorganice neutre sau încărcate electric. Anionii pot fi grupați după cum urmează:

- Halogenuri: Cl^- , F^- , Br^- , I^- ;
- Oxianioni: CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^- , HPO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_3^- , borat și tetraborat, ClO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , HVO_4^{2-} , VO_4^{3-} etc.
- Anioni complecși: CoO_4^{2-} , NiCl_4^{2-} , IrCl_6^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ și $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}$, $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ și $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$;
- Anioni organici: carboxilați, dicarboxilați, benzencarboxilați, alchilsulfați, alcansulfonați, anion t-butanoat, glicolat etc;
- Biomolecule anionice: aminoacizi, enzime, proteine, etc;
- Anioni polimerici: poli(vinilsulfonat), poli(stirensulfonat) și poli(acrilat), polianilină, poli(vinilalcool) ionizat, poli(etilenglicol).

Distanța între straturi este determinată de dimensiunea, numărul, orientarea și tăria legăturilor dintre anioni și grupările hidroxil ale straturilor tip brucit. Cu toate că anionii sunt extrem de diferiți prin dimensiune, sarcini electrice și structură, aceștia pot fi intercalați în spațiul interstrat cu ușurință, aspect reliefat de distanța interplanară în cazul împachetării romboedrice sau de înălțimea galeriei [13].

Tehnici de caracterizare structurală, cum ar fi XRD și EXAFS cât și unele caracteristici fizice ale hidroxizilor dubli stratificați, cum ar fi conductivitatea electrică și proprietățile de hidratare, confirmă că speciile aflate în domeniul interlamelar sunt într-o stare puternic dezordonată, considerată de unii ca fiind o stare cvasi-lichidă, determinată îndeosebi de prezența consistentă a apei în acest domeniu.

În hidroxizii dubli stratificați se disting două tipuri de apă. Primul tip este constituit din molecule de apă legate prin punți de hidrogen la interstratul format din anionii carbonat și respectiv molecule de apă legate prin punți de hidrogen la suprafața hidroxil exterioară a stratului. Acest tip de apă nu se pierde în condiții de uscare a LDHs. Al doilea tip este constituit din moleculele de apă interlamelară, numită apă adsorbită. Conținutul de apă adsorbită poate varia funcție de temperatură, depinzând de presiunea de vapori a apei și de condițiile de umiditate.

Conținutul variabil de apă adsorbită contribuie în mare măsură la "starea dezordonată" a spațiului interlamelar și favorizează una dintre cele mai importante proprietăți ale hidroxizilor dubli stratificați – schimbul anionic. Această proprietate poate fi folosită pentru sinteza unor noi LDHs, dar și în procese de tratare avansată a unor efluenți care conțin poluanți cu toxicitate ridicată [14].

Reacția de schimb anionic poate fi pusă în evidență și de modul de variație a spațiului interstrat, care se corelează cu forma și densitatea de încărcare a anionilor intercalați. Spre exemplu, în $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6\text{A}_2\text{H}_2\text{O}$ -LDH, spațiul bazal poate varia între 0,7 și 3,3 nm funcție de natura anionului intercalat, făcând posibilă găzduirea unor specii relativ mari și complexe, cum sunt proteinele. Distanța d a spațiului interstrat este dată de grosimea stratului tip brucit la care se adaugă distanța dintre două straturi consecutive [2,5].

I.2. Metode de sinteză

Hidroxizii dubli stratificați pot fi sintetizați printr-o multitudine de metode de a căror alegere depinde în general de natura cationilor metalici care vor forma stratul tip brucit, de anionii intercalați și de proprietățile fizico-chimice dorite pentru materialul sintetizat, cum sunt: puritatea, cristalinitatea, porozitatea, caracteristicile morfologice, electronice și optice.

Metodele de sinteză pot fi grupate în două clase principale: metode directe și metode indirecte.

I.2.1. Metode de sinteză directe:

I.2.1.1. Coprecipitarea în soluții apoase

Coprecipitarea directă în soluții apoase este cea mai utilizată metodă de sinteză a hidroxizilor dubli stratificați pentru toate aplicațiile posibile ale acestor materiale multifuncționale. În principiu, metoda are la bază hidroliza a doi cationi metalici (ex. Mg^{2+} și Al^{3+}) sub acțiunea unei baze tari, în prezența unui precursor care conține anionul interstrat (ex. CO_3^{2-}).

Obținerea unui hidroxid dublu stratificat impune alegerea unui raport corect între cationi și anioni, care trebuie să se regăsească în produsul final:

$$0,2 \leq M(III) / [M(II)+M(III)] \leq 0,4$$

$$1/n \leq A^{n-} / M(III) \leq 1$$

Precipitarea a doi sau mai mulți cationi trebuie să se realizeze în condiții de suprasaturație, care pot fi atinse fie prin metode fizice (evaporare), fie prin metode chimice (variația pH-ului).

Pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați se apelează în mod obișnuit la metoda de variație a pH-ului. Precipitarea trebuie să aibă loc la un pH mai mare sau egal cu cel la care precipită hidroxidul cel mai solubil.

În sinteza LDHs sunt utilizate trei metode de precipitare:

- ✓ Titrarea cu NaOH și/sau $NaHCO_3$ (metoda în care se produce creșterea pH-ului, numită și *precipitare secvențială*);
- ✓ Precipitare la pH constant, la *suprasaturație joasă*; pH-ul este controlat prin adaosul lent într-un singur vas a două soluții diluate; prima soluție conține cationii metalici și a doua soluție conține baza (KOH, NaOH, $NaHCO_3$);
- ✓ Precipitare la pH constant, la *suprasaturație înaltă*; soluțiile care conțin cationii sunt adăugate foarte rapid într-o soluție care conține $NaHCO_3$ sau NaOH [14].

Metoda coprecipitării a fost dezvoltată de Miyata, dar în timp a suferit numeroase modificări, în sensul variației în limite largi a parametrilor de operare. A fost pus în evidență faptul că pH-ul de precipitare al hidroxizilor și concentrația precursorilor influențează cel mai probabil caracteristicile produsului final. Spre exemplu, hidroxizi dubli stratificați Mg-Al LDHs cu raportul molar $Mg^{2+}/Al^{3+} = 3$ au fost sintetizați prin coprecipitare la $pH = 10.0 \pm 0.2$ [15,16] și respectiv la pH 8-9 [17]. Beres și colab. [17] au sintetizat Zn-Al LDH la $pH = 6,0-6,5$, iar Karami și colab. [18] la pH 9-10.

Metoda coprecipitării a fost utilizată în sinteza unei game foarte largi de hidroxizi dubli stratificați.

De asemenea, metoda coprecipitării a fost principala metodă utilizată în sinteza LDHs aplicați în tratarea apei. Inșă, independent de particularitățile condițiilor de sinteză, aplicarea materialelor ca atare în tratarea apei s-a dovedit a fi dificilă și ineficientă, aspecte care au determinat dezvoltarea unei alte modalități de folosire a acestor compuși, care are la bază o proprietate cunoscută sub denumirea de *efect de memorie*.

Studiile efectuate asupra procesului de descompunere termică a LDH-urilor au indicat următoarele: până la 200°C se pierde apa de suprafață și apa interspațială; între 250 și 450°C se pierde dioxidul de carbon și apa corespunzătoare procesului de dehidroxilare. La 450-500°C, structura stratificată a LDH-urilor colapsează și se formează oxizi micști foarte activi, cu stabilitate termică ridicată, suprafață specifică mare, care prezintă cristale de dimensiuni mici și au proprietăți bazice. Acești produși calcinați pot reconstrui structura originală stratificată prin rehidratare și adsorbția diferiților anioni. Temperatura de calcinare este parametrul cheie care controlează procesul. Aceasta trebuie să fie suficient de mare pentru a elimina o proporție cât mai mare din anionii carbonat, deoarece prezența lor inhibă încorporarea anionilor oaspete [19,20].

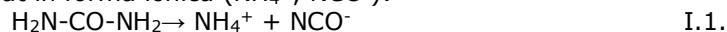
I.2.1.2. Coprecipitarea în soluții neapoase

Deși majoritatea reacțiilor de precipitare au loc în soluții apoase, totuși au fost raportate studii în care sinteza LDHs are loc în amestecuri solvent organic/apă. Utilizând solvenți organici cum sunt metanolul, etanolul, propanolul, etilenglicolul, glicerolul și acetona, au fost obținuți MgAl-LDH cu structură cristalină.

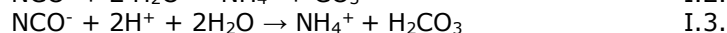
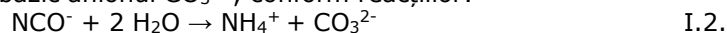
Caracterizarea morfo-texturală a produșilor obținuți a indicat că, cu excepția etilenglicolului și a glicerolului, solventul organic nu a afectat prea mult suprafața specifică sau distribuția porilor. Totuși, utilizarea etilenglicolului a condus la o creștere semnificativă a suprafeței specifice (136 m²/g), valoare care a fost aproape dublă față de cea observată la proba sintetizată în apă (75 m²/g) și a fost atribuită în principal creșterii volumului porilor. Pe de altă parte, s-a observat o diminuare a suprafeței specifice care a rezultat dintr-o micșorare considerabilă a volumului porilor în cazul utilizării glicerolului [2].

I.2.1.3. Hidroliza ureei

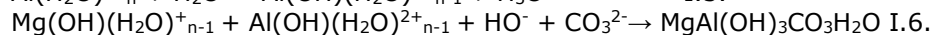
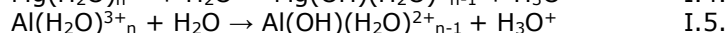
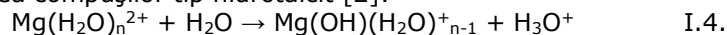
Comparativ cu utilizarea NaOH, urea, bază Brønsted foarte slabă hidrolizează lent, motiv pentru care gradul de suprasaturație pe parcursul precipitării este scăzut. Ureea este foarte solubilă în apă și hidrolizează cu formare de cianat în formă ionică (NH₄⁺, NCO⁻):



Prin hidroliza îndelungată a ureei, în mediu acid se generează CO₂ iar în mediu bazic anionul CO₃²⁻, conform reacțiilor:



În cursul tratamentului hidrotermal al unei soluții cu conținut de uree și azotați de Mg și Al pot avea loc o serie de reacții al căror rezultat îl constituie formarea compușilor tip hidrotalcit [2]:



Astfel, argile anionice cu formula generală $[M(II)_{1-x}-M(III)_x(OH)_2^{x+}][CO_3^{2-x/2}]^x \cdot nH_2O$, în care $M(III)=Al$ și $M(II)=Mg, Ni, Zn$ au fost sintetizate prin precipitarea hidroxicarbonaților din soluții omogene, după hidroliza ureei, indusă pe cale termică. În proces a fost investigat efectul diferiților parametri (temperatura de precipitare, concentrația totală a cationilor metalici, fracția molară $M(III)/(M(II)+M(III))$ asupra compoziției și gradului de cristalinitate a produșilor rezultați. Condițiile optime de sinteză au urmărit obținerea unor pulberi micro-cristaline cu o distribuție cât mai îngustă a mărimii particulelor, durată scurtă a sintezei și procedură cât mai simplă.

Formele carbonat ale compușilor au fost transformate în clorură, printr-o reacție tip gaz-solid, care a presupus trecerea unui curent de HCl gazos peste compușii tratați termic la 150°C. Ulterior, a fost investigat procesul de schimb între anionii clorură și anionii alcoxid, în prezența alcanolului corespunzător. Reacția de schimb a avut loc prin separarea cristalelor de NaCl cu solubilitate scăzută în alcanoli și a condus la co-intercalarea anionilor alcoxid alături de alcanoli, cu formarea unui lanț alchil extins în spațiul interstrat. Prin spălare cu apă, compusul intercalat a generat hidrotalcit cu anionii Cl^- și OH^- ca anioni de compensație.

Rezultatele acestui studiu au indicat că metoda poate fi utilizată și pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați $Mg-Fe-CO_3$ și $Al-Li-CO_3$. Dificultăți în aplicarea metodei pot să apară în cazul cationilor Cr^{3+} și Cu^{2+} , posibil și ca o consecință a faptului că, condițiile de operare utilizate de grupurile de cercetare implicate au fost diferite de la un grup la altul [21].

Astfel, un exemplu de sinteză asistată hidrotermal care utilizează urea ca agent de precipitare include adaosul tuturor reactanților ($MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ și uree în stare solidă) într-o autoclavă, masa de reacție fiind încălzită la diferite temperaturi (ex. 120 °C, timp de 24 h) [22]. O altă variantă presupune amestecarea soluțiilor care conțin cationii Zn^{2+} și Al^{3+} în exces de uree și transferarea soluției omogene într-o autoclavă cu încălzire la 120 °C timp de 24 ore. Se apreciază că această metodă s-ar clasa pe locul al doilea ca metodă de sinteză preferată pentru sinteza LDHs utilizați în tratarea apelor [7].

1.2.1.4. Metoda care combină co-precipitarea cu alte tratamente: tratarea hidrotermală, co-precipitare asistată de ultrasonare

Sinteza prin co-precipitare cu o bază tare a unui hidroxid dublu stratificat care conține doi cationi metalici cu pH-ul de hidroliză mult diferit (ex. Mg, Al) poate determina obținerea unui amestec care pe lângă faza pură care este hidroxidul dublu stratificat conține și alte faze. Diminuarea acestor efecte se poate realiza prin aplicarea unor tratamente post sinteză a produsului final: tratare termică sau hidrotermală, co-precipitare asistată de ultrasonare [7,23].

1.2.1.5. Metoda de sinteză care utilizează și precursori solizi

Metoda se bazează pe o reacție solid-lichid ce are loc în suspensia formată din oxidul unui metal bivalent și soluția apoasă a unei cloruri de metal trivalent în exces. Metoda a fost aplicată cu scopul de a sintetiza Zn-Cr LDHs și a constat în realizarea unei suspensii din ZnO și soluție apoasă $CrCl_3$ 1M. Aceasta din urmă a fost adăugată la intervale de timp regulate, sub agitare intensă, timp de câteva zile, la temperatura camerei. În cursul reacției lente, scăderea pH-ului la fiecare

adaos de soluție CrCl_3 a fost corectată la valoarea inițială, dată fiind capacitatea de tamponare a ZnO . Reacția a fost stopată când soluția de CrCl_3 nu a mai reacționat, fiind deja în exces. Metoda a fost utilizată și pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați Zn-Al-Cl și Cu-Cr-Cl , dar nu a dat rezultate pentru alte compoziții testate [5].

1.2.1.6. Sinteza sol-gel

Chimia sol-gel se bazează printr-o tranziție lentă a unei materii care se află în stare dizolvată într-un sistem heterogen. În prima fază, acesta este o stare coloidală numită *sol*, care trece ulterior într-o fază solidă, numită *gel*. Gelul este un material asimilat unui solid umed, în care o rețea nanostructurată solidă este dispersată într-un mediu lichid.

Sinteza sol-gel are la bază hidroliza și polimerizarea unor soluții de alcoxi metalici. Hidroxizii dubli stratificați sintetizați pe această cale prezintă o bună omogenitate, un control relativ bun al stoechiometriei, prezintă suprafață specifică și porozitate mare, de asemenea puritate mare.

Metoda a fost încercată pentru prima dată în 1996, când s-a urmărit sinteza LDH-urilor Mg-Al-CO_3 , cu valori mari ale raportului $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ [24]. Într-adevar, cel mai comun LDH sintetizat pe această cale a fost MgAl-LDH cu raportul molar $\text{Mg/Al}=6$, în timp ce LDHs de același tip, sintetizate prin alte metode au avut rapoarte molare Mg/Al de 2 și respectiv 3 [2].

Cei mai comuni alcoxi metalici utilizați în aceste sinteze sunt alcoxilanii – tetrametoxisilanul (TMOS) și tetraetoxisilanul (TEOS).

Sinteza prin metoda sol-gel a Mg-Al LDHs folosind ca reactivi etoxid de Mg , $\text{Al-tri-sec-butoxid}$ și Al-acetilacetonat a condus la obținerea unor materiale cu suprafață specifică mult mai mare comparativ cu a hidrotalcitului natural. De asemenea, oxizii micști obținuți prin tratarea termică a gelurilor prezintă suprafețe specifice superioare oxizilor obținuți pornind de la metoda co-precipitării. Această caracteristică poate fi atribuită reținerii speciilor organice în regiunea interstrat ca și anioni de compensație [5,7]. Mai recent, metoda a fost extinsă la metalele tranziționale cum sunt Ni , Cr și Co [25,26], demonstrându-se totodată stabilitatea termică mai mare a acestor compuși în procesul de calcinare [27].

1.2.1.7. Metoda sol-gel care nu utilizează alcoxi

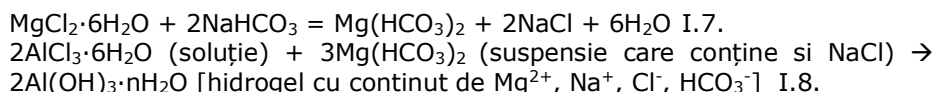
Strategia pentru prepararea unui nou LDH a fost concepută de către Chubar și colab. [21] în vederea dezvoltării unui schimbător de anioni anorganic extrem de competitiv pentru îndepărtarea din apă a speciilor toxice ale As^{5+} cu structură tetraedrică (arseniat). Experiența anterioară în exploatarea proprietăților oxizilor metalici micști [28,29], a fost folosită în scopul dezvoltării unui nou schimbător anionic cu structură stratificată de tip LDH, Mg-Al-CO_3 [30,31]. Strategia de sinteză a depășit neajunsul variației mari a pH-ului la hidroliza cationilor Mg^{2+} și Al^{3+} .

Metoda sol-gel implicată a fost o sinteză anorganică fină, care nu a utilizat alcoxi metalici toxici și scumpi și nici solvenți organici ca materii prime.

Hidrogelul din sistem a fost produs în două etape. Astfel, într-o primă etapă a fost sintetizat $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ conform reacției I.7. Pentru sinteza $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ s-a folosit soluție de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și NaHCO_3 solid.

În a doua etapă, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ proaspăt sintetizat a fost utilizat ca agent de neutralizare slab pentru hidroliza clorurii de aluminiu, conform reacției I.8. Practic,

suspensia de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ proaspăt sintetizată a fost pusă treptat în contact cu o soluție de AlCl_3 , sub agitare magnetică (290-330 rpm), produsul obținut fiind hidrogelul.



Hidrogelul a fost supus unui proces de maturare timp de 24 de ore, apoi uscat pentru formarea xerogelului.

Pe lângă excelentele proprietăți de schimb anionic ale materialelor Mg-Al-LDH obținute prin această metodă [24,30,31], strategia de sinteză însăși este eficientă din punct de vedere economic, este prietenoasă cu mediul și ușor de adaptat.

1.2.1.8. Depunerea electrochimică

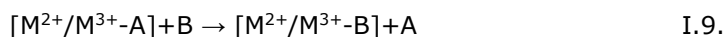
În 1994, Kamath și colab. au realizat prima electrodepunere a filmelor LDH: Ni-Al, Ni-Mn, Ni-Cr și Ni-Fe [32] pe electrodul de lucru, într-un montaj convențional cu trei electrozi plasați într-o baie care conținea un amestec de azotați metalici. Aceasta este o tehnică care se realizează într-o etapă, extinsă recent și la alte cupluri de metale [33-36]. Metoda exploatează reducerea indusă electric de către ionii de nitrat pentru a produce ioni de hidroxid pe suprafața electrodului de lucru, cu o creștere consecutivă a valorii pH-ului local care, la rândul său, are ca rezultat precipitarea filmelor de LDH.

Marele avantaj al acestei metode constă în faptul că face posibilă depunerea directă, cu o bună aderență a filmelor de LDH pe substraturi metalice, cu un control relativ bun al densității filmului, grosimii și morfologiei acestuia. În schimb, prin aplicarea metodelor chimice convenționale, pulberea LDH obținută din reacția chimică și tratamentele ulterioare, trebuie depusă pe suprafața substratului prin metode fizice, care nu oferă aceeași fiabilitate și reproductibilitate pentru aderență și morfologie. În plus, electrodepunerea LDH-urilor a demonstrat un mod eficient de a produce electrozi modificați pentru aplicații în detecția electrochimică.

1.2.2. Metode indirecte

1.2.2.1. Schimbul anionic

Metoda se bazează pe faptul că structura lamelară a hidroxizilor dubli stratificați este predispusă la procesele de difuzie și de schimb anionic. Aceste proprietăți au fost exploatate în scopul sintezei unor noi LDHs, utilizând reacțiile de schimb anionic de tipul:



Constanta de echilibru a reacției depinde de interacțiunile electrostatice și energia liberă, în sensul că sunt favorizați anionii de intrare cu densitate de sarcină mai mare. Metoda se pretează pentru sinteza compușilor tip hidrotalciți care conțin anioni diferiți de anionul carbonat, având în vedere faptul că în sinteza directă este dificilă evitarea contaminării cu CO_2 din soluția apoasă [5].

I.2.2.2. Delaminarea

Hidroxizii dubli stratificați pot fi delaminați, adică suferă o separare completă a tuturor straturilor tip brucit, pentru a produce o soluție coloidală foarte stabilă de lamele mono-dispersate. Dacă dispersia coloidală este uscată lent, pot fi recuperate LDH-uri bine structurate, eventual intercalând diferite specii anionice. Delaminarea poate fi efectuată printr-o serie de metode, mai ales dacă se folosesc LDH-uri modificate organic [37,38]. De exemplu, anionii organici intercalați, precum metoxidul, acetatul și lactatul favorizează delaminarea în apă [39]. Alternativ, LDH-uri pe bază de nitrați [40] sau aminoacizi intercalați [41] pot fi delaminate sub formă de amidă. Prin uscare au fost obținuți LDH-uri bine structurate cât și nanocompozite LDH-polimer care pot intercala un anumit număr de compuși organici [39].

I.3. Proprietățile hidroxizilor dubli stratificați

Proprietățile care interesează din perspectiva domeniului abordat în teza de doctorat sunt proprietățile texturale, proprietatea de schimb anionic și efectul de memorie.

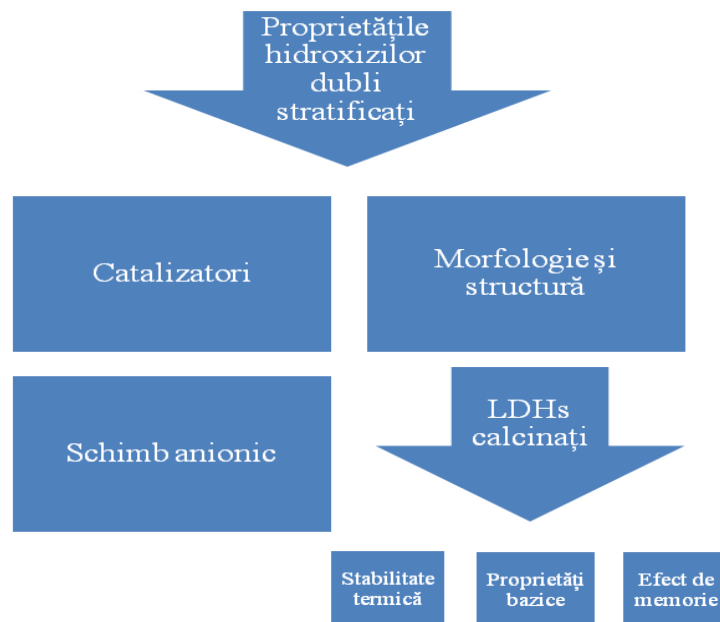


Figura I.3. Proprietățile hidroxizilor dubli stratificați

I.3.1. Morfologia și structura hidroxizilor dubli stratificați

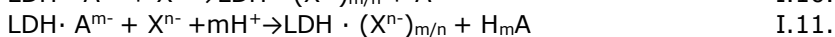
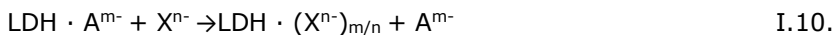
Morfologia și structura LDHs sunt proprietăți care fac referire la dimensiunile particulelor, cristalinitatea acestora, suprafața specifică și porozitatea. Dimensiunile particulelor și cristalinitatea materialelor depind îndeosebi de metodele de sinteză utilizate. Când se discută de porozitate, se face referire la dimensiunea și distribuția porilor. Suprafața specifică poate avea valori până la 200 m²/g. De menționat că rolul esențial în ceea ce privește suprafața specifică îl are metoda de sinteză.

S-a demonstrat că proprietățile texturale depind de metoda de sinteză, de tratamentele post-sinteză, de natura cationilor în stratul tip brucit cât și de utilizarea solvenților organici, respectiv a amestecurilor solvent organic – apă [2].

I.3.2. Proprietatea de schimb anionic

Această proprietate naturală a hidroxizilor dubli stratificați este o consecință a interacțiunilor electrostatice dintre straturile gazdă încărcate pozitiv și anionii din spațiul interstrat [2,42-44]. Deși hidroxizii dubli stratificați pot fi utilizați pentru eliminarea poluanților din ape, rezultate superioare se obțin dacă în procesele de tratare sunt implicați compușii rezultați din calcinarea LDHs.

Reacțiile care stau la baza procesului de schimb anionic pot fi schițate astfel [2]:



Caracteristica reacțiilor de tip I.10. o constituie faptul că precursorii conțin anioni monovalenți (Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻), a căror interacțiuni cu straturile gazdă sunt slabe.

În al doilea caz, precursorii LDHs conțin anioni de tip CO₃²⁻, -COO⁻, care sunt susceptibili la atac acid.

Capacitatea de schimb anionic este dependentă de o serie de factori, cum sunt: afinitatea straturilor de tip brucit pentru anionii care vor fi schimbați, natura și pH-ul mediului de schimb sau compoziția chimică a straturilor. Pentru eficiența procesului de schimb anionic prezintă importanță alegerea unui poluant țintă pentru care LHD prezintă afinitate [42,45]. În acest context, este de așteptat ca LDHs cu anionul carbonat interstrat să nu constituie cea mai bună opțiune, dată fiind afinitatea cunoscută pentru acest anion. De asemenea, chiar dacă LDH-ul utilizat conține alt anion în spațiul interstrat, procesul trebuie condus cu precauție, pentru a se evita pătrunderea anionului carbonat din atmosferă sau chiar din soluție.

Dupa Miyata [42], afinitatea pentru anionii anorganici manifestată de LDHs descrește în ordinea:

- pentru anionii divalenți: CO₃²⁻ > HPO₄²⁻ > SO₄²⁻
- pentru anionii monovalenți: HO⁻ > F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻ > I⁻

I.3.3. Efectul de memorie

Activarea termică a hidroxizilor dubli stratificați are loc în intervalul de temperatură 300-500 °C. Procesul de activare termică este însoțit de eliminarea apei și a anionilor din spațiul interstrat, cu formare de oxizi micști [46,47]. O proprietate uzuală a hidroxizilor dubli stratificați activați termic constă în reformarea structurii inițiale prin adsorbția apei și a anionilor, uneori prin simpla expunere la aer [2]. Procesul de reformare este cunoscut sub denumirea de efect de memorie.

Pentru maximizarea efectului de memorie, este necesar ca în cursul procesului de activare, să se elimine un număr cât mai mare de anioni. În acest context, prezintă importanță natura anionilor, din perspectiva eliminării cu ușurință a acestora la temperaturi ridicate și respectiv a generării unor produși de descompunere stabili și care să nu prezinte toxicitate.

Din această perspectivă, ideal este anionul carbonat, întrucât hidroxizii dubli stratificați care-l conțin, se descompun generând vapori de apă și dioxid de carbon, produși stabili și care în concentrații mici nu prezintă risc.

Așa cum s-a mai menționat, este de dorit ca în cursul procesului de activare termică să fie eliminat din spațiul interstrat un număr cât mai mare de anioni, ceea ce ar determina creșterea capacității de adsorbție. Totuși, o temperatură de activare prea mare poate determina formarea unor oxizi stabili, care nu mai pot reforma structura inițială. Din acest motiv, temperatura de activare termică este un factor care trebuie avut în vedere. Ca atare, atingerea unei eficiențe de adsorbție optimă este condiționată de echilibrul între cei doi factori: numărul de anioni dislocați și temperatura de activare. Temperatura de activare termică depinde de stabilitatea fiecărui LDH și se determină în mod obișnuit pe cale experimentală [45,48-50].

I.4. Aplicațiile hidroxizilor dubli stratificați

➤ Procese de tratare avansată a apelor reziduale:

- ✓ Adsorbția
- ✓ Schimbul ionic
- ✓ Procese fotocatalitice heterogene

➤ Aplicații catalitice în chimia organică:

a. Procese care utilizează LDHs netratați

- ✓ Procese de oxidare (hidroxilare; oxidare alchil la carbonil, oxidare grupare alcool la carbonil; oxidarea Baeyer-Villiger a cetonelor ciclice la esterii și lactonele corespunzătoare în prezența O₂ molecular; epoxidarea);
- ✓ Reacții catalizate de baze, care utilizează proprietatea acido-bazică a hidroxizilor dubli stratificați (oxidarea izopropanolului; reacții de adiție aldolică etc.)

b. Procese care utilizează LDH stâlpuiți: hidroxizii dubli stratificați care au spațiul interstrat liber, ca rezultat al intercalării unor anioni polivalenți mari, cu caracter acid, pe care îl induc hidroxizilor dubli stratificați. Sunt utilizați în:

- ✓ Reacții catalizate de acizi (esterificarea în cataliză acidă a acidului acetic și n-butanolului; adsorbție de specii bazice de tipul amoniac și piridină)
- ✓ Procese de oxidare: conversia tiolilor la disulfuri; oxidarea fenolică, reacții de epoxidare;

- ✓ Reacții de alchilare: ex. alchilarea izobutanului cu butena;
- ✓ Procese fotocatalitice.
- c. *Hidroxizii dubli stratificați – suporturi catalitice*
- ✓ Procese de hidrogenare și hidrodesulfurare
- ✓ Polimerizarea etenei
- ✓ Sinteza gazului de sinteză

Alte domenii de utilizare includ: inhibitori împotriva coroziunii, electrozi, senzori, materiale optice, aplicații clinice.

În continuare, studiul bibliografic a vizat aplicarea LDHs în procese de tratare avansată a efluenților reziduali.

I.5. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese de tratare avansată a efluenților reziduali

I.5.1. Procese de adsorbție

Problemele pe care le ridică contaminarea apelor cu poluanți anorganici/organici au impus dezvoltarea de noi metode și materiale pentru eliminarea acestora. Între acestea, procesele de adsorbție și de schimb ionic sunt cunoscute pentru eficiența lor în tratarea avansată a apelor, atenția fiind îndreptată către dezvoltarea de noi materiale utilizabile în acest scop.

În acest context, o serie de cercetări au fost orientate spre potențarea și exploatarea proprietăților de schimb anionic ale hidroxizilor dubli stratificați în vederea tratării avansate a efluenților cu conținut de anioni anorganici cu toxicitate ridicată sau cu impact negativ asupra ecosistemelor acvatice.

I.5.1.1. Adsorbția poluanților anorganici

Adsorbția anionului fosfat

Principalele industrii care generează efluenți reziduali cu conținut de anioni fosfat sunt industria îngrășămintelor minerale și a agenților de curățire. Prezența anionului fosfat în apele de suprafață generează o serie de efecte negative, eutrofizarea apei fiind una dintre cele mai grave. Creșterea concentrației în anioni fosfat este responsabilă de dezvoltarea fitoplanctonului și degradarea calității apei. Aceste neajunsuri constituie o provocare în găsirea unor soluții viabile pentru eliminarea anionului fosfat din efluenții reziduali generați la sursă. Precipitarea chimică este o metodă viabilă pentru eliminarea fosfatului la concentrații mari, cu mențiunea că metoda reclamă acuratețe și flexibilitate în dozarea reactivilor la variațiile de calitate/cantitate ale efluenților, precum și sisteme de control de înaltă calitate. Tratarea biologică s-a dovedit a fi de asemenea eficientă, dar este costisitoare și implică un proces complex de recirculare a efluentului pentru o tratare completă. Pentru tratarea avansată a efluenților care conțin anionul fosfat în concentrații mai mici se recomandă procesele de adsorbție și de schimb ionic. Eficacitatea acestor procese este determinată de caracteristicile materialelor adsorbante, între care se disting capacitatea de adsorbție/schimb ionic, selectivitatea, capacitatea de regenerare, disponibilitatea și costul [51-53].

În literatura de specialitate se găsesc numeroase studii în care pentru tratarea avansată a efluenților cu conținut de anioni fosfat sunt utilizați ca adsorbanți hidroxizii dubli stratificați. Yang și colab. [54] au studiat eficiența LDHs

tip MgAl și ZnAl sintetizați prin metoda co-precipitării la pH constant în procesul de reținere a anionului fosfat. Pentru identificarea condițiilor optime de operare a fost investigată influența diferiților factori (doza de adsorbant, timp de contact, pH) asupra eficienței procesului. S-a demonstrat astfel, că în condiții optime de operare, eficiența de eliminare a fosfatului pe Zn-Al LDH a fost mai mare comparativ cu a Mg-Al LDH, atingând valoarea de 95%.

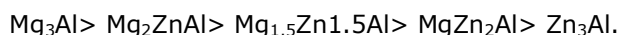
Procesul de adsorbție a fosfatului pe materialele studiate a atins echilibrul după cca. 40 minute. Din punct de vedere cinetic, procesul a urmat modelul de pseudo-ordin doi. Izotermele de adsorbție experimentale au fost bine descrise atât de modelul Freundlich cât și de modelul Langmuir.

Pentru identificarea mecanismului procesului de adsorbție, au fost efectuate studii cu privire la evoluția potențialului zeta în anumite condiții și studii de spectroscopie FTIR. Acestea au indicat că reținerea anionului fosfat din ape a fost rezultatul unui cumul de procese: forțe de atracție electrostatică, procese de schimb ionic în spațiul interstrat cât și între anionii hidroxil de la nivelul suprafeței stratului tip brucit cu anionii fosfat.

Echilibrul procesului de adsorbție a anionilor fosfat a fost studiat pe o serie de hidrotalciți tip Mg/Zn-Al sintetizați prin substituția izomorfă a Mg^{2+} cu Zn^{2+} , valorile prestabilite ale raportului Mg/Zn fiind de 3:0, 2:1, 1,5:1,5 și respectiv 0:3 [55,56]. Evaluarea rezultatelor privind eficiența adsorbției anionului fosfat a indicat compusul Mg_3Al , ca având capacitate de adsorbție cea mai ridicată (111 mg/g). Studiul echilibrului procesului de adsorbție pe acești compuși a indicat că la utilizarea hidrotalcitului Mg_3Al , la limita superioară a domeniului de concentrații de echilibru, domeniul Henry a fost bine definit, capacitatea de adsorbție a fosfatului rămânând practic constantă, aspect care nu a fost observat în cazul compușilor sintetizați prin substituția izomorfă a Mg^{2+} cu Zn^{2+} .

Definirea clară a domeniului Henry cât și valoarea foarte bună (0,9991) a coeficientului de corelare obținut la fitarea datelor experimentale pentru compusul Mg_3Al -HT au indicat că procesul de adsorbție a urmat modelul Langmuir.

Același studiu a evidențiat micșorarea capacității de adsorbție pe măsura creșterii gradului de substituție a Mg cu Zn, capacitatea de adsorbție atingând valoarea de numai 75 mg/g pentru hidrotalcitul Zn_3Al , în care gradul de substituție izomorfă a fost maxim. Valorile capacității de adsorbție au fost corelate cu dimensiunile spațiului interstrat, care au scăzut pe măsura substituției izomorfe a Mg^{2+} cu Zn^{2+} ($c=23,37 \text{ \AA}$ pentru Mg_3Al și respectiv $22,94 \text{ \AA}$ pentru Zn_3Al). Modelarea datelor experimentale folosind izoterma Langmuir a permis determinarea constantei de echilibru K_L a proceselor studiate, constatându-se o micșorare a acesteia cu un factor de 1,4 de la Mg_3Al la Zn_3Al , aspect care indică că procesul de adsorbție nu este favorizat de procesul de substituție izomorfă. A fost calculată de asemenea valoarea medie a energiei standard Gibbs (-20 kJ mol^{-1}), care indică mai degrabă un proces de adsorbție fizică. Această constatare a fost confirmată și de valoarea constantei β , care a fost determinată pe baza izotermei Freundlich pentru compușii $MgZn_2Al$ și Zn_3Al . Pentru o concentrație de echilibru dată, s-a constatat scăderea continuă a capacității de adsorbție în ordinea [56]:



Cercetări similare cu privire la reținerea anionului fosfat din efluenții reziduali au vizat eficacitatea procesului de adsorbție dezvoltată de seria de hidrotalciți sintetizați prin coprecipitare la suprasaturație joasă, în care cationul

Mg²⁺ a fost substituit izomorf cu Ni²⁺, la valori ale raportului molar Mg/Ni de 3:0, 2:1, 1,5:1,5, 1:2 și 0:3 [57]. Adsorbția anionului fosfat s-a realizat pe produșii calcinați la 500°C. Datele oferite de analiza termică au indicat o stabilitate termică mai scăzută a compușilor cu grad mai ridicat de substituție izomorfă. Analiza comparativă prin difracție de raze X a compușilor sintetizați și a celor calcinați implicați în procesul de adsorbție a fosfatului a pus în evidență inhibarea procesului de reconstrucție a rețelei tip hidrotalcit, pe măsura creșterii gradului de substituție a Mg²⁺ cu Ni²⁺. Valoarea cea mai mare a capacității de adsorbție (111 mg·g⁻¹) s-a obținut așa cum s-a văzut deja pe compusul Mg₃Al, rezultatul fiind atribuit efectului de memorie a acestui compus [55]. Pe de altă parte, pe măsura creșterii gradului de substituție a Mg²⁺ cu Ni²⁺, s-a observat o scădere a capacității de adsorbție, rezultatele obținute fiind atribuite suprafeței externe, dezvoltată în cursul activării termice la 500°C.

Investigarea domeniului Henry din izoterma Langmuir care a stat la baza modelării datelor de echilibru, a permis evaluarea afinității compușilor sintetizați pentru anionul fosfat, rezultând o variație a acesteia în seria Mg/Ni-Al-HT după cum urmează: Mg₃Al > Mg₂NiAl > Mg_{1,5}Ni_{1,5}Al > MgNi₂Al > Ni₃Al. Evaluarea constantelor de echilibru Langmuir și a energiilor standard Gibbs au indicat că procesul de adsorbție al fosfatului pe hidrotalcitii tip Mg/Ni-Al a fost unul de natură fizică.

Adsorbția anionului arseniat

Prezența anionului arseniat în sursele de apă ridică mari probleme privind siguranța acestora. Arsenul prezintă diferite stări de oxidare (-3, 0, 3 și 5), dintre care As⁵⁺ și As³⁺ se găsesc în mod obișnuit în ape. Sursele de contaminare cu arsen sunt predominant antropogene (apele de percolare din mine, conservarea lemnului, efluenți de natura agricolă) dar pot fi și de origine naturală (procesele de leșiere a mineralelor care conțin compuși cu As). As prezintă toxicitate ridicată, efect cancerigen în cazul expunerii pe termen lung sau la doze ridicate, motiv pentru care US-EPA a impus un nivel maxim de As în apa potabilă de 10 ppb [58].

Dintre procedeele de eliminare a arsenului din ape, adsorbția s-a impus ca un proces cu eficiență bună, dar și din considerente de operare facilă și cost scăzut. Literatura de specialitate face referire la eficiența imobilizării As³⁺ și As⁵⁺ pe hidroxizii de aluminiu și de fier, dată fiind afinitatea arsenitului și arseniatului pentru acești compuși [59-62]. Trebuie menționat faptul că reținerea anionilor arsenit și arseniat pe adsorbantii mai sus amintiți are loc numai la nivelul suprafeței exterioare. În acest context, suprafața internă pe care o oferă spațiul interstrat al hidroxizilor dubli stratificați poate furniza situri suplimentare de adsorbție, alături de cele existente la nivelul suprafeței externe.

Capacitatea de schimb anionic și suprafețele relativ mari ale hidroxizilor dubli stratificați îi recomandă pentru dezvoltarea unor metode eficiente de eliminare a anionului arseniat din ape. Pentru eficientizarea procesului de adsorbție a anionului arseniat s-a avut în vedere nevoia unei înțelegeri fundamentale a interacțiunilor între anionul țintă și adsorbantii utilizați. În studiul realizat de Wang și colab. [63], a fost investigat efectul densității de sarcină a stratului tip brucit și orientarea anionului NO₃⁻ în hidroxizii dubli stratificați Mg/Al-NO₃ cu raporturi molare Mg/Al de 2:1, 3:1 și respectiv 4:1, sintetizați prin co-precipitare la pH constant. Au fost obținute valori diferite ale capacităților de adsorbție în raport cu anionul arseniat: 1,56 mmol g⁻¹ la raport Mg/Al de 2:1, 1,08 mmol g⁻¹ la raport Mg/Al de 3:1 și respectiv 0,36 mmol g⁻¹ pentru raportul Mg/Al de 4:1. Aceste valori au fost atribuite densităților de sarcină diferite pe straturile tip brucit cât și

orientării anionului azotat între straturi. Valoarea mică a capacității de adsorbție obținută pentru compusul Mg_4Al-NO_3 a fost determinată de dificultatea pătrunderii anionului arseniat în spațiul interstrat, accesul acestuia fiind restricționat de spațiul bazal redus ca urmare a orientării paralele a anionului azotat între straturile de hidroxid. Valorile mai mari ale capacităților de adsorbție obținute pe materialele Mg_2Al-NO_3 și Mg_3Al-NO_3 au fost atribuite orientării perpendiculare a azotatului în spațiul interstrat, aspect care favorizează pătrunderea anionului arseniat și deci facilitarea schimbului anionic [63].

Adsorbția anionului fluorură și tetrafluoroborat

Anionii și oxianionii elementelor halogene (fluor, clor, brom și iod) sunt de un interes special datorită toxicității lor, caracterului mutagen și cancerigen, precum și proprietăților radioactive.

Spre exemplu, pentru anionul fluorură valoarea limită impusă de ghidul Organizației Mondiale a Sănătății este de 1,5 mg/L. Consumul pe termen lung a apelor cu conținut ridicat de fluoruri poate cauza afecțiuni de tipul fluorozii dentare (0,9 – 1,2 mg/L), respectiv modificări ale densității și structurii osoase (fluoroza scheletară) la concentrații ale F^- mai mari (3 – 10 mg/L). Prezența F^- în apele de adâncime este atribuită unor surse naturale - mineralele de tipul fluorină (CaF_2), criolit ($Na_3(AlF_6)$), fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$). La sursele naturale de fluorură, se adaugă cele antropogene: rafinarea aluminiului, arderea cărbunilor etc. Întrucât metodele curente de eliminare a fluorurilor din ape sunt complexe și costisitoare, hidroxizii dubli stratificați constituie o alternativă promițătoare grație proprietăților de schimb anionic și a efectului de memorie [64].

Astfel, studiile de adsorbție a anionului fluorură pe hidrotalcitul Mg_3Al sintetizat prin metoda co-precipitării au indicat o valoare mică a capacității de reținere a F^- , de doar 33,8% pentru o concentrație inițială a acestuia de 3,31 mg/L. Când procesul de adsorbție a fluorurii din soluția cu aceeași concentrație inițială a avut loc pe produsul activat termic la 500 °C, s-a constatat o creștere semnificativă a eficienței de reținere (75,8%), datorată reconstrucției rețelei hidrotalcitului, respectiv efectului de memorie [65].

Lv și colab. [66] au investigat reținerea anionului F^- din ape folosind ca materiale adsorbante hidroxizi dubli stratificați Mg-Al-LDH cu raporturi molare Mg/Al de 2:1, 3:1 și respectiv 4:1.

Adsorbția anionului fluorură s-a realizat pe compușii $Mg_xAl-LDH$ ($x=2; 3; 4$) calcinați la temperaturi cuprinse între 200 și 800 °C. Adsorbția pe compușii rezultați prin calcinarea $Mg_2Al-LDH$ a pus în evidență creșterea capacității de reținere cu creșterea temperaturii până la 500 °C (80,12 mg/g), temperatura la care s-a înregistrat și cea mai mare valoare a suprafeței specifice ($240,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (tabel I.2.). Această constatare a pus în evidență relația între capacitatea de adsorbție și suprafața specifică a materialelor calcinate.

Tabel I.2. Influența raportului molar Mg:Al și a temperaturii de calcinare asupra capacității de reținere a anionului F⁻¹ [66].

Proba	Raportul Mg:Al	Temp. de calcinare, °C	Suprafața specifică, m ² /g	Randament de reținere, %	Capacitatea de reținere, mg/g
1	2	200	76,8	69,88	65,46
2	2	400	122,2	77,86	69,51
3	2	500	240,6	85,53	80,12
4	2	600	213,6	66,55	62,34
5	2	800	39,9	53,24	49,87
6	3	500	223,3	73,43	64,60
7	4	500	208,5	72,29	63,60

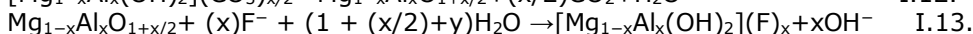
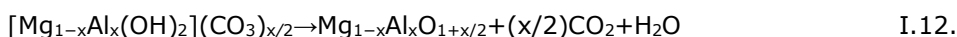
Același studiu oferă informații cu privire la influența naturii cationului divalent asupra capacității de adsorbție. Astfel, studiile de adsorbție a fluorurii pe compușii rezultați prin calcinarea hidroxizilor dubli stratificați Mg-Al-LDH, Ni-Al-LDH și respectiv Zn-Al-LDH au indicat atingerea unei valori sporite a capacității de adsorbție pe Mg-Al-LDH (oxidul mixt rezultat prin calcinare), comparativ cu cele corespunzătoare compușilor Ni-Al-LDH și Zn-Al-LDH, în aceleași condiții de lucru. Acest rezultat a fost atribuit de autori masei atomice mai mari a Zn și Ni comparativ cu a Mg.

Influența pH-ului asupra capacității de adsorbție a F⁻ a fost investigată pe compusul calcinat Mg-Al-LDH, în domeniul de pH 5 – 10, folosind o soluție cu concentrație inițială a F⁻ de 100 mg/L, doza de adsorbant de 2,0 g/L, la temperatura de 30°C. Valoarea maximă a randamentului de eliminare a fluorurii a fost de 88% și a corespuns pH-ului 6.

Prezența în soluția cu conținut de fluorură a anionilor competitivi diminuează capacitatea de adsorbție a acestuia. S-a constatat că impactul cel mai mare îl are anionul fosfat, urmat de clorură, sulfat, bromură; o influență mult mai mică o are anionul azotat.

Din punct de vedere cinetic, procesul de reținere a anionului fluorură a decurs după modelul de pseudo-ordin doi. Pentru modelarea datelor de echilibru au fost utilizate izotermele Freundlich și Langmuir, rezultând că modelul Freundlich a descris cel mai fidel procesul studiat. Valoarea parametrului *n* din izoterma Freundlich s-a situat în intervalul 0,1–1, indicând ca favorabil un proces de adsorbție și nu de schimb ionic.

În ceea ce privește mecanismul de reținere a anionului fluorură, autorii au sugerat că hidroxidul dublu stratificat Mg-Al – LDH care conține anionul carbonat în spațiul interstrat se descompune în procesul calcinării la 500 °C, generând oxizii micști de Mg și Al. În procesul de adsorbție a anionului fluorură oxizii micști de Mg și Al se rehidratează și are loc reconstrucția rețelei caurmare a efectului de memorie:



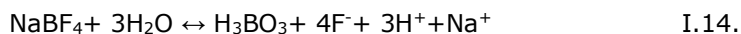
Având în vedere generarea anionilor OH⁻ în procesul de rehidratare (ecuația I.13.), controlul pH-ului soluției prezintă importanță deosebită în menținerea forței motrice necesară eliminării ionilor fluorură din soluție pe produșii calcinați. Recuperarea anionului fluorură concomitent cu refacerea compusului inițial Mg-Al-CO₃ se poate realiza cu o soluție de Na₂CO₃ (0,1 mol/L).

Zhang și colab. [67] au investigat adsorbția anionului fluorură pe hidroxizii dubli stratificați Li – Al LDHs, cu raportul molar Li:Al de 2:1. Rezultatele obținute au indicat necesitatea operării în domeniu de pH ușor acid pentru atingerea unei capacități de adsorbție cât mai mari, dependentă de altfel și de concentrația inițială a soluției. Suprafața specifică mare a produșilor rezultați prin activare termică (37,24 – 51,27 m²/g) recomandă de asemenea utilizarea acestora în procesul reținerii anionului F⁻. Experimentele de adsorbție au urmărit efectul pH-ului, a anionilor competitivi și a dozei de adsorbant asupra capacității de adsorbție pentru o soluție cu concentrația de 20 mg/L. Gradul maxim de adsorbție atins în condiții de echilibru (1 oră) a fost de 97,35%.

Din punct de vedere cinetic, procesul a fost descris de modelul de pseudo-ordin doi. În ceea ce privește datele de echilibru, acestea au fost bine fitate de izoterma Freundlich, indicând un proces de adsorbție multistrat pe o suprafață neomogenă energetic.

Potențialul de eliminare a anionului tetrafluoroborat (BF₄⁻) a fost investigat de Yoshioka și colab.[68] pe oxidul mixt Mg_{0.80}Al_{0.20}O_{1.10} rezultat prin calcinarea la 500°C a hidroxidului dublu stratificat MgAl-LDH.

În acest scop, o soluție 1 mM NaBF₄ a fost stocată în condiții de laborator cca. 1 lună și ulterior analizată. Analiza soluției a indicat hidroliza parțială a anionului BF₄⁻, în soluție fiind prezente speciile BF₄⁻ (0,47 mM), F⁻ (2,10 mM) și H₃BO₃ (0,57 mM) (ecuația I.14.):



Studiul a pus în evidență creșterea gradului de reținere a BF₄⁻, F⁻ și a acidului boric cu creșterea dozei de adsorbant și a duratei procesului. Contactarea unei soluții 1 mM NaBF₄ cu o cantitate de Mg_{0.80}Al_{0.20}O_{1.10} care să asigure raportul molar Al/(F⁻+ BF₄⁻)= 3, la temperatura de 20°C timp de 12 ore a determinat atingerea unor grade de eliminare a speciilor prezente în soluție după cum urmează: 62% pentru BF₄⁻, 95% pentru F⁻ și respectiv 74% pentru acidul boric. Concomitent, au scăzut concentrațiile speciilor din soluție, și anume pentru: BF₄⁻ de la 40,8 la 15,6 mg/L; F⁻ de la 39,9 la 1,9 mg/L și respectiv acidul boric de la 10,8 la 2,8 mg/L. Oxidul Mg_{0.80}Al_{0.20}O_{1.10} a reținut preferențial anionul F⁻. Scăderea concentrației anionului BF₄⁻ după adsorbția a fost atribuită în principal adsorbției pe Mg_{0.80}Al_{0.20}O_{1.10} și nu hidrolizei acestuia conform ecuației I.14. De asemenea, H₃BO₃ pierde un proton în prezența Mg_{0.80}Al_{0.20}O_{1.10} și este reținut ca anion H₂BO₃⁻. Rezultatele acestui studiu recomandă utilizarea hidroxizilor dubli stratificați calcinați pentru tratarea avansată a apelor reziduale cu conținut de NaBF₄ [68].

Adsorbția anionilor clorură (Cl⁻) și perclorat (ClO₄⁻)

Cercetările cu privire la necesitatea eliminării anionilor clorură și perclorat din ape au avut ca punct de plecare în principal aspectele legate de toxicitatea acestora.

Anionul clorură nu ridică în general, în sine, probleme deosebite. Efectele asupra sănătății depind mai degrabă de natura cationului însoțitor (în special Na⁺), iar toxicitatea clorurii a fost semnalată în foarte puține cazuri și s-a datorat dereglării metabolismului legat de clorura de sodiu.

În ceea ce privește anionul perclorat, acesta este un agent oxidant puternic, ce poate fi eliberat în mediu din numeroase surse industriale. Surse importante de contaminare cu perclorat de amoniu sunt legate de utilizarea

acestui ca agent oxidant și de asemenea, ca și component primar în fabricarea combustibililor solizi pentru rachete, artificii etc. Anionul perclorat este foarte stabil și rezistent la biodegradare. Este cunoscut ca un inhibitor al transportului iodurii la glanda tiroidă, cu efect negativ asupra sintezei hormonilor tiroidieni. Expunerea la perclorat poate crește riscul unei neurodezvoltări deficitare la fete și copii mici, obligând U.S. Environmental Protection Agency-EPA la o normare a concentrației de perclorat în apa potabilă.

Schimbul ionic pe rășini mono și bi-funcționale a fost identificat ca fiind una dintre metodele cele mai promițătoare pentru eliminarea anionului perclorat la concentrații mici dar interferența cu alți anioni(ex. SO_4^{2-}) limitează performanța acestui proces.

Procesul de reținere a anionului clorură a fost studiat de Lv și colab. [69], care au folosit ca schimbători de ioni hidroxizii dubli stratificați Zn-Al- NO_3 , sintetizati prin co-precipitare, cu rapoarte molare Zn/Al de 2:1, 3:1 și respectiv 4:1. A fost studiată influența raportului molar Zn:Al asupra capacității de reținere a anionului clorură și s-a observat că hidroxizii dubli stratificați cu raport Zn:Al mic dezvoltă capacități de reținere mai mari. Astfel, în condițiile de lucru date, compusul $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ a dezvoltat o capacitate de reținere de 64,14 mg/g. Rezultatul a fost atribuit densității de sarcină mai mari pe stratul tip brucit cu raportul Zn:Al=2, comparativ cu rapoartele molare 3, respectiv 4. Studiul a pus în evidență influența semnificativă a pH-ului asupra capacității de reținere, cu un maxim de 9,84 mg/g la pH=7, în condițiile de lucru date. Rezultatul a fost atribuit dizolvării parțiale a LDHs în mediu acid, respectiv prezenței anionilor OH^- în mediu bazic, care în procesul de schimb ionic intră în competiție cu anionul Cl^- .

Modelarea izotermelor experimentale folosind izotermele Langmuir și Freundlich a pus în evidență o bună fitare după izoterma Langmuir. Determinarea parametrilor termodinamici (energia liberă Gibbs și entalpia standard) a evidențiat faptul că procesul are loc spontan și este de natură endotermă. Cinetica procesului de adsorbție a ionului clorură a fost descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi [69].

Wu și colab. [70] au investigat posibilitatea adsorbției anionului perclorat pe hidroxizii dubli calcinați la 500 °C (CLDH), tip M^{2+}/Al în care $\text{M}^{2+}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$. Experimentele de adsorbție au fost efectuate atât în sistem batch cât și în regim dinamic.

A fost studiată influența raportului $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ asupra randamentului de eliminare a ClO_4^- cât și natura cationului divalent (tabelul I.3.).

Tabel I.3. Influența raportului $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ și a naturii cationului divalent asupra eficienței eliminării anionului ClO_4^- . Condiții de lucru: $[\text{ClO}_4^-]=100 \text{ mg/L}$; doza de CLDH=1 g/L; temperatura=30 °C; durata procesului =24 h [70]

Proba	Eficiența eliminării, %
$\text{Mg}_2\text{Al-500}$	96,70
$\text{Mg}_3\text{Al-500}$	88,55
$\text{Mg}_4\text{Al-500}$	58,70
$\text{Zn}_2\text{Al-500}$	99,85
$\text{Zn}_3\text{Al-500}$	93,89
$\text{Zn}_4\text{Al-500}$	83,59
$\text{Ni}_2\text{Al-500}$	2,90
$\text{Ni}_3\text{Al-500}$	7,92
$\text{Ni}_4\text{Al-500}$	48,23

Valoarea maximă a eficienței de eliminare a anionului perclorat (99,85%) a fost atinsă pe compusul calcinat timp de 3 h la temperatura de 500 °C cu raportul Zn:Al de 2:1. Acest rezultat a fost atribuit densității de sarcină mai mari corespunzătoare raportului Zn:Al de 2:1, comparativ cu densitățile de sarcină pe stratul tip brucit ale compuşilor în care raportul Zn:Al a fost 3, respectiv 4. S-a observat de asemenea că hidroxizii dubli stratificați Zn/Al - LDH au prezentat eficiențe mai mari comparativ cu omologii lor, Mg/Al - LDH și respectiv Ni/Al - LDH. S-a pus în evidență și influența prezenței anionilor competitivi de tip sulfat, fosfat, care concurează anionul perclorat în procesul de eliminare a acestuia din efluenții reziduali. Astfel, gradul de eliminare a percloratului dintr-o soluție cu concentrația inițială de 100 mg/L poate să scadă cu până la 10% când concentrația anionilor competitivi este mai mare de 200 mg/L. Îndepărtarea anionului perclorat în prezența altor anioni crește în ordinea $PO_4^{3-} < SO_4^{2-}$. Valorile Z/r (încărcarea electrică/rază) a anionilor variază astfel $PO_4^{3-} (3/3.40) > SO_4^{2-} (2/2.40) > ClO_4^- (1/3.5)$, iar anionii multivalenți sunt adsorbiți mai ușor decât anionii monovalenți.

Izotermele experimentale au fost bine fitate după modelul Freundlich, sugerând un mecanism de adsorbție multistrat. Studiul cinetic a indicat că procesul are loc conform unui model multiplex modificat, care combină cinetica de ordinul unu cu cinetica de ordinul doi. Wu și colab. [70] au concluzionat că mecanismul sorbției anionului perclorat implică două etape: o primă etapă care are loc cu viteză mare, controlată de difuzia anionilor la interfața lichid-solid, urmată de o etapă lentă, în care are loc interacțiunea perclorat - adsorbant, etapă care controlează viteza întregului proces.

Pentru studiile în regim dinamic, a fost folosit 1 g compus calcinat peste care a fost trecută o soluție de perclorat, cu concentrația de 100 mg/L, cu un debit de 5 ml/min. În aceste condiții, valoarea punctului de străpungere C/C_0 a fost 0,05 iar capacitatea de reținere a ClO_4^- a fost 60,5 mg/g. Capacitatea de reținere a crescut la 90,5 mg/g în condițiile operării cu un debit mai mic (2 ml/min) [70].

Reținerea anionului perclorat a fost studiată și pe hidroxizii dubli stratificați Mg/Al-LDHs cu diferite raporturi molare Mg/Al, obținuți prin sinteză (LDHs) cât și în formă calcinată (CLDHs) [71]. Adsorbția percloratului pe hidroxizii dubli stratificați sintetizați a avut loc cu randamente mici și nu a fost influențată de densitatea de sarcină pozitivă a straturilor tip brucit dat fiind faptul că anionul carbonat din spațiul interstrat este foarte stabil și nu a fost schimbat decât într-o mică măsură de anionul perclorat.

Hidroxizii dubli stratificați calcinați (CLDHs) au prezentat valori mari ale capacității de adsorbție, determinate în special efectului de memorie, care face posibilă reconstrucția rețelei prin pătrunderea anionului perclorat în spațiul interstrat. În plus, la creșterea capacității de reținere au contribuit și legăturile de hidrogen între atomii de oxigen ai percloratului ca acceptori de protoni și grupările hidroxil din LDHs ca donori de protoni.

Adsorbția anionilor bromură (Br^-) și bromat (BrO_3^-)

Reținerea anionilor bromură și bromat din ape a stârnit interes dintr-o serie de considerente. Dacă în concentrații mici, anionul bromură este benefic sănătății umane, acesta devine toxic la concentrații mari. Simptomele clinice ale intoxicației cu bromură includ: greață, vărsături, dureri abdominale, comă și paralizie. Bromura este de asemenea utilizată pentru reducerea fertilității la animale [72].

În ceea ce privește anionul bromat, cercetările asupra animalelor, realizate în vitro și in vivo au pus în evidență caracterul mutagen și cancerigen al acestuia.

Cu toate că OMS (Organizația Mondială a Sănătății) a recomandat o valoare limită de 3 $\mu\text{g/L}$ în apa potabilă, tehnologiile aplicate în prezent, cum sunt adsorbția pe cărbune activ granulat, reducerea printr-un proces de hidrogenare catalitică pe catalizator de $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, nu au capacitatea de a atinge concentrații reziduale sub 10 $\mu\text{g/L}$ [73-75].

În acest context, hidroxizii dubli stratificați MgAl-CO_3 și produșii obținuți prin calcinare la 500 °C au fost investigați ca potențiali adsorbânți ai anionilor bromură din soluții apoase în condiții de laborator. Experimentele de adsorbție au fost realizate pe o soluție de bromură cu concentrația inițială de 100 mg/L, folosind o doză de adsorbant de 1 g/L, la 30 °C. Capacitatea de adsorbție dezvoltată de produșii calcinați a fost superioară celor rezultați din sinteză, aspect care a fost atribuit mecanismelor diferite ale procesului de adsorbție, confirmate de altfel prin difracție de raze X, spectroscopie FT-IR și măsurători MS-TG. Capacitatea maximă de adsorbție (94 mg/g) a fost atinsă pe compusul activat termic la 500 °C, $\text{Mg}_4\text{Al-CLDH}$. Rezultatul a fost explicat de Lv. și colab. [76] prin buna compatibilitate între raza ionică mare a anionului bromură și densitatea de sarcină pozitivă mai mică caracteristică straturilor tip brucit cu raportul molar Mg/Al de 4:1. În aceleași condiții de lucru, capacitatea de adsorbție dezvoltată de compusul rezultat din sinteza - $\text{Mg}_4\text{Al-LDH}$ a fost de numai 27,5 mg/g.

Autorii au studiat și influența temperaturii de calcinare asupra capacității de reformare a structurii inițiale, ca rezultat al efectului de memorie. În acest sens, s-a observat că activarea termică la temperaturi mai mari de 500 °C conduce la descompunerea parțială a oxizilor micști, ceea ce explică reducerea capacității de adsorbție prin reformare. Raportul Mg:Al influențează de asemenea capacitatea de adsorbție a bromurii. Pe produșii calcinați la 500 °C aceasta a fost de 55,8% pentru raportul Mg:Al de 2:1; 74% pentru raportul 3:1 și respectiv 94% pentru raportul 4:1. Notabil este și faptul că după 5 cicluri de regenerare, capacitatea de reținere a bromurii s-a menținut la un nivel acceptabil (98,7% după ciclul 5), aspect care prezintă o mare importanță pentru aplicațiile practice. Din punct de vedere termodinamic, valoarea negativă a entalpiei standard a confirmat natura exotermă a procesului de adsorbție. Dintre modelele cinetice utilizate în modelarea datelor experimentale, s-a găsit că procesul urmează o cinetică de pseudo-ordin doi. A fost calculată și valoarea energiei de activare care a fost 79,9 kJ/mol, sugerând că procesul de reținere al bromurii este controlat de viteza de reacție a bromurii cu CLDH, mai degrabă decât viteza de difuzie [76].

În literatura de specialitate a fost raportată o metodă simplă și eficientă de sinteză a hidroxizilor dubli stratificați tip Mg-Al, Mg-Fe și Zn-Al, care constă în amestecarea oxidului metalului divalent cu soluții care conțin cloruri ale metalului trivalent. Hidroxizii dubli stratificați rezultați din sinteză au fost calcinați. S-a constatat că produșii calcinați Mg-Al-CLDH și Mg-Fe-CLDH utilizați în doză de 1 g/L au prezentat o bună eficiență în reținerea anionului bromură la concentrații reduse ale acestuia ($[\text{Br}^-]=0,1 \text{ mmol/dm}^3$, $[\text{Cl}^-]=1,0 \text{ mmol/dm}^3$) [77].

Reducerea anionului bromat la bromură a fost studiată pe un hidroxid dublu stratificat Fe-Al-LDH sintetizat prin co-precipitare, cu anionul sulfat ca anion de intercalare, având formula $[\text{Fe}^{2+}_{0,67}\text{Al}^{3+}_{0,33}(\text{OH})_2][(\text{SO}_4)_{0,16}\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}]$. Procesul de reducere s-a realizat pe seama Fe^{2+} prezent în stratul tip brucit al hidroxidului dublu stratificat, care a acționat ca agent reducător foarte activ. Studiul a pus în evidență că în acest proces prezența anionilor competitivi, care în mod obișnuit afectează capacitatea de reținere a anionului țintă, nu afectează procesul de reducere a

bromatului la bromură. A fost pusă în evidență reducerea completă a bromatului la bromură în intervalul de pH 4 – 10,5.

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} determină distrugerea rețelei tip brucit, ca atare refacerea rețelei prin rehidratare nu mai este posibilă [78].

Adsorbția anionului iodură

Anionul iodură este esențial pentru funcționarea sănătoasă a glandei tiroide. Doza zilnică de iodură variază între 80 și 150 mg/zi; totuși un număr semnificativ de persoane suferă de deficiență de iodură. Este bine de precizat că OMS nu a indicat un standard de orientare pentru concentrația de iod sau iodură din cauza lipsei de date cu privire la efectul aportului de iod în exces. Cu toate că iodura nu este toxică pentru organismul uman, există izotopi radioactivi care sunt preluați cu ușurință de organism și se concentrează în glanda tiroidă, de aceeași manieră ca izotopul stabil ^{127}I [74]. În acest context este menționat izotopul ^{131}I , sub-produs al fuziunii uraniului, cu un timp de înjumătățire relativ scurt (8 zile) și care prezintă un pericol major în prima săptămână a accidentelor nucleare (Cernobîl și Fukushima).

Liang și Li [79] au investigat reținerea iodurii din soluții apoase pe hidroxizi dubli stratificați $MgAl-CO_3$ LDHs sintetizați prin metoda co-precipitării. Investigațiile cu privire la influența raportului molar Mg/Al asupra procesului de reținere au indicat că cea mai bună valoare a capacității de adsorbție (96,1 mg/g) s-a obținut pe hidroxidul dublu stratificat cu raportul molar Mg/Al = 4:1, calcinat la 500 °C timp de 2 ore, în condițiile utilizării unei soluții de iodură cu concentrația inițială de 100 mg/L, la o doză de adsorbant de 1 g/L și 30 °C. Capacitatea de reținere pe compușii calcinați cu rapoarte molare Mg/Al de 3:1 și 2:1 a fost mai redusă, de 88,4 mg/g, respectiv 35,04 mg/g. Aceste rezultate au fost atribuite razei mari a anionului iodură (0,216 nm) care este compatibilă cu densitatea de sarcină redusă în cazul raportului molar Mg/Al de 4:1, comparativ cu rapoartele molare de 3:1, respectiv 2:1. Prin comparație, capacitatea de reținere dezvoltată de LDH necalcinați a fost foarte redusă (cca. 5,8 mg/g). Influența temperaturii de calcinare a Mg/Al-LDHs a fost corelată cu valorile capacității de adsorbție, rezultatele obținute fiind corelate cu procesele ce au loc la calcinare. Astfel, prin calcinare la 200 °C se elimină apa de suprafață și din spațiul interstrat, dar anionul carbonat rămâne încă în spațiul interstrat și nu este dezlucuit de iodură, ceea ce explică valoarea mică a capacității de reținere, de 7,7 mg/g. Prin calcinare la 500 °C, anionul carbonat prezent între straturi este descompus complet, ceea ce explică și cea mai bună valoare a capacității de adsorbție (96,1 mg/g). Odată cu creșterea temperaturii de calcinare peste 500 °C, apar și structuri tip spinel, care sunt stabile, nu prezintă efectul de memorie, ceea ce explică valoarea scăzută (30,13 mg/g) a capacității de adsorbție [79].

Adsorbția anionului IO_3^-

Necesitatea identificării unor noi modalități de stocare a deșeurilor radioactive a suscitat interesul pentru testarea unor compuși cu capacitate ridicată de adsorbție a anionului IO_3^- . În acest sens, Toraishi și colab. [80] au investigat reținerea anionului iodat pe Mg/Al-LDHs sintetizați prin co-precipitare, cu anionii CO_3^{2-} (HT- CO_3), respectiv NO_3^- (HT- NO_3) în spațiul interstrat.

Pentru modelarea izotermelor experimentale rezultate la reținerea iodatului pe cele două tipuri de compuși a fost folosit modelul Langmuir. Reținerea anionului

iodat pe HT-NO₃ a fost interpretată ca un proces de adsorbție monostrat, cu o valoare a capacității maxime de adsorbție de 3,7 mg/g. Ușoara expansiune a distanței interstrat după adsorbție, a fost pusă în evidență prin difracție de raze X și a sugerat un mecanism care implică proces de schimb ionic. La concentrații mici ale anionului iodat (10⁻³ M), în spectrele de difracție realizate după adsorbție au fost identificate reflecții caracteristice structurii tip hidrotalcit; la concentrații mai mari ale anionului iodat (0,05 – 0,01 M), reflecțiile caracteristice d003 și d006 au fost prea slabe pentru a permite măsurarea distanței interstrat, difractogramele indicând mai degrabă structuri amorfe. S-a concluzionat că anionul iodat a fost intercalat orizontal între straturile tip brucit și că un grad ridicat de intercalare determină reducerea cristalinității LDHs.

Pentru modelarea izotermele experimentale obținute pe HT-CO₃, autorii au optat pentru utilizarea a două izoterme Langmuir consecutive. Capacitățile maxime de adsorbție calculate după această metodă au fost 9,1 mg/g, respectiv 3,4 mg/g, cu o eroare estimată de 10%.

Compusul HT-CO₃ a dezvoltat un proces de adsorbție mai complex și mai rapid decât HT-NO₃, fiind propus un mecanism care implică doar adsorbția la suprafață, așteptat de altfel pentru hidroxizii dubli stratificați cu anionul carbonat în spațiul interstrat [80].

Pe de altă parte, studiile de desorbție sunt deosebit de importante când se pune problema stocării anionilor pe o perioadă mai lungă. Studiile de desorbție s-au realizat prin imersare în apă deionizată și au validat mecanismele de adsorbție propuse. Anionul iodat a fost desorbit din HT-CO₃, confirmând că adsorbția de suprafață a fost procesul dominant. Pe de altă parte, s-a observat că doar cca. 10 % din anionul iodat adsorbit în compusul Mg/Al-NO₃ a fost recuperat. O recuperare completă a anionului iodat a putut fi realizată prin imersare în soluții cu conținut de azotați și cloruri, confirmând mecanismul de schimb ionic pentru compusul HT-NO₃ [80].

Adsorbția anionului cromat

Combi-națiile chimice ale cromului sunt utilizate în diferite domenii cum sunt vopsitoriile, acoperirile metalice, tăbăcării, metalurgie etc. Combi-națiile cromului hexavalent (acidul cromatic, cromatii și bicromatii) prezintă o toxicitate deosebită, caracterul mutagen și cancerigen al acestora fiind bine cunoscut. Agenția Internațională de Cercetare a Cancerului (IARC) a clasificat Cr⁶⁺ în grupa 1 – compus cancerigen pentru om. Compușii Cr⁶⁺ s-au dovedit a fi deosebit de activi într-un domeniu larg de teste de genotoxicitate in vitro și in vivo.

Intoxicațiile acute cu compușii Cr⁶⁺ sunt favorizate de solubilitatea ridicată a acestora. Toxicitatea cronică a cromului hexavalent se manifestă sub diferite forme: efecte asupra epidermei, asupra căilor respiratorii, efecte hematologice, hepatice, renale, neurotoxice etc. [81].

Prezența cromului în mediul acvatic ridică de asemenea probleme grave din cauza toxicității și a naturii non-biodegradabile. Conținutul total de crom variază în mod uzual între 0,1-0,5 μg/L în apa de mare, 0,3 – 0,6 μg/L în râurile nepoluate și în apele de suprafață, 5 până la 50 μg/ râurile poluate. În unele corpuri de apă poluate, concentrația cromului poate atinge 200 μg/L.

Organizația Mondială a Sănătății limitează concentrația în crom total la 0,05 mg/L în apa potabilă. Toate aceste aspecte au determinat eforturi considerabile în sensul dezvoltării de tehnologii de tratare a apelor reziduale cu conținut de crom. Procesele de sorbție, care includ adsorbția, biosorbția și schimbul ionic sunt printre

cele mai folosite și constituie alternative viabile în raport cu alte tehnologii: extracția cu solvenți, separarea prin membrane, osmoza inversă, reducerea, precipitarea etc. [82].

Reținerea anionului cromat din soluții apoase a fost studiată pe hidrotalcitul Zn-Al-CO₃, cu formula Zn₆Al₂(OH)₁₆·4H₂O, sintetizat prin co-precipitare la joasă suprasaturație (pH 7,5-8). Capacitatea maximă de adsorbție la echilibru a fost 33,7 mg/g, echilibrul procesului fiind bine descris de izoterma Langmuir-Freundlich. Din punct de vedere cinetic, adsorbția cromatului pe acest compus a urmat modelul Lagergren (cinetica de pseudo-ordin întâi).

Analiza structurală a produsului rezultat după reținerea anionului cromat a indicat că reținerea cromatului nu s-a realizat prin schimb ionic, ci prin adsorbție în cavitățile formate din trei octaedre de hidroxid metalic poziționate la marginea stratului tip brucit (efect de cavitare, întâlnit la zeoliți) [82].

Anumite industrii generează efluenți reziduali cu conținut de coloranți și metale grele. Pentru tratarea acestora au fost dezvoltate o serie de procese cum sunt adsorbția [83], tratarea biologică [84], oxidarea Fenton etc. [85]. Costul scăzut, designul simplu, operarea facilă au fost argumente în favoarea utilizării adsorbției, materialele adsorbante cel mai des utilizate fiind bentonita, cărbunele activ, zeoliții etc. Totuși, utilizarea acestora este limitată din cauza capacității de adsorbție scăzută în raport cu anumiți poluanți sau datorită selectivității scăzute.

Pentru reținerea colorantului metil orange (MO) și a anionului Cr₂O₇²⁻ au fost sintetizați prin metoda coprecipitării hidroxizi dubli stratificați Ni/Fe cu raporturi molare Ni/Fe diferite – 7:3, 3:1, 4:1. Caracterizarea morfo-structurală și izotermele de adsorbție – desorbție N₂ au pus în evidență în cazul compusului Ni₄Fe – LDH o structură mezoporoasă, cu o dimensiune a porilor cuprinsă între 1,6 și 2,3 nm, un volum al porilor de 0,032 cm³/g și o suprafață specifică de 17,845 m²/g. Acești compuși au manifestat în general o excelentă abilitate în reținerea simultană a anionului bicromat și a colorantului MO, rezultatele cele mai bune obținându-se la utilizarea compusului Ni₄Fe-HT (205,76 mg/g MO și 26,78 mg/g Cr₂O₇²⁻). Datele de echilibru au fost bine descrise de izoterma Langmuir, indicând un mecanism de adsorbție chimică și predominant monostrat, care derivă din sinergismul între schimbul anionic și încărcarea de sarcină a stratului tip brucit [86].

Eliminarea Cr⁶⁺ din ape a fost testată și pe hidroxizi dubli stratificați sintetizați prin metoda hidrotermală, cu diferiți cationi divalenți: Mg/Al, Ni/Al, Zn/Al și cu raport molar M²⁺/Al³⁺ de 3. Investigațiile asupra structurii și morfologiei compuşilor sintetizați (difracție de raze X, SEM, izoterme de adsorbție-desorbție a N₂) au evidențiat că cei trei compuși sunt constituiți din straturi cu forme și mărimi bine definite. Echilibrul și cinetica procesului de adsorbție al Cr⁶⁺ a fost studiat în sistem batch. Hidroxidul dublu stratificat Zn₃Al-LDH a prezentat cea mai bună capacitate de adsorbție a Cr⁶⁺ (68,07 mg/g) precum și performanță bună în procesul de regenerare (capacitate de desorbție 96%). A fost investigată și influența anionilor competitivi asupra capacității de adsorbție. Cea mai mare influență au avut-o anionii CO₃²⁻ și HCO₃⁻. Alți anioni concurenți a căror prezență a condus la scăderea capacității de adsorbție a Cr⁶⁺ au fost SO₄²⁻ > H₂PO₄⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ [87].

Reținerea Cr⁶⁺ s-a realizat cu rezultate foarte bune pe nanocompozite calcinate din grafene/hidrotalciți tip Mg/Al-LDH (G-MgAl-LDH), sintetizate printr-o reacție hidrotermală care a implicat urea hidrolizată, azotații de aluminiu și de magneziu și oxidul de grafenă. Simultan cu acțiunea reducătoare asupra oxidului de grafenă, urea a indus nucleația și creșterea in situ a cristalitelor LDH pe nanofoițele

de grafenă. Produsul G-MgAl-LDH calcinat la 500 °C timp de 5 ore a fost utilizat ca potențial nanoadsorbant pentru reținerea Cr^{6+} din soluții apoase.

Comparativ cu hidroxidul dublu stratificat – MgAl-LDH, nanocompozitul calcinat G-MgAl-LDH a prezentat o eficiență mare la doză sensibil mai mică, atingând o capacitate maximă de adsorbție de 172,55 mg/g la doza de 1 g/L. Rezultatele privind cinetica adsorbției, izotermele de echilibru și parametrii termodinamici au indicat că mecanismul adsorbției Cr^{6+} pe acest nanocompozit implică un efect sinergic al procesului de adsorbție la suprafața grafenelor și efectul de memorie al hidrotalcitilor calcinați [88].

1.5.1.2. Adsorbția poluanților organici

Adsorbția coloranților

Reducerea/eliminarea poluării cu poluanți organici persistenti impune eforturi susținute, concretizate în cercetări dedicate dezvoltării unor noi procese de tratare a efluenților reziduali industriali. Este important de menționat faptul ca diversitatea poluanților prezenți în efluenții industriali impune adaptarea pe cât posibil a procedurii de tratare fiecărei situații.

Integrarea unor astfel de procese ca trepte de pretratare sau ca trepte de epurare avansată în schemele convenționale de tratare/epurare a efluenților reziduali, constituie premisa obținerii unor efluenți compatibili cu mediul.

Coloranții sunt folosiți în domeniul multiple, cum sunt industria textilă, pielăria, tăbăcăria, producția de hârtie, industria alimentară, cercetarea agricolă etc. Datorită producerii pe scară largă și utilizării extensive, coloranții se regăsesc inevitabil în efluenții industriali. Coloranții sunt compuși cu structuri complexe, rezistenți la biodegradare, prezintă toxicitate ridicată și constituie factori de risc pentru sănătatea umană.

Pentru îndepărtarea coloranților din apele reziduale au fost studiate o multitudine de procese, care includ oxidarea chimică, schimbul ionic, adsorbția [89-92], coagularea și flocularea [93], procesele electrochimice [94].

Pentru concentrații mici ale coloranților în ape, adsorbția constituie unul din procedeele fizico-chimice care operează cu eficiențe ridicate. Ca și materiale adsorbante au fost testate cărbunele, minerale argiloase și sitele moleculare.

De asemenea, hidroxizii dubli stratificați care prin structura lor posedă proprietăți adsorbante și de schimb anionic au suscit interesul pentru eliminarea coloranților din efluenții reziduali.

Astfel, dos Santos și colab.[95] au studiat adsorbția colorantului azoic *Acid Green 68:1* din soluție apoasă pe hidrotalcitul Mg-Al- CO_3 , sintetizat prin metoda coprecipitării. Materialul sintetizat a fost calcinat în atmosferă de oxigen, cu un debit de 150 ml/min, la 550 °C, timp de 4 h, viteza de încălzire fiind de 10 °C/min. Analiza prin difracție de raze X a compusului necalcinat a indicat liniile de difracție caracteristice hidrotalcitului Mg-Al- CO_3 , cu un spațiu bazal de 7,60 Å. Pentru compusul calcinat, spectrul de difracție de raze X a evidențiat linii de difracție corespunzătoare oxidului mixt Mg(Al)O. Capacitatea de adsorbție dezvoltată de compusul calcinat a fost 154,8 mg/g în timp ce pe compusul sintetizat, necalcinat s-a obținut o valoare a capacității de adsorbție de numai 99,1 mg/g. Izotermele experimentale au urmat modelul Langmuir, în timp ce datele cinetice obținute pe compusul calcinat au arătat că la concentrații mici (50, 100, 200 mg/L) sistemul atinge echilibrul în timp de 1, 2 și 4 ore, iar la concentrații mai mari, după 10 ore.

Studiile de adsorbție pe compusul calcinat au indicat o influență nesemnificativă a pH-ului asupra capacității de adsorbție.

În ceea ce privește capacitatea de regenerare, s-a constatat o reducere a eficienței adsorbției după cicluri repetate de adsorbție/calcinare, explicabilă prin pierderea progresivă a cristalinității în cursul procesului de reconstrucție a rețelei, cât și a încorporării unor specii organice rezultate la descompunerea termică a colorantului.

Reținerea colorantului *Acid Orange 10* (AO10) din soluții apoase a fost studiată pe hidroxidul dublu stratificat Mg-Al-CO₃, sintetizat prin metoda co-precipitării, în care raportul molar cationic Mg:Al a fost 3. Aproximativ 1/2 din precipitatul obținut a fost maturat peste noapte, spălat cu apă deionizată, centrifugat și uscat la 60 °C (MgAl-CO₃). Restul precipitatului a fost supus unui tratament hidrotermal la 80 °C timp de 24 ore, proba obținută fiind denumită MgAl-CO₃HT. După măcinare, proba MgAl-CO₃HT a devenit MgAl-CO₃M. Cei trei compuși au fost calcinați la 500°C timp de 3 ore, rezultând oxizi micști cu caracteristici de suprafață diferite, care au fost denumiți MgAl500, MgAlHT500 și respectiv MgAlM500. Testele de adsorbție au fost realizate în condițiile de variație a parametrilor de operare specifici procesului (pH, timp de contact, concentrația inițială a soluției de colorant) și au permis identificarea condițiilor optime ale procesului. Atât adsorbantii cât și produșii rezultați după adsorbție au fost caracterizați prin tehnicile fizico-chimice adecvate.

Studiul cinetic a indicat că adsorbția AO10 pe MgAlHT500 a decurs aproape instantaneu, capacitatea maximă de adsorbție fiind atinsă în 2 ore; capacitatea maximă de adsorbție pe ceilalți doi adsorbantii a fost atinsă gradual. Procesul de adsorbție a fost favorizat termic (30 °C). La o concentrație inițială de 2,2 mM, compusul MgAlHT500 a dezvoltat o capacitate de adsorbție de 1,47 mmol/l MgAlHT500, mai mare comparativ cu cea obținută pe MgAlM500 (0,9 mmol/g), respectiv pe MgAl500 (0,64 mmol/g). Gradul de adsorbție dezvoltat de fiecare din cei trei compuși a depins de caracteristicile fizice ale precursorilor și ale produșilor calcinați (cristalinitate și caracteristici texturale).

Totuși, compusul MgAlHT500 s-a dovedit a fi cel mai eficient adsorbant în condițiile de lucru date. Procesul de adsorbție a AO10 a avut loc fie la nivelul suprafeței externe, fie în spațiul interstrat rezultat în urma procesului de reconstrucție a rețelei. S-a observat că mărirea spațiului interstrat depinde de concentrația colorantului în soluție. La concentrații mari ale AO10 sau când soluțiile sunt saturate, analiza XRD a pus în evidență intercalarea în spațiul interstrat atât a moleculelor AO10 cât și a anionilor carbonat [96].

Reținerea din soluții apoase a colorantului anionic Congo Red (CR) a fost realizată cu bune rezultate pe hidroxizii dubli stratificați Mg-Fe-CO₃, cu raport molar cationic Mg:Fe= 3. Hidroxizii dubli stratificați conținând cationii Mg²⁺ și Fe³⁺ în stratul tip brucit și anionul clorură în spațiul interstrat au fost sintetizați printr-o amestecare rapidă a precursorilor (MgCl₂ și AlCl₃) într-o moară coloidală, în care a fost inițiat procesul de nucleație, urmat de o etapă de maturare. Anionii clorură din spațiul interstrat au fost ulterior înlocuiți rapid cu ionii carbonat sugerând că aceste materiale pot fi precursori pentru hidroxizii dubli stratificați tip Mg-Fe intercalați cu diferiți anioni anorganici utilizați în reținerea coloranților anionici reactivi. Procesul de adsorbție a Congo Red (CR) dintr-o soluție cu concentrația 100 mg/L pe adsorbantul Mg-Fe-CO₃ a atins echilibrul după 15 min. Capacitatea maximă de adsorbție calculată conform izotermei Langmuir a fost 104,6 mg/g. Parametri

termodinamici au pus în evidență spontaneitatea procesului și natura endotermă a acestuia [97].

Hidroxidul dublu stratificat tip Mg-Fe-CO₃ (LDH) cu raportul Mg:Fe=3 și produsul calcinat (CLDH) au fost utilizați în procesul reținerii colorantului Acid Brown 14 (AB14), în condițiile de variație a parametrilor fizico-chimici care influențează eficiența adsorbției: timpul de contact, temperatura, doza de adsorbant, concentrația inițială a soluției și pH-ul. Adsorbantul calcinat a prezentat o capacitate de reținere de 370 mg/g AB 14, mult superioară celei dezvoltate de materialul sintetizat, necalcinat (41,7 mg/g). Spectrele de difracție de raze X ale produsului CLDH înainte și după adsorbția colorantului au demonstrat că procesul de adsorbție a fost îmbunătățit semnificativ prin reconstrucția structurii originale în prezența AB 14, datorită efectului de memorie. Izotermele de adsorbție pentru ambii produși au fost bine descrise de modelul Langmuir, cu un coeficient de corelare $R^2 > 0,99$ iar cinetica adsorbției a urmat modelul de pseudo-ordin doi. Rezultatele obținute au indicat produsul CLDH ca un potențial adsorbant utilizabil industrial pentru tratarea avansată a soluțiilor cu concentrații relativ mari în coloranți anionici [98].

Adsorbția colorantului anionic Congo Red a fost studiată și de Ridha Lafi și colab. [99] pe hidroxidul dublu stratificat Mg-Al-LDH, cu raportul molar Mg/Al=2, sintetizat prin coprecipitare la pH=9. Din punct de vedere cinetic procesul a urmat modelul de pseudo-ordin doi, iar izotermele experimentale au urmat fidel modelul Langmuir. Valorile parametrilor termodinamici au indicat natura spontană a procesului, endotermicitatea acestuia cât și interacțiile electrostatice care controlează procesul [99].

Ran-ran Shan și colab. [100] au dezvoltat materiale compozite cu proprietăți magnetice, care pot oferi o schemă simplă și eficientă de tratare a apelor reziduale cu conținut de coloranți, aplicabilă la nivel industrial. Compozitele au fost sintetizate prin metoda co-precipitării la joasă saturație în suspensii de Fe₃O₄. Compozitele Fe₃O₄/MgAl-LDH cu proprietăți superparamagnetice foarte bune au fost utilizate pentru adsorbția a trei coloranți - Reactive Red (RR), Congo Red (CR) and Acid Red 1 (AR1), în condiții de variație ale dozei de adsorbant, timpului de contact, concentrației inițiale și temperatură. Echilibrul procesului a fost atins în 30 min., iar influența pH-ului asupra eficienței procesului nu a fost semnificativă în intervalul 2 - 10. Capacitățile maxime de adsorbție au fost 97 mg/g pentru RR, 253 mg/g pentru CR și respectiv 92 mg/g pentru AR1. Compozitele au prezentat proprietăți adsorbante foarte bune și avantajul separării din soluții datorat proprietăților magnetice [100].

Adsorbția compușilor fenolici

Compușii fenolici sunt poluanți organici persistenti, greu biodegradabili, a căror prezență în sursele de ape naturale induce riscuri grave pentru mediu. Fenolii poluează mai ales apele de suprafață. O altă cale de poluare a apelor cu fenoli este utilizarea în cantități mari în agricultură a unor substanțe fitofarmaceutice din grupa erbicidelor (ex. erbicidul 2,4D) care ajunse în apă conferă acesteia un gust aparte și o fac inutilizabilă pentru băut, adăpat și irigat. Prezența compușilor fenolici se manifestă de la nivelul concentrațiilor de ppb - inferioare concentrațiilor la care devin toxici - prin miros și gust neplăcute. În mod normal, gustul nu poate fi detectat la concentrații inferioare valorilor de 0,01-0,1 ppb. Fenolii în concentrații mai mari de 50 ppb sunt considerați toxici pentru unele forme de viață acvatică, 1 gram de fenol poate avea consecințe fatale asupra sănătății umane. Prezența

fenolilor afectează sistemul nervos al organismelor. În plus, fenolii au capacitatea de a reacționa cu clorul prezent în apa potabilă, formând clorofenoli, compuși cu toxicitate mai mare și care sunt mai dificil de eliminat. Caracterul persistent al clorofenolilor este determinat de stabilitatea legăturii C-Cl, responsabilă pentru toxicitatea acestor compuși [101,102].

Literatura de specialitate face referire la o serie de studii care vizează separarea compușilor fenolici din ape folosind tehnici cum sunt extracția cu lichide ionice [103-107], respectiv adsorbția pe hidroxizii dubli stratificați [108-111].

În studiul realizat de Lupa și colab. [112] au fost sintetizate noi materiale adsorbante, prin funcționalizarea hidrotalcitului Zn_4Al cu lichidul ionic Aliquat 336. Funcționalizarea hidrotalcitului cu lichidul ionic a fost realizată prin ultrasonare și respectiv co-precipitare, procesul de funcționalizare fiind pus în evidență prin tehnici de caracterizare multiple: SEM și EDX, RX, FTIR, BET, analiză TGA și DSC. În cazul ultrasonării, lichidul ionic s-a localizat pe suprafața compusului Zn_4Al prin impregnare fizică, obținându-se compusul Zn_4Al-IL . În cazul co-precipitării, datorită interacțiilor chimice între gruparea cu sarcină pozitivă a sării cuaternare de amoniu și anionul carbonat, lichidul ionic s-a poziționat în spațiul interstrat al compusului tip hidrotalcit. Compusul rezultat a fost notat $IL-Zn_4Al$.

Studiul a indicat faptul că metoda de funcționalizare prin co-precipitare conduce la obținerea de materiale adsorbante cu suprafață specifică mare, și deci cu un număr mai mare de situri active disponibile pentru adsorbția poluantului. Această concluzie a fost susținută și de rezultatele studiilor de echilibru și a celor cinetice ale eliminării fenolului din soluții apoase. Capacitățile maxime de adsorbție dezvoltate de adsorbantii studiați au variat în ordinea: $IL-Zn_4Al > Zn_4Al-IL > Zn_4Al$.

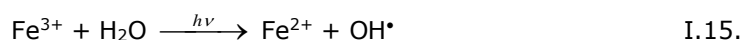
Experimentele de regenerare au indicat posibilitatea desorbției fenolului folosind o soluție $NaOH$ 0,01M. Utilizarea adsorbantilor în 4 cicluri de adsorbție-desorbție a demonstrat atât capacitatea de regenerare cât și eficiența lor în procesul de eliminare a fenolului. Compararea rezultatelor privind capacitatea de adsorbție cu datele raportate în literatură pentru adsorbanti similari a indicat că hidroxidul dublu stratificat Zn_4Al și produșii derivați prin funcționalizare cu Aliquat 336 au dezvoltat capacități de adsorbție care îi recomandă pentru utilizare în procese de adsorbție.

Din cele 5 izoterme utilizate pentru modelarea datelor experimentale (Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson și Dubinin-Radushkevich), s-a constatat că acestea au fost fitate cu o precizie ridicată de izoterma Langmuir. Cinetica procesului de adsorbție a fost bine descrisă de modelul cinetic de pseudo ordin doi. Mecanismul de adsorbție a fenolului pe adsorbantii studiați a implicat legături de hidrogen și interacțiuni electrostatice.

I.5.2. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese fotocatalitice

Incapacitatea tehnicilor de tratare convenționale de a genera efluenți a căror calitate să fie conformă cu standardele privind poluanții prioritar periculoși a impus nevoia dezvoltării unor procese noi de tratare. Procesele de oxidare avansată sunt considerate o alternativă fezabilă pentru tratarea apelor reziduale cu conținut de poluanți rezistenți la tratarea biologică și de asemenea pentru tratarea și dezinfectia apelor în scop potabil [113-117].

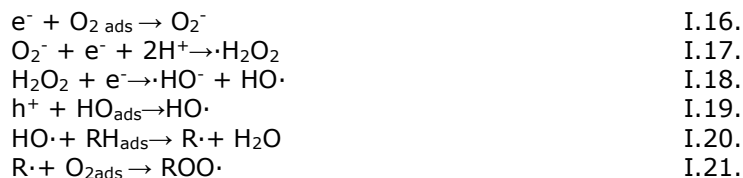
Procedeul Fenton a fost studiat din perspectiva tratării apelor reziduale pentru care aplicarea tehnologiilor convenționale nu a condus la rezultatele așteptate. Eficiența acestui proces se datorează generării radicalului hidroxil ($\text{HO}\cdot$) care, datorită potențialului de oxidare are capacitatea de a degrada/mineraliza poluanții de natură organică până la CO_2 și H_2O . Viteza reacției Fenton crește puternic prin iradiere în UV/vizibil. În cursul reacției, ionii Fe^{3+} se acumulează în sistem, și după consumarea ionilor Fe^{2+} , reacția este practic stopată. Mecanismul de regenerarea fotochimică a ionilor feroși prin fotoreducerea ionilor ferici propus de Faust și Hoigné are loc conform reacției I.15. [118]:



Ionii feroși generați pe această cale reacționează cu H_2O_2 generând radicali $\text{OH}\cdot$ și ioni ferici și ciclul continuă [119,120].

Procesele de oxidare fotocatalitică heterogenă constau în utilizarea radiației UV pentru fotoexcitarea unui catalizator semiconductor (TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , Fe_2O_3) în prezența oxigenului. Dintre catalizatorii amintiți, particulele de TiO_2 au fost utilizate intens pentru fotodegradarea poluanților organici, datorită eficienței ridicate, a fotostabilității, posibilității de reutilizare, lipsei de toxicitate și disponibilității. Procesul fotocatalitic implică absorbția radiației ultraviolete (UV) pe suprafața particulelor semiconductoare. Electronul din banda de valență devine excitat, iar excesul de energie produce saltul acestuia în banda de conducție a semiconductorului ducând la formarea de perechi *electron-gol pozitiv* ($e^- - h^+$).

Reacțiile care descriu procesele fotocatalitice heterogene sunt:



Studiul mineralizării p-clorofenolului a fost realizat pe 5 tipuri de hidroxizi dubli stratificați Zn/Al-CO_3 , în care raportul Zn/Al prestabilit a fost 3, sintetizați după cum urmează:

S1, S2, S3 – sinteză prin co-precipitare la pH de 7,5; amestecul rezultat a fost supus ultrasonării timp de 30, 60 și respectiv 90 min, în condiții de atmosferă normală;

S4 și S5 – amestecul de reacție rezultat prin co-precipitare a fost supus maturării timp de 30 și 90 min, sub agitare magnetică într-o baie cu ulei, cu temperatura controlată (60 °C).

În toate experimentele de degradare catalitică s-a folosit o soluție de p-clorofenol cu concentrația de 20 mg/L și ca agent oxidant peroxidul de hidrogen 5 mM, doza fiecărui catalizator fiind 0,25 g/L. Pentru iradiere s-a utilizat o lampă UV (12 W, 254 nm). După 60 min. de iradiere, gradul de mineralizare a p-clorofenolului realizat în prezența probelor S2 și S3 a fost de 36%, mai mare comparativ cu cel atins pe proba S1 (cca. 28%). Aceste valori constituie un indiciu al eficienței ultrasonării cât și al timpului de ultrasonare asupra procesului de foto-degradare.

Gradul de mineralizare al p-clorfenolului atins în prezența probelor S4 și S5 a fost sensibil mai mic (25-26%) [121].

Degradarea fotocatalitică a 2,4-diclorfenolului (2,4-DCF) a fost testată de Mendoza-Damián [122] pe hidroxizii dubli stratificați MgAl-LDH, cu raportul molar cationic 3. Sinteza acestora s-a realizat prin metoda sol-gel, utilizând ca reactivi alcozii $Mg(EtO)_2$ și $Al(t\text{-}secBuO)_3$ iar ca solvent n-butanolul. O altă serie de LDHs cu același raport Mg/Al a fost sintetizată prin adaosul de $Ti(n\text{-}BuO)_4$ soluției precursorare, așa încât aceasta să conțină o concentrație molară a Ti^{4+} de 0,05; 0,1; 0,3. După agitare la 70 °C timp de 4 ore, în soluția de uree cu raportul molar $H_2O/uree=2$ a fost adăugată soluția precursorare în vederea hidrolizei. După refluxare la 90 °C timp de 36 ore, solidele rezultate au fost spălate și filtrate, apoi uscate la 80 °C timp de 12 ore. Oxizii micști corespunzători (MgAl și MgAlTi) au rezultat prin calcinare la 450 °C timp de 6 ore și au fost testați ca și fotocatalizatori în degradarea 2,4-diclorfenolului, sub iradiere UV. Tehnicile de caracterizare morfostructurală (XDR, UV-Vis, TGA, EDS, TEM și XPS) au pus în evidență conținutul scăzut în Ti^{4+} încorporat în stratul tip brucit al hidroxidului dublu stratificat corespunzător.

Testele de degradare realizate în prezența catalizatorului MgAl-LDH au pus în evidență o eficiență ridicată în fotodegradarea 2,4-diclorfenolului (2,4-DCP) rezultând o descompunere totală a acestuia în mai puțin de 30 min., aspect reliefat prin banda de absorbție caracteristică grupării cromofore de la lungimea de undă $\lambda=304$ nm. Studiile cinetice pe același tip de catalizator au evidențiat o cinetică de pseudo-ordin unu, cu viteze de reacție diferite, în sensul că banda de absorbție pentru 2,4-DCP de la $\lambda=304$ nm caracteristică grupării cromofore a avut o descreștere mai rapidă comparativ cu banda de la 243,5 nm ($17,88 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ vs. $13,16 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Studiile de fotodegradare în prezența fotocatalizatorului MgAlTi-0,05 au evidențiat dispariția simultană a benzilor de absorbție de la 243,5 nm și 304 nm, aspect datorat activității fotocatalitice mari a catalizatorului. Activitate catalitică foarte bună au prezentat și catalizatorii MgAlTi-0,1 și MgAlTi-0,3, aspect demonstrat și de vitezele de reacție foarte apropiate (tabel I.4)

Tabel I.4. Comportamentul fotocatalitic al oxizilor micști utilizați în degradarea 2,4-DCP [122]

Parametru	Tip catalizator			
	MgAl	MgAlTi-0,005	MgAlTi-0,1	MgAlTi-0,3
Raport molar Mg/Al/Ti	3:1:0	3:1:0,05	3:1:0,1	3:1:0,3
k ($\cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$)	17,88	7,78	7,09	6,93
TOC (%)	17	21	-	27

Valorile gradului de mineralizare a 2,4-DCP rezultate după un timp de iradiere de 60 min au fost 17% pentru catalizatorul MgAl, în timp ce pentru MgAlTi-0,05 și MgAlTi-0,3 acestea au fost 21% și respectiv 27%, indicând aportul Ti^{4+} la creșterea activității fotocatalitice. Activitatea fotocatalitică a oxizilor micști obținuți prin metoda de sinteză aplicată de Mendoza-Damián și colab. a fost superioară catalizatorului de referință TiO_2 Degussa P-25 [122].

Cercetările realizate de Valente și colab. [123] pe hidroxizii dubli stratificați MgAl-LDH, cu raport cationic Mg/Al=2 au evidențiat faptul că introducerea în structura stratului de brucit a unor mici cantități de Zn^{2+} (5,25 % gr. Zn^{2+} - compus notat MgAlZn-5; 10,37 % gr. Zn^{2+} - compus notat MgZnAl-10; 12,16 % gr. Zn^{2+} - notat MgAlZn-15) a determinat o scădere așteptată a energiei benzii interzise odată cu creșterea concentrației de Zn^{2+} , de la 5,45 eV pentru MgAl la 3,85 eV pentru compusul MgAlZn-15. O valoare mare a energiei benzii interzise indică diminuarea capacității semiconductoare, și teoretic o reducere a activității fotocatalitice. În acest sens, a fost de așteptat ca dintre compușii sintetizați, MgAlZn-15 să prezinte cea mai bună activitate fotocatalitică. Rezultatele obținute au contrazis însă această ipoteză, punând în evidență eficacitatea superioară a compusului MgAlZn-5 atât ca adsorbant cât și ca fotocatalizator în reacțiile cu doi poluanți luați în studiu, fenolul și 2,4-D. Acest rezultat a fost explicat din perspectiva a doi factori. Unul a fost determinat de valoarea suprafeței specifice și volumul porilor sensibil mai mari ce caracterizează compusul MgAlZn-5, comparativ cu al celorlalți compuși, aspect care determină o creștere a numărului de centri catalitici activi. În plus, o cantitate mică de Zn^{2+} (5 % gr.) poate fi distribuită mai uniform în stratul tip brucit. Tehnici instrumentale avansate au indicat faptul că distribuția ionilor Mg^{2+} și Al^{3+} în stratul tip brucit nu este întâmplătoare și că pentru raportul Mg/Al=2 cationii sunt ordonați într-un aranjament tip fagure. Ca atare, presupunerea că al doilea cation divalent (Zn^{2+}) ar fi distribuit uniform în strat nu are susținere, atâta timp cât la calcinarea compușilor se formează un singur oxid mixt, aspect pus în evidență de analiza de difracție de raze X. Acest aspect poate fi explicat prin faptul că ZnO este prezent într-o proporție mică, nedetectabilă prin difracția de raze X. Cu creșterea conținutului de Zn, acesta a fost identificat ca fază cristalină (ZnO) alături de MgO.

În cazul particulelor de dimensiuni mici, chimia este dominată de atomii de la suprafață, deoarece ei reprezintă un procent mai mare din structura totală. Atomii de la nivelul suprafeței și de la margini nu sunt pe deplin coordinați și, prin urmare, sunt mai reactivi. Din acest motiv, activitatea catalitică a oricărui metal sau oxid metalic va fi mai mare dacă se găsește sub formă de particule mai mici. Introducerea unei cantități mai mari de zinc în structura LDH conduce la formarea de particule mai mari de ZnO în timpul procesului de calcinare, cu o pondere mai mare de atomi inactivi prezenți în masa particulei.

Procesul de degradare fotocatalitică a fenolului a fost testată pe o soluție cu concentrația de 0,42 mmol/L, la doză de catalizator de 1 g/L, cu agitare prealabilă în întuneric timp de 1 oră pentru atingerea echilibrului de adsorbție, urmată de iradiere sub UV timp de 5 ore. Produsul calcinat MgZnAl-5 a prezentat o activitate catalitică foarte bună, gradul de degradare al fenolului după 5 ore iradiere fiind 70 %.

Din punct de vedere cinetic, procesul de degradare al fenolului a urmat modelul Langmuir-Hinshelwood. Prelucrarea datelor cinetice a permis determinarea constantelor aparente de viteză, k_{app} . Valoarea cea mai mare a constantei aparente de viteză s-a obținut pentru procesul de fotodegradare pe MgZnAl-5 (0,199), valoare care este în concordanță și cu datele privitoare la eficiența degradării.

Capacitatea de adsorbție și activitatea fotocatalitică au fost testate de asemenea pe toți oxizii micști rezultați din calcinare, folosind ca poluant ierbicidul 2,4-D. Eficiențe ridicate atât în procesul de adsorbție (97%) cât și în cel de degradare fotocatalitică (99%) s-au obținut de asemenea pe compusul MgZnAl-5 [123].

Sahu și colab. [124] au sintetizat prin metoda coprecipitării hidroxizi dubli stratificați ZnAlTi cu raport Zn:Al:Ti de 3:1:0,5 respectiv 3:0.5:0,5. Analiza prin difracție de raze X a pus în evidență cristalinitatea ridicată a compușilor sintetizați, inclusiv a compusului cu conținut de Ti^{4+} . După calcinare la $450^{\circ}C$, s-au obținut oxizi micști cu suprafețe BET cuprinse în intervalul 92 – 118 m^2/g . Activitatea fotocatalitică a oxizilor a fost evaluată în procesul fotodegradării coloranților Metilenblue și RodamineB, rezultatele indicând o activitate fotocatalitică superioară amestecurilor de ZnO și TiO_2 [124].

Activitatea fotocatalitică a oxizilor micști rezultați prin calcinarea timp de 4 ore la 300 , respectiv $500^{\circ}C$ a hidroxizilor dubli stratificați Zn-Al cu raport cationic (Zn^{2+}/Al^{3+}) cuprins între 1 și 4 a fost testată în procesul de degradare al colorantului methyloange. Analiza EDX a pus în evidență influența temperaturii de calcinare asupra difuziei cationilor Zn^{2+} la suprafața particulelor, procesul fiind favorizat de temperatura de calcinare mai mare ($500^{\circ}C$). Energia benzii interzise a scăzut cu creșterea temperaturii de calcinare, ceea ce arată că procesul fotocatalitic necesită o cantitate mai mică de energie. S-a observat de asemenea creșterea activității fotocatalitice cu creșterea raportului cationic Zn/Al. Testele de degradare fotocatalitică realizate pe produsul Zn/Al-LDH cu raportul cationic Zn:Al=4 și calcinat la $500^{\circ}C$ au pus în evidență obținerea unei eficiențe de degradare a colorantului de 93% [125].

Valente și colab. [126] au studiat activitatea fotocatalitică a două tipuri de oxizi micști CeO_2 -Mg(Al)O sintetizați după cum urmează: primul tip de oxid a fost obținut pornind de la hidroxidul dublu stratificat MgAl-LDHs, care a fost calcinat la $500^{\circ}C$, timp de 18 ore, oxidul mixt rezultat fiind ținut în suspensie în apă distilată timp de 18 ore, la $80^{\circ}C$, condiții care au favorizat reconstrucția rețelei compusului inițial. Ulterior, acesta a fost încorporat prin ultrasonare sub agitare (4000 rot/min) într-o soluție de azotat de ceriu, produsul obținut MACe1 fiind uscat peste noapte la $90^{\circ}C$. Al doilea tip de oxid mixt, notat MACe2s-a obținut prin contactarea într-un reactor sub agitare a oxidului rezultat din calcinarea hidroxidului dublu stratificat Mg-Al-LDH ($500^{\circ}C$, timp de 18 ore) cu o soluție de azotat de ceriu. Agitarea s-a realizat la $80^{\circ}C$, timp de 18 ore, produsul obținut fiind ulterior uscat la $90^{\circ}C$.

Activitatea fotocatalitică a semiconductorilor bazici duali a fost testată în procesul degradării fotocatalitice a fenolului, 4-clorfenolului și 2,4,6- triclorfenolului. Rezultatele obținute pentru degradarea fenolului, cel mai recalcitrant dintre compușii studiați, au fost considerabil mai bune decât cele obținute cu fotocatalizatorul comercial TiO_2 P25 Degussa, ales pentru analiza comparativă. A fost propus un mecanism de transfer de sarcină ca fiind responsabil pentru inițierea degradării fotocatalitice a fenolului și 4-clorfenolului, mecanism în care MACe2 a fost mai eficient. Pe de altă parte, catalizatorul MACe1 a funcționat mai bine la degradarea 2,4,6- triclorfenolului, proces care decurge probabil prin generarea perechilor electron-gol și transformarea ulterioară a acestora în specii radicalice oxidante. Este foarte important faptul că sistemul nu este complicat, catalizatorii sunt foarte ușor de obținut și reactivat, funcționează la pH-ul natural al suspensiei și nu necesită adaos de agenți oxidanți (O_3 , H_2O_2) [126].

Seftel și colab.[127] au raportat eficiența sporită a unor noi fotocatalizatori pe bază de nanoparticule auto-asamblate de hidroxizi dubli stratificați $CeO_2/ZnTi$ -LDH, respectiv a sistemelor CeO_2/Zn_2TiO_4 derivate prin calcinare, în procesul de degradare a fenolului. Formarea și organizarea spontană a nanoparticulelor de CeO_2 în matricea ZnTi-LDH are la bază manifestarea efectului de memorie al hidroxidului dublu stratificat în soluție apoasă de $Ce(SO_4)_2$. A fost pus în evidență efectul major

al compoziției stratului tip brucit în evaluarea performanțelor procesului de degradare fotocatalitică a fenolului. Mai mult, matricile hidroxizilor dubli stratificați oferă o serie de avantaje cum ar fi *modificarea prin sinteză a compoziției stratului tip brucit în inserția unor cationi cheie, cum sunt Zn^{2+} și Ti^{4+} , dar și posibilitatea de a asigura o bună dispersie a cationilor metalici în strat, ce pot acționa ca niște centri separatori de sarcină, îmbunătățind eficiența în aplicațiile care vizează procesele de fotodegradare* [127].

Aplicații de degradare fotocatalitică a fenolului au fost realizate și de *Mancipe și colab.* [128], care au utilizat două tipuri de hidroxizi dubli stratificați: Mg/Al-LDH cu raport molar Mg/Al=3 și hidroxizi dubli stratificați tip MgAlSn-LDHs, cu conținut de 5, 10 și respectiv 15% gr. Sn. Sinteza LDHs s-a realizat prin metoda coprecipitării. Materialele au fost caracterizate în vederea determinării structurii cristaline, a proprietăților texturale și morfologice, a modurilor de vibrație și a conținutului în staniu cât și a energiei benzii interzise. Comportarea fotocatalitică a materialelor a fost testată în procesul de degradare a fenolului, sub iradiere UV. Rezultatele au arătat că MgAlSn 15% prezintă cea mai bună activitate fotocatalitică, eficiența degradării fenolului fiind de 80% după un timp de iradiere de 3 ore [128].

Fotodegradarea fenolului a fost studiată și de Morales- Mendoza și colab. [129] pe hidroxizi dubli stratificați tip ZnAl, respectiv ZnAlMn. Raportul molar Zn/Al respectiv (Zn+Mn)/Al utilizat în sinteză a fost 2:1, iar raportul molar Mn/Zn a fost 0,01.

Compoziția chimică determinată prin spectroscopie de absorbție atomică a pus în evidență un raport molar Zn/Al de 2,01 pentru compusul ZnAl (foarte apropiat de raportul prestabilit), respectiv 1,87 pentru compusul ZnAlMn. Valoarea mai mică a raportului Zn/Al obținută pentru compusul ZnAlMn poate fi datorată prezenței Mn în alte stări de oxidare (Mn^{3+} și Mn^{4+}), care pot împiedica încorporarea totală a Zn^{2+} în cursul procesului de sinteză. S-a pus în evidență că încorporarea Mn în stratul tip brucit al hidroxidului dublu stratificat ZnAl crește capacitatea de absorbție în UV. Pe de altă parte, prezența în vizibil a benzilor de absorbție mici indică prezența în compusul dopat a Mn în diferite stări de oxidare (+2, +3, +4).

Mecanismul propus de autori pentru reacția de degradare fotocatalitică a fenolului în prezența materialelor ZnAl și respectiv ZnAlMn are la baza un proces produs prin intermediul radicalilor $OH\cdot$. Investigațiile au arătat de asemenea că fotodegradarea fenolului poate avea loc în absența oxigenului, acesta din urmă nefiind un scavenger de electroni eficient pentru materialele de tip ZnAl LDH.

De asemenea, condițiile aerobe nu au influențat în sens pozitiv activitatea fotocatalitică a hidroxizilor dubli stratificați, și micșorarea activității în aceste condiții a fost explicată prin faptul că barbotarea aerului poate influența calitatea distribuției particulelor de fotocatalizator în sistemul fotocatalitic. De asemenea, există probabilitatea ca în prezența O_2 să existe o competiție la nivelul centrilor de adsorbție cu protonii din mediul apos, proces care împiedică transferul de electroni de la fotocatalizator.

În condiții anaerobe, gradul de mineralizare al fenolului a atins 95% pentru o concentrație inițială de 30 ppm, în timp ce în prezența oxigenului, gradul de mineralizare a fost de doar 55%. A fost discutat rolul Mn ca separator de sarcină și a fost propus un mecanism posibil al procesului [129].

Xiaorong Wang și colab. [130] au studiat proprietățile fotocatalitice ale hidroxizilor dubli stratificați NiZnAl-LDHs cu raporturi molare Zn^{2+}/Ni^{2+} cuprinse între 2 și 4, care au fost sintetizați printr-o metoda de hidroliză a ureei în condiții dinamice. Producții obținuți din sinteză au fost calcinați la 600 °C, în vederea

obținerii oxizilor micști. Activitatea fotocatalitică a fost evaluată în procesul de degradare al colorantului Orange G, fiind pusă în evidență influența diferiților factori (raport molar Zn/Ni, doza de catalizator, concentrația inițială a soluției de colorant, pH-ul initial) asupra eficienței procesului de degradare. S-a găsit că în condițiile unui raport Zn/Ni de 3, doza de catalizator de $0,5 \text{ gL}^{-1}$, concentrație inițială de 50 mgL^{-1} și pH neutru, eficiența degradării a fost de 99%, la o durată a procesului de 100 min. Studiul cinetic al procesului a sugerat că acesta are loc conform modelului Langmuir–Hinshelwood, iar mineralizarea colorantului a fost confirmată de analiza FT-IR a catalizatorului după degradarea fotocatalitică [130].

Capitolul II. Aspecte legate de zincarea termică

II.1. Generalități

Zincarea termică este un procedeu foarte vechi care a fost descoperit în secolul al XVIII – lea de chimistul francez P.J. Malloiu, dar aproape cu un secol mai târziu, în 1937, Sorel a depus primul brevet în Franța sub numele de „galvanizare” pentru procedeu de acoperire realizat prin imersia oțelului sau a fontei în zinc topit [131-133].

Denumirea improprie de „galvanizare la cald” a rămas în tehnologia curentă. Zincarea termică este un proces relativ simplu ce implică curățirea oțelului/fierului și imersarea acestuia într-o baie de zinc topit la o temperatură de aproximativ 450 °C pentru a obține o acoperire cu un strat de zinc.

Când oțelul curățat este imersat în zincul topit se formează prin reacții metalurgice o serie de aliaje zinc-fier, asigurând un strat robust care face parte integrantă din oțel, protejând oțelul de medii dure, indiferent dacă acestea sunt externe sau interne. Întrucât această reacție este un proces de difuzie, acoperirea se formează perpendicular pe toată suprafața creând o grosime uniformă pe toate părțile. Stratul rezultat în urma zincării termice oferă o rezistență remarcabilă la abraziune. În cazul în care există deteriorări sau discontinuități minore în stratul de etanșare a zincului, protecția oțelului este menținută prin acțiunea catodică a stratului de zinc acoperit.

Practic orice articol feros poate fi acoperit. Articole de diferite mărimi, variind de la elemente de fixare mici până la structuri înalte de sute de metri pot fi protejate prin acest procedeu. Băile mari de zincare, împreună cu tehnicile de proiectare modulare de construcție și scufundarea dublă permit galvanizarea a aproape oricăror structuri indiferent de dimensiune.

Pe lângă faptul că rezistența la coroziune oferită de procedeu de zincare termică este foarte bună, acest proces este adesea preferat altor procedee utilizate împotriva coroziunii (metalizarea, vopsirea, electrodepunere) și datorită următoarelor avantaje [131, 134-138]:

- tehnologie relativ simplă și ușor de controlat, ce implică costuri inițiale relativ scăzute;
- versatilitate, posibilitate de aplicare pentru o gamă largă dimensională de piese, cu configurație complicată asigurându-se o depunere compactă și uniformă chiar și în zonele greu accesibile, pe muchii și colțuri;
- durabilitate, aderență excelentă la suportul feros datorită substratului metalurgic Fe – Zn, format prin reacția directă de aliere la temperatura de 450 – 460°C; efect protector bun față de solicitările mecanice din exploatare;

- longevitate, durată de viață foarte lungă, datorită grosimilor de strat realizate de 80 – 200 μm . Un strat tipic de 85 μm are o durată de viață normală de peste 30 ani în mediul rural și 15 – 20 ani în mediul urban și marin;
- rațiune estetică.

II.2. Procesul de zincare termică

Principalele etape pe care un proces de zincare termică le include sunt: pregătirea suprafețelor, galvanizarea propriu zisă, post tratarea (opțional) și controlul tehnic (figura II.1).

Cea mai importantă etapă din procesul de zincare termică este reprezentată de pregătirea suprafețelor. Această etapă are ca scop obținerea unei suprafețe curate prin îndepărtarea tuturor oxizilor, urmelor de vopsele, ruginii și a altor reziduuri contaminante, pentru ca zincul topit să formeze o legătură metalurgică solidă și completă cu articolul ce urmează a fi zincat. Pregătirea temeinică a suprafeței este esențială, deoarece zincul nu va reacționa cu oțelul dacă suprafața nu este curată.

Pregătirea suprafețelor în vederea zincării la cald constă în trei etape:

Degresare. Mai întâi, oțelul este scufundat într-o baie de degresare, cum ar fi o soluție caustică alcalină, pentru a îndepărta contaminanții organici (murdăria, uleiul, grăsimile) de pe suprafața oțelului. Prezența acestor impurități împiedică efectuarea corectă a operațiilor ulterioare. Astfel în zonele grase de pe suprafața piesei eliminarea oxizilor de fier prin operația de decapare este mult îngreunată, iar soluția de fondant va forma un film discontinuu, ceea ce va duce în final la o zincare necorespunzătoare, cu zone neacoperite. De aceea importanța acestei prime operații din fluxul de pregătire a suprafeței este determinantă. După degresare, oțelul este clătit cu apă, în scopul îndepărtării urmelor de alcalii antrenate pe suprafața pieselor.

Decaparea. Oțelul este imersat într-o soluție diluată fie de acid clorhidric, fie de acid sulfuric, care îndepărtează oxizii și tunderulde pe suprafața pieselor feroase. Soluțiile de decapare se epuizează în acid în timpul funcționării astfel că este necesară o corecție a acestora la concentrația normală de lucru. Reactivitatea soluțiilor prin adaos de acid se face limitat însă în funcție de concentrația în fier și de cantitatea de nămol acumulată în baie, după care soluțiile sunt deversate în stația de neutralizare și se prepară o nouă soluție de lucru. Odată ce toți oxizii au fost îndepărtați de pe suprafața oțelului, aceasta este din nou clătită cu apă și trimisă la etapa finală a pregătirii suprafeței.

Tratarea cu soluție de flux. În cele din urmă, oțelul este imersat în soluția de flux. Scopul acestei etape este de a curăța oțelul de orice produs de oxidare dezvoltat de la decaparea oțelului și de a crea un strat protector pentru a preveni orice oxidare înainte de a intra în baia de zincare.

Soluțiile de flux au rolul:

- să preîntâmpine oxidarea suprafeței piesei decapate și să îi confere o protecție până în momentul imersării în baia de zinc topit;
- să îndepărteze de pe suprafața pieselor urmele de umezeală, resturile de oxizi și impurități de fier, incluziuni de zgură etc;

- să dizolve eventuali oxizi ce pot lua naștere pe suprafața fierului sub acțiunea oxigenului și umezelii din aer, în momentul contactului fierului cu zincul topit;

- să contribuie la umectarea mai ușoară a suprafeței de fier cu zincul topit, prin micșorarea tensiunii superficiale și dizolvarea oxizilor de zinc de la suprafața topiturii.

După degresare, decapare și imersare în soluții de flux, suprafața oțelului este un metal aproape alb, curat și complet lipsit de oxizi sau alți contaminanți care ar putea inhiba reacția fierului și a zincului topit în baia de galvanizare.

În urma proceselor de pregătire a suprafețelor în vederea zincării, cea mai semnificativă cantitate de deșeuri este formată din ape reziduale: ape alcaline, provenit de la degresare, ape de spălare și ape reziduale acide provenite din etapa de decapare. În cele mai multe unități de galvanizare aceste ape sunt inițial amestecate între ele pentru o neutralizare reciprocă apoi sunt trimise în stația de tratare. Tratarea acestora se face în general prin neutralizare cu var, proces în urma căruia rezultă o cantitate semnificativă de nămol cu conținut majoritar de ioni de fier ce este trimis spre depozitare în spații special amenajate.

Galvanizarea propriu zisă. La imersiunea în baia de zincare suprafața oțelului este udată de zincul topit și reacționează pentru a forma o serie de straturi de aliaj de zinc-fier. Pentru a permite formarea legăturii metalurgice, oțelul rămâne în baie până când temperatura sa ajunge la cea a zincului topit, în intervalul 445°C la 465°C. Viteza de reacție între oțel și zinc este în mod normal parabolică și astfel viteza inițială de reacție este foarte rapidă fiind pusă în evidență printr-o stare de agitație considerabilă în baia de zinc. Grosimea principală a acoperirii se formează în această perioadă. Ulterior, reacția încetinește și grosimea acoperirii nu crește semnificativ, chiar dacă articolul este menținut în baie pentru o perioadă mai lungă de timp. Apoi, acesta este retras cu o viteză controlată și este acoperit cu un strat exterior de zinc care se solidifică pentru a forma acoperirea exterioară relativ pură de zinc. Perioada de imersie în baia de galvanizare variază de la câteva minute pentru articolele relativ ușoare, până la o jumătate de oră sau mai mult pentru elementele structurale majore, care au o inerție termică ridicată sau unde este necesar ca zincul să pătrundă în spațiile interne. Acoperirea zincată rezultată este dură și durabilă, cuprinzând straturi relativ pure de zinc și aliaj de zinc-fier, lipite metalurgic de oțelul subiacent, acoperind complet articolul exterior și intern, oferind o rezistență foarte bună la abraziune. Faptul că galvanizarea prin zincare termică asigură o protecție atât internă, cât și externă constituie un avantaj major față de protecția anticorozivă prin sistemele normale de vopsire. La suprafața băilor cu conținut de zinc topit, în urma procesului de galvanizare propriu zisă se formează cenușa de zinc. O parte din zincul topit din baie se solidifică înglobând în compoziția sa diferiți ioni metalici proveniți de la piesele ce au fost zincate. Periodic această cenușă de zinc este eliminată, reprezentând o cantitate semnificativă de deșeuri cu conținut de zinc.

Tratamentul după procesul de zincare poate include stingerea în apă sau răcire cu aer. Condițiile din instalația de galvanizare, cum ar fi temperatura, umiditatea și calitatea aerului, nu afectează calitatea acoperirii zincate. În schimb, acestea sunt extrem de importante pentru pictura de bună calitate. Nu este necesară nicio tratare ulterioară a articolelor zincate și se poate aplica o vopsea sau un strat de pulbere pentru o estetică îmbunătățită sau pentru o protecție suplimentară acolo unde mediul este extrem de agresiv.

Un avantaj important al procesului de zincare este acela că inspecția vizuală arată dacă oțelul este complet protejat și oferă un ghid excelent pentru calitatea acoperirii. În cazul în care în urma controlului tehnic se constată că piesele nu au o acoperire uniformă, acestea sunt degalvanizate și recirculate în procesul de zincare termică. În urma acestei etape pot rezulta cantități semnificative de zgură de zinc, considerată de asemenea deșeu.

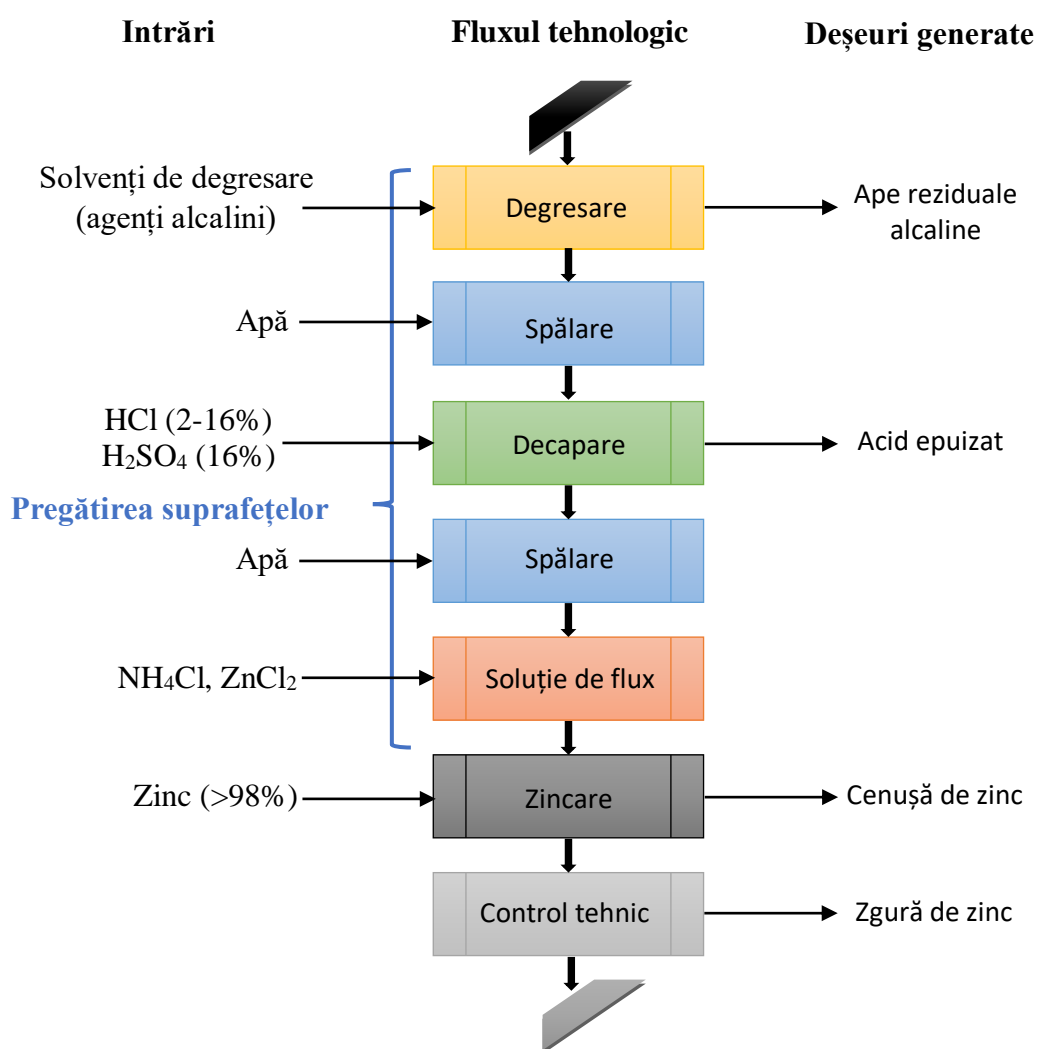


Figura II.1. Etapele procesului de zincare termică și punctele de generare a deșeurilor

II.3. Posibilități de valorificare/regenerare a acidului epuizat provenit din procesul de zincare termică

Cu toate că prezintă o multitudine de avantaje și este utilizată în multe industrii, zincarea termică este considerată o "industrie murdară" datorită cantității și varietății de deșeuri generate. Pentru a minimiza cantitatea de deșeuri rezultate în procesul de zincare termică s-au efectuat numeroase studii.

Soluțiile acide epuizate sau deșeurile acide sunt principalele surse de deșeuri în procesul de zincare termică. Natura corozivă și prezența acidului rezidual, precum și conținutul ridicat de ioni metalici sunt alte motive pentru care apele reziduale acide sunt considerate deșeuri periculoase. Tratarea deșeurilor periculoase implică pe lângă costuri, anumite reglementări și regulare trebuie respectate cu strictețe [139].

Regenerarea soluțiilor acide uzate rezultate din etapa de decapare este un proces care implică reducerea volumului de deșeuri de acid clorhidric care urmează să fie generate. Există multe metode de regenerare disponibile în industria de zincare termică datorită interesului manifestat de proprietarii industriei de a dezvolta un proces mai bun de recuperare a acidului rezidual [140,141].

O metodă de regenerare a acidului epuizat este pirohidroliza. Acidul clorhidric este evaporat și granulele de oxizi de fier se formează într-un pat fluidizat la 800°C. După răcirea cu gaz, HCl este condensat până la 200 g/dm³. Acidul este recirculat în baia de decapare, în timp ce Fe₂O₃ este îndepărtat continuu sub formă de granule și poate fi utilizat în siderurgie. Regenerarea acidului clorhidric folosind metoda pirohidrolizei este de obicei considerată costisitoare de companiile care operează la scară foarte mare, datorită costului ridicat al energiei implicat în instalarea și funcționarea pirohidrolizatoarelor. Această metodă nu este ecologică datorită sărurilor corozive de clorură și fluor care există în praful emis de acest proces. Metoda pirometalurgică este neprietenoasă pentru mediu, consumatoare de energie și nu permite procesarea soluțiilor care conțin mai mult de 0,5 g/dm³ de zinc (II). În acest caz, zincul poate perturba procesul, deoarece se evaporă și se lipește de pereții instalației [142,143].

În multe instalații de zincare termică, deșeurile din etapa de decapare sunt neutralizate cu suspensie de var (10-15%) sau soluții de NaOH / KOH. Precipitatele formate cu conținut de hidroxizi de fier și zinc, după sedimentare și filtrare sunt depozitate în spații special amenajate. Principalul dezavantaj al acestui proces este costul depozitării nămolului. Mai mult, nu este posibilă recuperarea selectivă a substanțelor chimice din amestecul de hidroxizi de Fe și Zn și săruri neutre. Pericol suplimentar rezultă dintr-un conținut foarte ridicat de clorură, care interzice utilizarea în continuare a deșeurilor [144,145].

Metoda de regenerare prin extracție cu solvenți este o metodă populară de regenerare. Această metodă de regenerare este preferată deoarece produce subproduse mai puțin periculoase în procesul de tratare a soluțiilor acide uzate. Prin utilizarea metodei de extracție cu solvenți, FeCl₂ și ZnCl₂ pot fi separați de acidul clorhidric. Acest proces poate fi mai puțin costisitor în comparație cu eliminarea normală a soluțiilor acide uzate [146-148].

Au fost propuse unele tehnici de recuperare a HCl prin tehnici cu membrane, printre care dializa de difuzie și distilarea prin membrană. Ambele procese permit recuperarea acidului datorită transportului contraionic peste o membrană și retenția sărurilor metalice. Diferența activității chimice a acidului între cele două părți ale unei membrane reprezintă forța motrice pentru dializa prin

difuzie. Distilarea prin membrană este determinată de o diferență parțială de presiune indusă de temperatură și de compoziția straturilor adiacente membranei. Deși dializa prin difuzie este una dintre cele mai ieftine tehnici de membrană, face posibilă separarea numai a Fe^{2+} de Zn^{2+} . HCl recuperat prin această metodă este contaminat cu Zn^{2+} care este transportat împreună cu acidul. Distilarea prin membrană consumă mai multă energie decât dializa prin difuzie, cu toate acestea recuperarea HCl aduce beneficii economice, cum ar fi scăderea consumului de soluții alcaline utilizate pentru neutralizarea apelor uzate și separarea metalelor toxice. Din păcate, nu este posibilă recuperarea selectivă a ionilor metalici din concentrat cu această metodă. În ciuda dezavantajelor menționate, este considerată o tehnică potențială de utilizare în industrie [149-151].

Electrodializa soluțiilor acide uzate rezultate de la decapare este o modalitate eficientă de recuperare a acidului și de purificare a apelor uzate. Această metodă permite nu numai separarea acidului, ci și concentrarea acestuia, suficient de mult pentru a recircula acidul în baia de decapare. Apa lipsită de aciditate poate fi utilizată ca apă de clătire în procesul de zincare termică. Cu toate acestea, problema formării produselor secundare nedorite (ca de exemplu: clor gazos) ar trebui rezolvată [152].

O altă metodă de regenerare a soluțiilor acide și recuperare a ionilor metalici constă în utilizarea schimbătorilor de ioni anionici. În acest caz acidul rămâne reținut în rășini, în timp ce metalele părăsesc patul cu curentul apos. În cele din urmă, acidul este recuperat din rășini în etapa de spălare în contracurent [153].

Recuperarea metalelor din soluțiile reziduale acide s-a realizat și prin procese de depunere electrochimică. Prin această metodă, ionii metalici sunt reduși și depuși la catodul celulei electrolitice. Ulterior, materialul este îndepărtat de pe catod pentru a fi rafinat, reciclat sau eliminat. Cantitățile de apă uzată și nămolul generate sunt relativ scăzute în comparație cu alte tehnici. Pe de altă parte, necesită un consum ridicat de energie [154].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

CAPITOLUL III. MOTIVAȚIA, SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEMEI DE CERCETARE

III.1. Motivația temei de cercetare

Al șaptelea program de acțiune pentru mediu al Uniunii Europene cuprinde o viziune pe termen lung ce promovează conceptul „a trăi bine, în limitele planetei noastre” și urmărește o Europă a anului 2050 în care „prosperitatea societății provine dintr-o economie inovatoare, circulară, în care nimic nu este irosit și resursele naturale sunt gestionate durabil” [155].

În contextul *Directivei privind deșeurile 2008/98/EC*, care încurajează reutilizarea inovatoare a acestora și a *Directivei-cadru pentru apă 2000/60/EC*, care se referă la reducerea progresivă a emisiilor de substanțe periculoase în apă, cercetarile cu privire la gestionarea nămolului rezultat în urma tratării apelor reziduale provenite din procesul de zincare termică în sensul valorificării elementelor utile din compoziția acestuia, reprezintă o abordare promițătoare și de actualitate.

În capitolul II s-a precizat că zincarea termică este procesul cel mai utilizat pentru protecția oțelului împotriva coroziunii. Dezavantajul major al acestui proces constă în faptul că generează deșeuri, variate prin cantitate și compoziție, motiv pentru care procesul a dobândit apelativul de „industrie murdară” [156-159]. În procesul de zincare termică, apele reziduale generate din etapele de spălare, degresare și decapare sunt supuse procesului de neutralizare, rezultatul fiind un nămol cu conținut bogat în ioni ferici. Cu toate că acest nămol reprezintă o sursă secundară valoroasă de ioni de fier, recuperarea acestora în vederea reutilizării nu a fost intens studiată. Majoritatea studiilor referitoare la recuperarea metalelor grele din nămoluri industriale au vizat nămolul rezultat în stațiile de tratare sau epurare orășanești [160-164], respectiv nămolurile galvanice, în special pentru recuperarea cromului [165-168].

Considerate deșeuri periculoase datorită conținutului în metale grele, depozitarea în halde a nămolurilor industriale nu este agreată întrucât poate induce poluarea pânzei freatice și a solului, urmare a proceselor de levigare [159,169]. Prevenirea poluării de acest tip coroborată cu dezideratul recuperării elementelor utile din nămoluri a încurajat cercetările pe direcția dezvoltării proceselor de extracție a metalelor grele și valorificare a acestora [170].

În literatura de specialitate sunt menționate trei procedee principale de recuperare a ionilor metalici din deșeuri solide/nămoluri: procedeul pirometalurgic, hidrometalurgic, respectiv solidificarea/imobilizarea în matrici hidraulice [171-174].

Deși prin procesele pirometalurgice are loc minimizarea volumului de nămol și reducerea toxicității rezidului solid rezultat, dezavantajele legate de consumul ridicat de energie și puritatea scăzută a produselor finale limitează aplicarea lor [156-157,171].

Metodele de solidificare/imobilizare folosesc materiale precum cimentul pentru imobilizarea metalelor grele în matrici solide. Totuși, unele studii au relevat posibilitatea levigării în timp a metalelor grele din matricea solidă, însoțită de creșterea potențialului toxic al acestor deșeuri [169].

Procesele hidrometalurgice de recuperare a metalelor grele din nămoluri prezintă avantajul unui consum energetic redus comparativ cu procesele pirometalurgice. În plus, acestea permit atingerea unor randamente de extracție și recuperare ridicate a elementelor valoroase [173-175]. În acest context, extracția chimică este o abordare convenabilă datorită ușurinței de operare, a timpului scurt necesar extracției, potențialului redus de emisii periculoase precum și posibilității obținerii unor produse cu puritate ridicată [162, 164, 167].

În principiu, recuperarea ulterioară a ionilor metalici din soluțiile rezultate în procesul extracției se poate realiza prin precipitare chimică, extracție cu solvenți, adsorbție, schimb ionic și separare prin membrane [176 - 178].

Soluția rezultată din procesul de extracție a ionilor fieri din nămolul de la zincare termică are o concentrație ridicată în ioni de fier și poate fi valorificată ca precursor de Fe^{3+} în sinteza prin co-precipitare a hidroxizilor dubli stratificați, compuși cu un potențial aplicativ extrem de larg. Trebuie punctat faptul că marea majoritate a studiilor de literatură raportează obținerea hidroxizilor dubli stratificați pornind de la reactivi chimici puri [164, 179, 180]. Un număr foarte mic de lucrări științifice face referire la valorificarea ionilor metalici din deșeuri industriale ca precursori pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați [181-183].

III.2. Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Teza de doctorat are ca scop principal cercetări avansate pe direcția dezvoltării unor procese de recuperare a elementelor valoroase din deșeuri industriale și de valorificare ulterioară a acestora sub formă de compuși cu larg potențial aplicativ.

Obiectivul principal al tezei de doctorat vizează cercetări pe direcția recuperării ionilor fieri din nămoluri/ape reziduale generate în procesul de zincare termică și a valorificării acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDH$, cu aplicabilitate în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

Pentru atingerea obiectivului principal, au fost abordate următoarele direcții de cercetare:

A. Obținerea prin extracție din nămolul de la zincare termică a soluției cu conținut de ioni Fe^{3+} , utilizabilă ca precursor de fier în sinteza hidroxizilor dubli stratificați.

B. Sinteza și caracterizarea hidroxizilor dubli stratificați tip $Mg_xFe-LDH$, cu mențiunea că precursorul de Fe^{3+} utilizat în sinteze a provenit din două surse diferite: soluția rezultată în procesul de extracție din nămol și respectiv apele acide reziduale generate în etapa de decapare a procesului de zincare termică.

C. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

Obiectivele specifice impuse în vederea atingerii obiectivului general au fost:

- Identificarea condițiilor optime de extracție a ionilor de fier din nămolul rezultat în procesul de zincare termică utilizând ca agenți de extracție acizi anorganici;
- Sinteza hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe folosind ca precursor de Fe^{3+} soluția rezultată în procesul de extracție;
- Sinteza hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe , sintetizați numai din reactivi de puritate analitică, cu rol de probe martor;
- Sinteza hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe folosind ca precursor de Fe^{3+} apele acide generate în procesul de zincare termică;
- Caracterizarea chimică, structurală și morfologică a compușilor sintetizați;
- Alegerea poluanților țintă pentru studiul aplicării hidroxizilor dubli stratificați sintetizați în procese de tratare avansată a efluenților reziduali;
- Stabilirea parametrilor operaționali (concentrația inițială a poluantului metalic, pH-ul) și de control (concentrația reziduală a poluantului) ai procesului de adsorbție;
- Stabilirea parametrilor de control ai procesului fotocatalitic (absorbanța corespunzătoare procesului de degradare/decolorare, concentrația reziduală a poluantului) pentru o concentrație inițială, pH și doză de catalizator date;
- Evaluarea performanțelor proceselor de adsorbție și fotocataliză heterogenă prin aplicarea hidroxizilor dubli stratificați sintetizați și caracterizați și corelarea acestora cu caracteristicile produșilor;

CAPITOLUL IV. EXTRACȚIA IONILOR Fe^{3+} DIN NĂMOLUL REZULTAT ÎN PROCESUL DE ZINCARE TERMICĂ

IV.1. Obiective

- Identificarea condițiilor optime de extracție a ionilor de fier din nămolul rezultat în procesul de zincare termică utilizând ca agenți de extracție acizi anorganici;
- Analiza soluției rezultată prin aplicarea condițiilor optime de extracție, în vederea valorificării ulterioare a ionilor de fier.

IV.2. Modul de lucru

IV.2.1. Caracterizarea chimică, structurală și morfologică a nămolului

Nămolul utilizat ca sursă secundară de ioni de fier, a provenit de la o instalație de zincare termică locală. În vederea extracției ionilor de fier, nămolul a fost uscat la temperatura de 105 °C, mojarat și sitat. Frația granulometrică cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între 90 și 160 μm a fost păstrată în flacoane închise și utilizată în studiile de extracție.

Pentru determinarea compoziției chimice proba de nămol a fost mineralizată cu apă regală ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) timp o oră și filtrată; reziduul solid rezultat a fost spălat cu apă deionizată și filtrat. Concentrația ionilor de Fe^{3+} a fost determinată prin titrare complexometrică cu soluție EDTA 0,05 M, la $\text{pH} = 2$ și folosind ca indicator de titrare acid sulfosalicilic. Concentrația ionilor metalici extrași din nămol odată cu ionii de fier a fost determinată prin spectrofotometrie de absorbție atomică, utilizând un spectrofotometru Varian SpectraAA 280 FS.

Caracterizarea structurală și morfologică a nămolului s-a realizat prin difracție de raze X, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), analiză termică și microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX). Spectrele de difracție au fost înregistrate la temperatura camerei cu un difractometru Rigaku Ultima IV, utilizând radiația $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Spectrul FTIR (utilizând metoda pastilării cu KBr) a fost înregistrat pe un spectrofotometru Shimadzu Prestige-21 FTIR în intervalul 4000-400 cm^{-1} . Curbele TG-DSC, în condiții non-izoterme, au fost înregistrate cu un instrument Netzsch STA 449 C în atmosferă de aer static în intervalul de temperaturi 25 °C ÷ 1000 °C, cu o rată de încălzire de 10 °C/min. Imaginea SEM a fost înregistrată utilizând un microscop Quanta FEG 250, echipat cu un cuantificator EDAX/ZAF.

IV.2.2. Studii de extracție a ionilor de fier din nămol

Extracția ionilor de fier din nămolul rezultat în procesul de zincare termică s-a realizat pe cale hidrometalurgică utilizând ca agenți de extracție trei acizi anorganici (HCl, HNO₃ și H₂SO₄). Contactul dintre nămol și agentul de extracție s-a realizat prin agitare magnetică la temperatura mediului.

Parametrii principali de influență ai procesului de extracție au fost natura și concentrația agentului de extracție, excesul agentului de extracție și durata procesului.

Studiile de extracție au fost realizate pe probe de nămol folosind raportul stoichiometric în condiții de variație a concentrației acizilor anorganici (10%, 15% și 20%) și la diferiți timpi de agitare (15, 30, 45, 60, 75 și 90 minute). Influența excesului agentului de extracție a fost de asemenea investigată [184].

Determinarea gradului de extracție a ionilor metalici s-a realizat cu relația

$$IV.1: \eta = \frac{c_e}{c_i} 100$$

IV.1

în care: c_e reprezintă concentrația ionilor metalici în soluția de extracție (g/L);

c_i reprezintă concentrația inițială a ionilor metalici din nămol (mg Meⁿ⁺/g nămol).

Separarea fracției solide nesolubilizată s-a realizat prin centrifugare (6000 rotații/min, timp de 5 minute) utilizând o centrifugă tip Janetzki T 23. În soluția rezultată după centrifugare a fost determinată concentrația ionilor de fier și a ionilor metalici extrași din nămol o dată cu ionii de fier.

Pentru evitarea erorilor cauzate de eventuala neomogenitatea probelor de nămol, rezultatele experimentale obținute în studiile de extracție sunt prezentate ca medie a trei seturi de experimente.

IV.3. Interpretarea rezultatelor privind caracterizarea nămolului

IV.3.1. Compoziția chimică

Datele experimentale privind compoziția chimică a nămolului luat în studiu sunt prezentate în tabelul IV.1. Conținutul ridicat de ioni de fier (34,4%) justifică utilizarea nămolului în vederea recuperării acestora și prin urmare studiile de extracție pe această direcție. Întrucât nămolul provenit din procesul de zincare termică rezultă în urma neutralizării apelor reziduale cu lapte de var, nu este surprinzător conținutul ridicat în ioni de Ca²⁺ (8,95%). Alți ioni metalici identificați în concentrații reduse au fost: Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ și Mn²⁺.

Tabelul IV.1. Compoziția chimică a nămolului

Nr. Crt.	Ionul metallic	Concentrația, %
1.	Fe ³⁺	34,4
2.	Ca ²⁺	8,95
3.	Zn ²⁺	1,62
4.	Mn ²⁺	0,37
5.	Pb ²⁺	1,19 · 10 ⁻²
6.	Cu ²⁺	2,70 · 10 ⁻²

IV.3.2. Caracterizarea structurală și morfologică

Spectrul de difracție de raze X al nămolului luat în studiu (Figura IV.1) indică un material majoritar amorf. Totuși, fierul din nămol a fost pus în evidență și prin linii de difracție de mică intensitate, care corespund fazei cristaline FeO(OH) - Lepidocrocit (card DB: 10111088). Oxihidroxidul feric reprezintă componenta principală a nămolului așa cum reiese de altfel și din rezultatele obținute din analiza chimică. O a doua fază cristalină pusă în evidență printr-o linie de difracție de intensitate mare aparține carbonatului de calciu CaCO₃ (card DB: 9009667). Prezența carbonatului de calciu se justifică prin faptul că agentul de neutralizare utilizat pentru tratarea soluțiilor reziduale generate în procesul de zincare a fost laptele de var și este în concordanță cu datele privind compoziția chimică a nămolului. Nu au fost identificate alte faze cristaline caracteristice metalelor grele prezente în nămol, posibil și datorită conținutului redus al acestora.

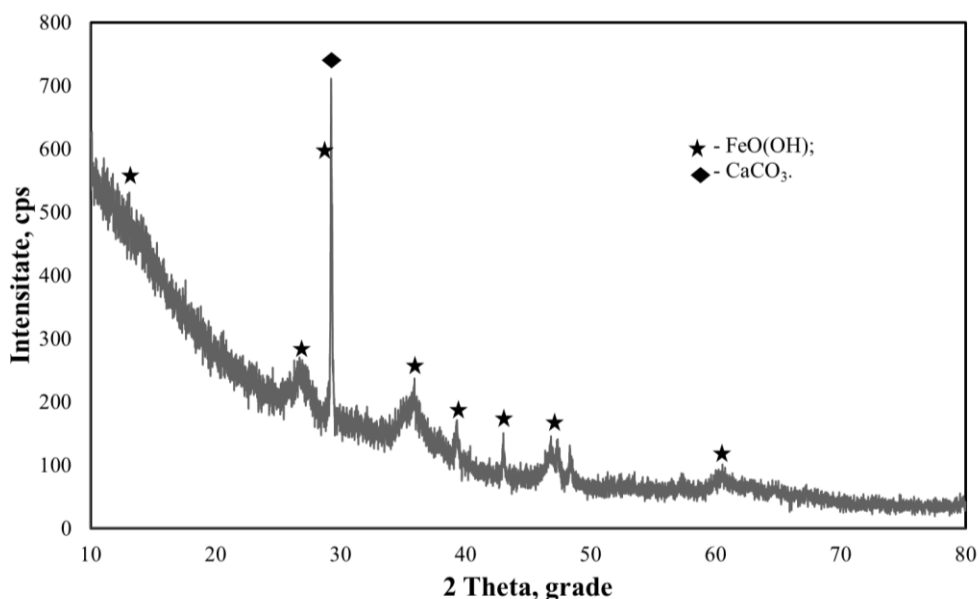


Figura IV.1. Difractograma de raze X a nămolului rezultat din procesul de zincare termică

În spectrul FTIR al nămolului (Figura IV.2) au fost identificate următoarele benzi de absorbție:

- banda foarte puternică și largă în jurul valorii de 3406 cm⁻¹ atribuită vibrației de întindere a moleculelor H₂O [185];
- banda între 1400-1600 cm⁻¹ și banda îngustă de la 872 cm⁻¹ atribuite vibrațiilor anionului CO₃²⁻ [186];
- banda la 1028 cm⁻¹ caracteristică grupurilor hidroxilice [187];
- banda la 464 cm⁻¹ atribuită vibrației ν_{Fe-O} [186].

Benzele caracteristice anionului carbonat, grupurilor hidroxilice cât și vibrației ν_{Fe-O} sunt în deplină concordanță cu datele obținute prin analiza de difracție de raze X.

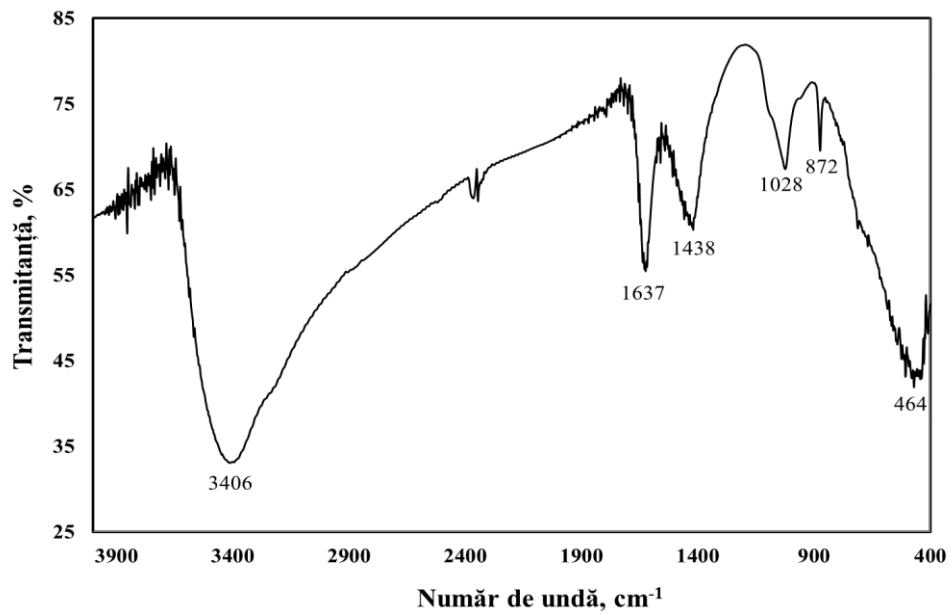


Figura IV.2. Spectrul FTIR al nămolului rezultat din procesul de zincare termică

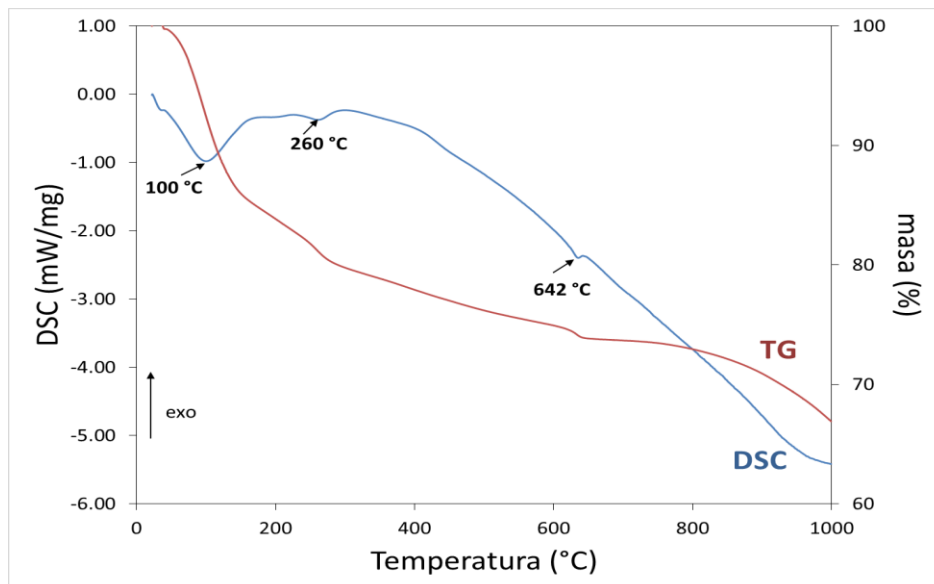


Figura IV.3. Curbele TG și DSC ale nămolului rezultat din procesul de zincare termică

Curba DSC înregistrată pentru proba de nămol (Figura IV.3) prezintă trei picuri endoterme care corespund la trei trepte de pierdere în masă. Prima treaptă, cu o pierdere de masă de 15,33%, a prezentat un maxim la temperatura de 100 °C și a fost atribuită pierderii de umiditate a materialului. A doua etapă, cu o pierdere de masă de 5,93% și o viteză maximă la 260 °C, a corespuns dehidroxilării oxihidroxidului de fier cu formarea oxizilor de fier. A treia etapă cu o viteză maximă la 642 °C și o pierdere de masă de 3,41% a corespuns decarbonatării materialului cu formare de oxid de calciu.

Structura morfologică a nămolului a fost examinată prin microscopie electronică de scanare (Figura IV.4). În imagine pot fi observate particule de nămol sub formă de aglomerate de diferite dimensiuni, formate prin coligarea particulelor sferice mici sau prin legarea acestora la suprafața aglomeratelor existente.

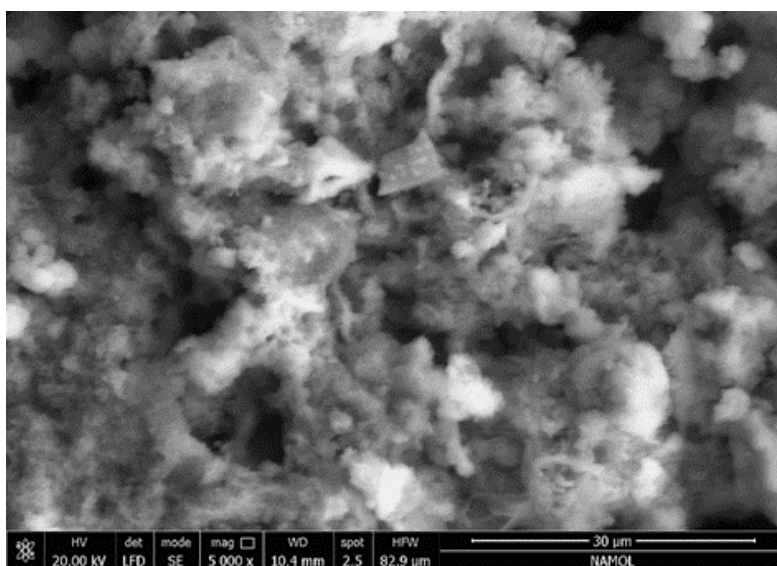


Figura IV.4. Imaginea SEM a nămolului rezultat din procesul de zincare termică

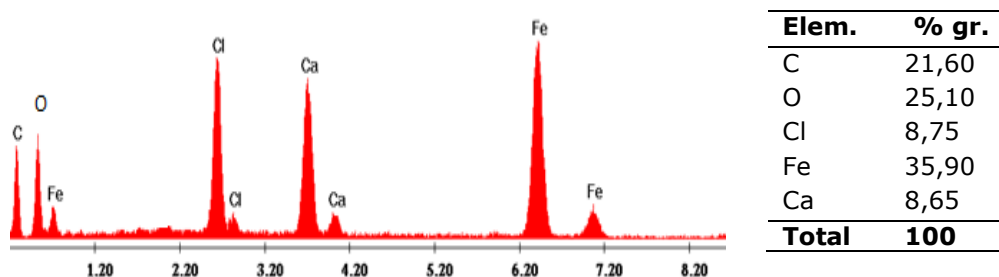


Figura IV.5. Spectrul EDX al nămolului rezultat din procesul de zincare termică

Spectrul EDX al nămolului rezultat din procesul de zincare termică, prezentat în figura IV.5, confirmă faptul că acesta conține cu preponderență ionii de fier și calciu, valorile obținute fiind foarte apropiate de cele rezultate din analiza chimică. Ionii clorură provin probabil din apele reziduale acide rezultate din etapa de decapare.

IV.4. Interpretarea rezultatelor obținute în studiile de extracție

Într-o primă etapă, studiile de extracție au fost realizate la raport stoechiometric între cantitatea de acid luată în lucru și conținutul de Fe^{3+} din nămol. Datele experimentale și de calcul privind variația în timp a concentrației ionilor ferici în soluția acidă, respectiv a gradului de extracție a ionilor de fier funcție de natura și concentrația acizilor anorganici utilizați în procesul de extracție sunt prezentate în tabelele IV.2-IV.4.

O primă constatare este că, independent de natura acidului utilizat (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), gradul de extracție a ionilor de fier a crescut cu creșterea concentrației soluției acide. Timpul de extracție a influențat de asemenea eficiența procesului, observându-se o creștere a gradului de extracție de la 15 la 60 min. Această creștere a fost mai semnificativă în cazul extracției cu soluții de H_2SO_4 . După un timp de 60 min., creșterea randamentului de extracție nu a fost semnificativă.

Tabelul IV.2. Variația în timp a concentrației ionilor ferici, respectiv a gradului de extracție a acestora, folosind ca agent de extracție soluția de H_2SO_4

Timpul de extracție, min	Soluție H_2SO_4 10 %		Soluție H_2SO_4 15%		Soluție H_2SO_4 20%	
	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %
15	64,6	76,9	72,2	86,0	74,6	88,9
30	66,5	79,2	73,2	87,2	77,2	91,9
45	69,1	82,3	74,4	88,6	78,4	93,3
60	71,9	85,7	75,3	89,7	78,7	93,7
75	72,3	86,1	75,7	90,2	78,8	93,8
90	73,2	87,2	77,5	92,3	80,8	96,2

Tabelul IV.3. Variația în timp a concentrației ionilor ferici, respectiv a gradului de extracție a acestora, folosind ca agent de extracție soluția de HCl

Timpul de extracție, min	Soluție HCl 10 %		Soluție HCl 15%		Soluție HCl 20%	
	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %
15	64,8	77,2	66,7	79,4	66,8	79,5
30	65,7	78,2	67,4	80,3	69,2	82,4
45	67,3	80,1	69,0	82,1	70,8	84,3
60	67,7	80,6	70,7	84,2	71,9	85,6
75	69,0	82,1	71,6	85,2	72,1	85,8
90	69,2	82,4	72,3	86,1	73,2	87,2

Tabelul IV.4. Variația în timp a concentrației ionilor ferici, respectiv a gradului de extracție a acestora, folosind ca agent de extracție soluția de HNO_3

Timpul de extracție, min	Soluție HNO_3 10 %		Soluție HNO_3 15%		Soluție HNO_3 20%	
	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %
15	55,4	66,0	60,1	71,6	63,6	75,7
30	56,7	67,5	60,7	72,3	64,2	76,4
45	58,2	69,3	64,1	76,3	66,5	79,2
60	59,0	70,2	64,5	76,8	66,7	79,4
75	59,9	71,3	64,8	77,2	67,3	80,1
90	60,1	71,5	64,9	77,3	67,4	80,2

Dependențele între randamentul de extracție a ionilor de fier, concentrația acidului de extracție și durata procesului sunt prezentate în diagramele spațiale IV.6-IV.8.

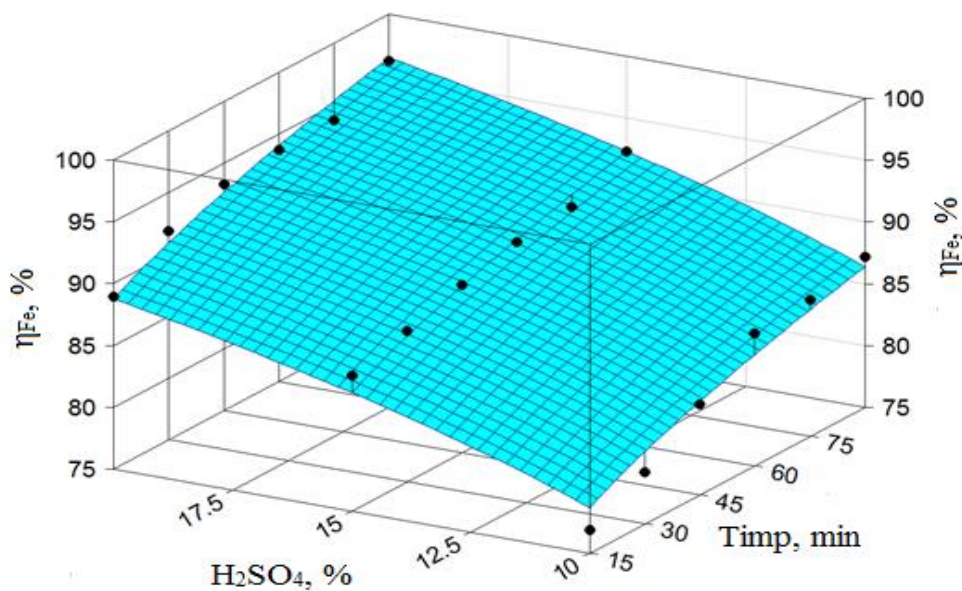


Figura IV.6. Dependența gradului de extracție de concentrația soluției de H_2SO_4 și de durata procesului

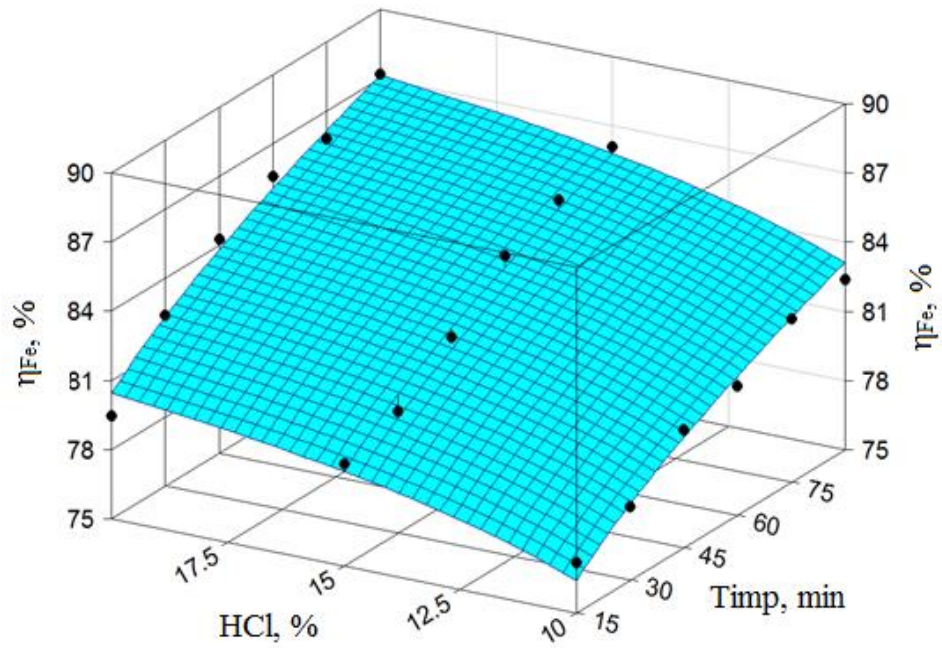


Figura IV.7. Dependența gradului de extracție de concentrația soluției de HCl și de durata procesului

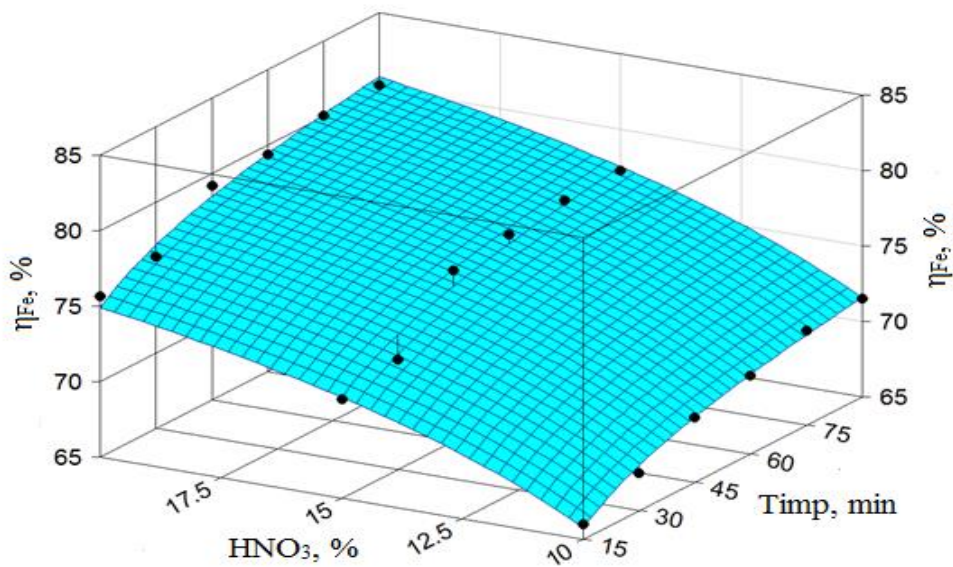


Figura IV.8. Dependența gradului de extracție de concentrația soluției de HNO₃ și de durata procesului

Valorile randamentului de extracție a ionilor de fier obținute la utilizarea soluțiilor acide de concentrație 20% și la o durată a procesului de extracție de 60 min sunt prezentate în fig. IV.9. Cea mai ridicată valoare a gradului de extracție a fost atinsă în prezența acidului sulfuric (peste 90 %), justificând utilizarea acestuia ca agent de extracție în experimentele ulterioare.

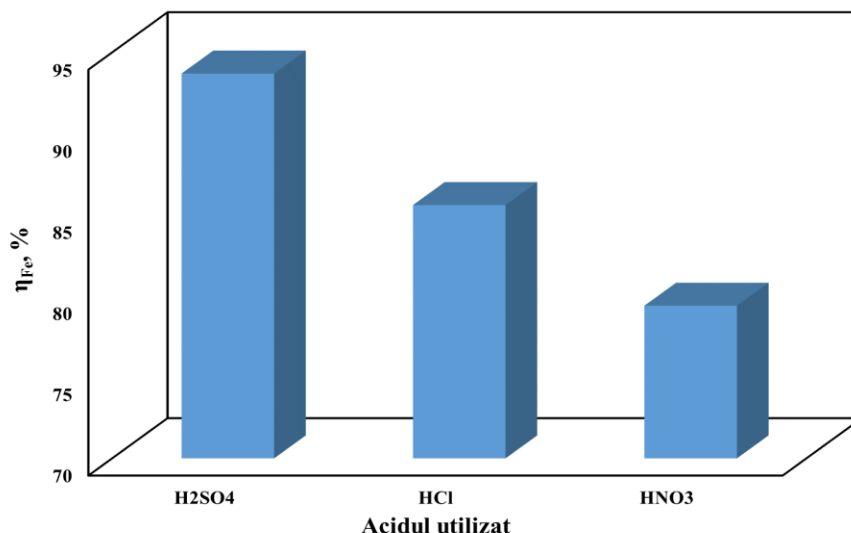


Figura IV.9. Dependența gradului de extracție a ionilor de Fe^{3+} funcție de natura agentului de extracție. Condiții: concentrația soluției acide 20%; timp de extracție 60 min.

Se cunoaște că în orice proces, excesul unuia din reactanți influențează favorabil randamentul procesului. În acest sens, a fost studiată și influența unui exces de 10, respectiv 20% în raport cu necesarul stoichiometric pentru soluția de H_2SO_4 20%. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul IV.6, respectiv diagrama IV.10.

Tabelul IV.6. Variația în timp a concentrației ionilor de fier, respectiv a gradului de extracție funcție de excesul soluției de H_2SO_4 20%

Timpul de extracție, min	Exces soluție H_2SO_4 , 0%		Exces soluție H_2SO_4 , 10%		Exces soluție H_2SO_4 , 20 %	
	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %	Fe^{3+} , g/L	η_{Fe} , %
15	74,6	88,9	76,2	90,7	77,5	92,3
30	77,2	91,9	77,2	91,9	79,9	95,1
45	78,4	93,3	80,1	95,4	80,8	96,2
60	78,7	93,7	81,2	96,7	83,6	99,5
75	78,8	93,8	81,2	96,7	83,7	99,6
90	80,8	96,2	81,2	96,7	83,7	99,6

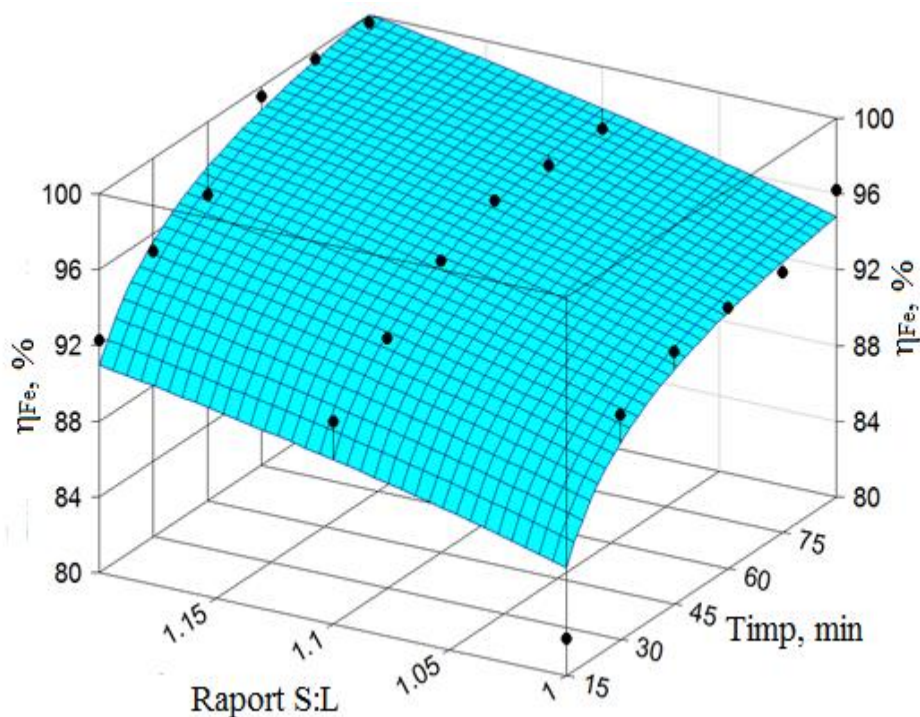


Figura IV.10. Dependența gradului de extracție de excesul soluției de H_2SO_4 și de durata procesului

Se observă că excesul de soluție acidă determină o creștere liniară a eficienței procesului de extracție. Utilizarea unui exces de 20% soluție H_2SO_4 în raport cu necesarul stoichiometric determină obținerea unei eficiențe de extracție a ionilor de fier mai mare de 99%. Acest rezultat nu justifică operarea procesului la valori mai mari ale excesului de agent de extracție.

IV.5. Compoziția soluției rezultată la extracție

Compoziția soluțiilor rezultate din procesul de extracție prezintă importanță deosebită din perspectiva valorificării ulterioare a ionilor de fier în sinteza unor compuși de tipul hidroxizilor dubli stratificați, cu aplicabilitate în procese avansate de tratare a efluenților reziduali. În acest sens, este de interes ca ionii melalelor grele însoțitoare să se regasească în concentrații cât mai mici.

În tabelul IV.7 se prezintă compoziția soluțiilor rezultate la extracția ionilor de fier în condițiile utilizării soluției de H_2SO_4 20% cu un exces de 20% în raport cu necesarul stoichiometric.

Tabelul IV.7. Compoziția soluției de extracție. Condiții: soluție de H₂SO₄ 20%;exces de 20% in raport cu necesarul stoechiometric

Timpul de agitare, min	Concentrația ionului metalic, g/L					
	Fe(III)	Ca(II)	Zn(II)	Pb(II)	Mn(II)	Cu(II)
15	77,7	0,4	2,31	0,018	0,595	0,066
30	80,3	0,323	2,62	0,018	0,594	0,067
45	81,5	0,319	2,72	0,017	0,638	0,068
60	81,9	0,289	2,54	0,016	0,591	0,064
75	81,9	0,286	2,47	0,015	0,639	0,067
90	84,0	0,284	2,38	0,018	0,581	0,066

Deși concentrația Ca²⁺ în nămol a fost relativ mare (8,95%), în soluția de extracție acesta este prezent în concentrație relativ redusă, datorită solubilității mici a CaSO₄. Concentrația Pb²⁺ în soluția de extracție este de asemenea foarte mică, aspect datorat atât concentrației reduse a Pb din nămol cât și solubilității mici a PbSO₄ [188]. Ionii de Zn²⁺ și Mn²⁺ prezenți în nămol în concentrații de 1,62 respectiv 0,37%, s-au regăsit în soluțiile de extracție relativ în același raport față de conținutul de fier. Similar, concentrația redusă a ionilor Cu²⁺ în soluție este în concordanță cu concentrația acestuia în nămol, de ordinul 10⁻² %.

Nivelul de concentrație a ionilor metalici extrași odată cu ionul feric se păstrează relativ constant pe parcursul extracției, cu excepția ionului Ca²⁺. Așa cum se observă, concentrația acestuia scade odată cu avansarea procesului, urmare a scăderii solubilității CaSO₄.

Având în vedere toate aspectele prezentate, au fost identificate următoarele condiții optime pentru extracția ionilor de fier: agent de extracție - soluția H₂SO₄ 20% cu un exces de 20% în raport cu necesarul stoechiometric; durata extracției - 60 minute.

Datorită concentrației ridicate în ioni de Fe³⁺ (83,7 g/L) această soluție poate fi utilizată ca precursor de Fe³⁺ în procesul de sinteza al hidroxizilor dubli stratificați [184].

IV.6. Concluzii parțiale

✓ Cercetarile ce fac obiectul acestui capitol au avut ca scop: **a.** identificarea condițiilor optime de extracție a ionilor de fier din nămolul rezultat în procesul de zincare termică utilizând ca agenți de extracție acizi anorganici; **b.** analiza soluției rezultată prin aplicarea condițiilor optime de extracție, în contextul valorificării ulterioare a ionilor de fier;

✓ Ca agenți de extracție au fost aleși trei acizi anorganici (HCl, HNO₃ și H₂SO₄). A fost studiată influența principalilor parametri de proces (natura și concentrația agentului de extracție, excesul de agent de extracție și durata procesului) asupra gradului de extracție a ionilor de fier din nămol;

✓ Nămolul provenit din procesul de zincare termică a fost caracterizat din punct de vedere chimic, structural și morfologic. Analiza chimică a pus în evidență un conținut ridicat în ioni Fe³⁺ (34,4%) și respectiv în ioni Ca²⁺ (8,95%). Alți ioni metalici identificați în concentrații reduse au fost: Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ și Mn²⁺;

✓ Deși spectrul de difracție de raze X al nămolului a indicat o structură preponderent amorfă, au fost puse în evidență două faze cristaline: oxihidroxidul de fier $\text{FeO}(\text{OH})$ și CaCO_3 . Prezența carbonatului de calciu se justifică prin faptul că agentul de neutralizare utilizat pentru tratarea soluțiilor reziduale generate în procesul de zincare a fost laptele de var. Spectrul FTIR a confirmat prezența oxihidroxidului de fier ca și componentă majoritară a nămolului.

✓ Analiza termică a nămolului a pus în evidență procese endoterme însoțite de pierderi de masă ce au corespuns pierderii de umiditate, dehidroxilării oxihidroxidului de fier și respectiv decarbonatării carbonatului de calciu, aspecte care au confirmat datele rezultate din analiza prin difracție de raze X și prin spectroscopie în IR;

✓ Structura morfologică a nămolului a pus în evidență aglomerate de diferite dimensiuni din particule de nămol. Spectrul EDX a confirmat faptul că acesta conține cu preponderență ionii de fier și calciu, valorile obținute fiind foarte apropiate de cele rezultate din analiza chimică;

✓ Studiul cu privire la procesul de extracție a Fe^{3+} a arătat că, independent de natura acidului utilizat (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), eficiența extracției a crescut cu creșterea concentrației soluției acide de la 10 la 20%. De asemenea, gradul de extracție a crescut cu creșterea timpului de extracție de la 15 la 60 min, după care nu s-au mai înregistrat creșteri semnificative. Cel mai ridicat grad de extracție s-a obținut cu soluția de H_2SO_4 20%, justificând utilizarea acestuia ca agent de extracție în experimentele următoare. Studiul influenței excesului de soluție acidă a indicat că un exces de 20% în raport cu necesarul stoichiometric asigură obținerea unui grad de extracție a ionilor Fe^{3+} de peste 99%. Ca atare, au fost identificate drept condiții optime care asigură atingerea unui grad de extracție maxim utilizarea soluției de H_2SO_4 20% ca agent de extracție, un exces de 20% soluție acidă în raport cu necesarul stoichiometric și o durată a procesului de 60 min;

✓ Compoziția soluțiilor rezultate la extracție prezintă importanță deosebită din perspectiva valorificării ulterioare a ionilor de fier. În acest context, este de interes ca ionii metalelor grele însoțitoare să se regasească în concentrații cât mai mici. Astfel, soluția rezultată în condițiile optime de extracție a avut un conținut de 82 g/L Fe^{3+} , 2,54 g/L Zn^{2+} , restul metalelor grele fiind sub 0,6 g/L. Datorită concentrației ridicate în ioni de Fe^{3+} , se recomandă ca această soluție să fie utilizată ca soluție precursoră de ioni de Fe^{3+} în procesul de obținere a hidroxizilor dubli stratificați.

CAPITOLUL V. VALORIFICAREA IONILOR Fe^{3+} DIN SOLUȚIA DE EXTRACȚIE ÎN SINTEZA HIDROXIZILOR DUBLI STRATIFICAȚI DE TIP $Mg_xFe-LDH$

V.1. Obiective

Cercetările ce fac obiectul acestui capitol au vizat:

- Sinteza hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe folosind ca precursor de Fe^{3+} soluția rezultată în procesul de extracție din nămolul de la zincare termică (Mg_xFe_n);
- Sinteza hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe martor, folosind ca precursori de Mg^{2+} și Fe^{3+} reactivi de puritate analitică (Mg_xFe_r);
- Caracterizarea chimică, structurală și morfologică a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați în cele două variante.

V.2. Modul de lucru

V.2.1. Materiale și reactivi necesari pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDH$

- Soluția de extracție din nămolul de la zincare termică, cu un conținut de 83,7 g/L Fe^{3+} , care constituie precursorul de Fe^{3+} folosit în sinteză;
- Reactivi chimici: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - precursor de Mg^{2+} ; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ - precursorul de Fe^{3+} (reactivi p.a. Merck);
- Alți reactivi folosiți în sinteze au fost Na_2CO_3 și $NaOH$ (reactivi p.a. Merck).

V.2.2. Tehnici de caracterizare chimică, structurală și morfologică a hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe

Pentru caracterizarea chimică, probele sintetizate au fost solubilizate în soluție de HNO_3 20%. Concentrația ionilor de fier și magneziu a fost determinată prin metoda titrării complexonometrice cu soluție EDTA 0,05 M. Titrarea ionilor Fe^{3+} s-a realizat la $pH = 2$, folosind ca indicator de titrare acid sulfosalicilic, iar titrarea ionilor Mg^{2+} s-a realizat la $pH = 10$, folosind ca indicator de titrare ericrom negru T. Concentrația altor metale însoțitoare (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} etc.) a fost determinată prin spectrometrie de absorbție atomică, folosind un spectrofotometru de absorbție atomică tip Varian SpectraAA 280 FS.

Cristalinitatea probelor a fost determinată prin difracție de raze X (XRD) folosind un difractometru de radiații X, Rigaku Ultima IV, utilizând radiație $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Spectrele FT-IR au fost trasate folosind un spectrometru Shimadzu Prestige-21 în intervalul $4000-400\text{ cm}^{-1}$, probele fiind pregătite prin metoda pastilării cu KBr.

Caracterizarea morfologică a materialelor s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu tehnica EDAX utilizând un microscop electronic Quanta FEG 250.

Maparea probelor de hidroxizi dubli stratificați Mg_2Fe s-a realizat utilizând un microscop electronic model Inspect S PANalytical.

Suprafața specifică și volumul porilor au fost determinate prin analiza BET utilizând un instrument Micromeritics ASAP 2020.

V.3. Sinteza hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe ($\text{Mg}_x\text{Fe-LDHs}$)

Pentru sinteza $\text{Mg}_x\text{Fe-LDHs}$ a fost utilizată metoda co-precipitarii la suprasaturație joasă [189]. Au fost sintetizați șase compuși, trei pentru care s-au folosit numai reactivi chimici ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) și care au constituit compușii martor (Mg_xFe_r), iar ceilalți trei, corespondenții, pentru care sursa de Mg^{2+} a fost reactivul $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ iar sursa de Fe^{3+} a fost soluția de extracție extrasă din nămol (Mg_xFe_n). Raportul $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ prestabilit în vederea sintezei a fost 2:1, 3:1 respectiv 4:1.

În vederea sintezei, o anumită cantitate de precursor de fier prezent în soluția de extracție, respectiv de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a fost amestecată cu cantitatea stoichiometric necesară de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pentru a obține raportul molar Mg:Fe prestabilit. Volumul total al soluției de precursori (Mg^{2+} , Fe^{3+}) a fost de 200 cm^3 . Această soluție a fost adăugată prin picurare și sub agitare magnetică intensă la o soluție de Na_2CO_3 1M. Întrucât pH-ul de precipitare are un rol esențial în sintezele de acest tip, valoarea pH-ului a fost menținută în intervalul 11 - 12 prin adaosul unei soluții de NaOH 2M. Precipitatele obținute au fost păstrate în etuvă timp de 12 ore la $60-80\text{ }^\circ\text{C}$, apoi au fost filtrate și spălate cu apă distilată până la pH neutru. Această etapă a fost urmată de uscare la $80\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 24 de ore. Probele uscate au fost mojarate și sitate, fracțiunea luată în lucru fiind $< 90\text{ }\mu\text{m}$. O parte din probele sintetizate au fost calcinate la 450 și respectiv $900\text{ }^\circ\text{C}$ utilizând un cuptor Nabertherm și o viteză de încălzire de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

V.4. Caracterizarea structurală și morfologică a hidroxizilor dubli stratificați [190]

V.4.1. Analiza prin difracție de raze X

În figura V.2 sunt prezentate spectrele de difracție de raze X ale hidroxizilor dubli stratificați sintetizați din reactivi chimici puri (Mg_xFe_r), cât și cei în sinteza cărora a fost folosit ca precursor de fier soluția de extracție din nămol (Mg_xFe_n). În diagrame sunt inserate și spectrele de difracție de raze X ale compușilor calcinați la 450 , respectiv $900\text{ }^\circ\text{C}$.

În spectrele de difracție de raze X ale probelor sintetizate a fost identificată ca fază unică cristalină hidroxidul dublu stratificat ce corespunde piroauritului: $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (card DB: 9009439).

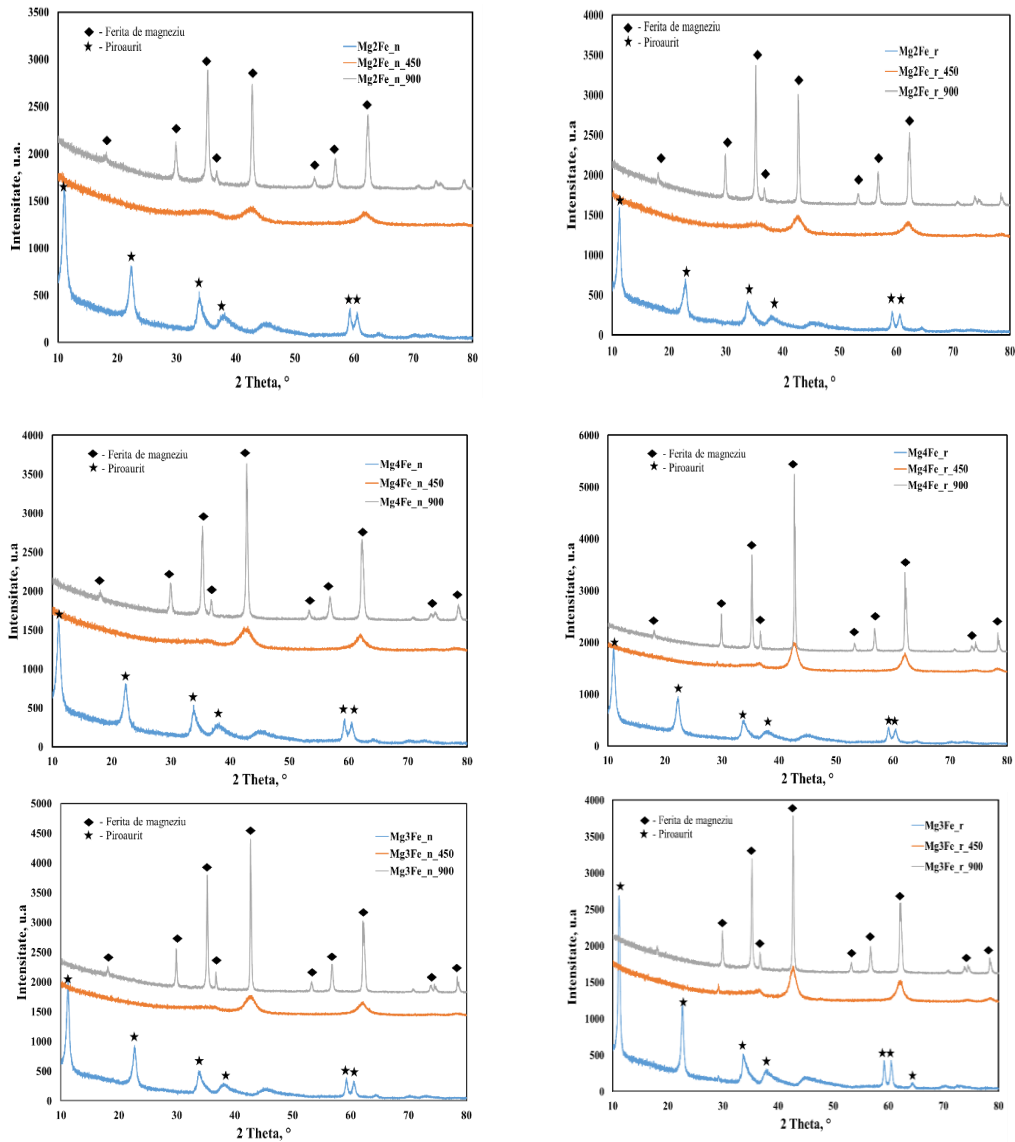


Figura V.2. Spectrele de difracție de raze X ale hidroxizilor dubli stratificați $Mg_xFe-LDH$, sintetizați și calcinați la 400, respectiv 900 °C

Toate spectrele de difracție de raze X ale compuşilor sintetizați prezintă maxime de difracție bine evidențiate, cu intensități ușor mai mari în cazul compuşilor sintetizați din reactivi chimic puri. Picurile bazale corespunzătoare planurilor (003) și (006), ce sunt caracteristice pentru hidroxizii dubli stratificați, sunt prezente la valori mici ale unghiului 2θ . Reflexia planurilor non-bazale (012), (015), (018), (110) și (113) apare la valori mai mari ale unghiului 2θ cuprinse între

59 și 61° și sunt, deasemenea, specifice hidroxizilor dubli stratificați. Valorile calculate ale unghiurilor 2θ corespunzătoare planurilor bazale și non-bazale ale probelor sintetizate și distanțele bazale sunt prezentate în tabelul V.1.

Valorile distanțelor bazale $d_{(0\ 0\ 3)}$ corespunzătoare compușilor Mg_xFe_r și Mg_xFe_n cu același raport Mg:Fe sunt foarte apropiate și corespund unor compuși cu anionul carbonat intercalat în spațiul interstrat. De asemenea, valorile distanțelor $d_{(1\ 1\ 0)}$ sunt tipice pentru hidroxizii dubli stratificați de tip Mg-Fe, aspect prezentat de altfel și în literatura de specialitate [191,192].

Tabelul V.1. Valorile calculate ale unghiurilor 2θ , corespunzătoare planelor bazale și non-bazale ale probelor sintetizate și distanțele bazale corespunzătoare

	Mg_2Fe_r	Mg_2Fe_n	Mg_3Fe_r	Mg_3Fe_n	Mg_4Fe_r	Mg_4Fe_n
$d_{(0\ 0\ 3)}$ (Å)	7,90	7,81	7,82	7,83	8,02	7,98
$d_{(1\ 1\ 0)}$ (Å)	1,56	1,57	1,56	1,56	1,57	1,56
plan (h k l)	2θ (°)					
(0 0 3)	11,04	11,30	11,17	11,21	11,00	11,05
(0 0 6)	23,04	22,92	22,64	22,71	22,24	22,33
(0 1 2)	38,42	38,52	37,68	38,30	37,58	37,64
(0 1 5)	45,10	45,08	44,78	44,89	44,40	44,52
(0 1 8)	59,28	59,30	59,20	59,25	59,10	59,20
(1 1 0)	60,61	60,66	60,50	60,57	60,35	60,48
(1 1 3)	72,77	72,84	72,51	72,96	72,66	72,58

Au fost calculați parametrii de rețea și dimensiunea medie a cristalitelor pentru toți hidroxizii dubli stratificați sintetizați, valorile obținute fiind prezentate în tabelul V.2.

Tabelul V.2. Parametrii de rețea ai hidroxizilor dubli stratificați sintetizați

Proba	a (Å)	c (Å)	c' (Å)	D_{110} (Å)	D_{003} (Å)
Mg_2Fe_n	3,114	23,50	7,826	166,7	97,58
Mg_2Fe_r	3,115	24,00	8,005	183,1	98,76
Mg_3Fe_n	3,116	23,65	7,885	214,6	141,1
Mg_3Fe_r	3,120	23,75	7,917	323,5	211,5
Mg_4Fe_n	3,119	23,99	7,997	163,6	109,8
Mg_4Fe_r	3,124	24,12	8,039	193,4	125,4

După cum se observă din tabelul V.2, pentru toate rapoartele Mg:Fe studiate, parametrii de rețea ai hidroxizilor dubli stratificați sintetizați pe bază de precursor de fier obținut din nămol prezintă valori apropiate de cele corespunzătoare compușilor obținuți din reactivi chimici. În ceea ce privește dimensiunea cristalitelor, hidroxizii dubli stratificați de tip Mg_xFe_n prezintă dimensiuni ale cristalitelor mai mici decât cei obținuți din reactivi chimici. Acest aspect poate fi explicat prin prisma faptului că impuritățile prezente în precursorul de fier provenit din extracție ar putea împiedica creșterea cristalelor. O altă observație este aceea că diferența între parametrii de rețea ai hidroxizilor dubli stratificați obținuți din reactivi, respectiv folosind ca precursor de fier soluția de extracție din nămol este cu atât mai mare cu cât raportul Mg:Fe este mai mare.

Prin calcinarea la 450 °C a celor șase hidroxizi dubli stratificați sintetizați se obțin oxizi micști de Fe și Mg în stare amorfă, așa cum se observă din spectrele de

difracție de raze X prezentate în figura V.2. Totuși, o ușoară creștere a cristalinității poate fi sesizată cu creșterea raportului Mg:Fe cât și pentru compușii care au fost sintetizați numai din reactivi chimici. Caracterul amorf al compușilor obținuți prin calcinare la 450 °C sugerează că aceștia vor dezvolta o capacitate de adsorbție mai ridicată comparativ cu a compușilor sintetizați, necalcinați. În același context, este de așteptat ca hidroxizii dubli stratificați tip Mg_xFe_n să prezinte o capacitate de adsorbție mai ridicată comparativ cu compușii Mg_xFe_r .

Prin calcinarea hidroxizilor dubli stratificați sintetizați la 900 °C s-a obținut ferita de magneziu ($MgFe_2O_4$ cu card COD9003591) (Figura V.2). Parametrul de rețea (a) pentru $MgFe_2O_4$ cu structura cubică s-a calculat cu relația:

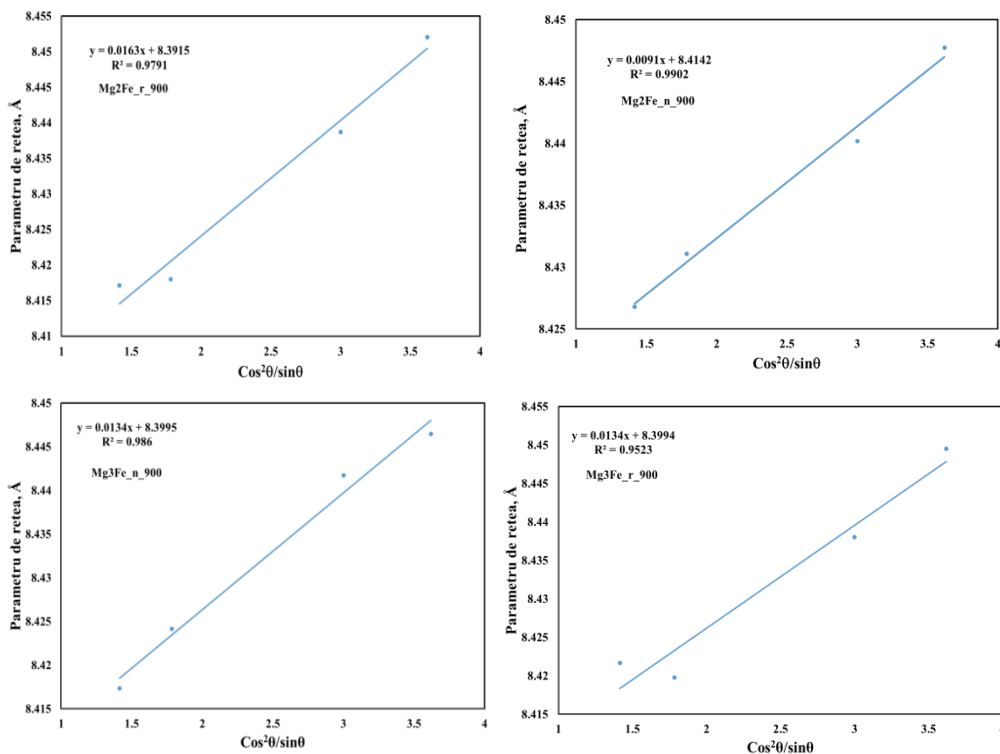
$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad V.1$$

în care: λ = lungimea de undă a radiației folosite;

θ = unghiul de difracție corespunzător fiecărui maxim;

hkl = indicii Miller ai maximumului de difracție.

Reprezentarea grafică a parametrului de rețea (a) funcție de $\cos^2\theta/\sin\theta$ (Figura V.3) a permis calcularea din ordonata la origine a parametrilor de rețea pentru feritele de magneziu obținute (tabelul V.3.)



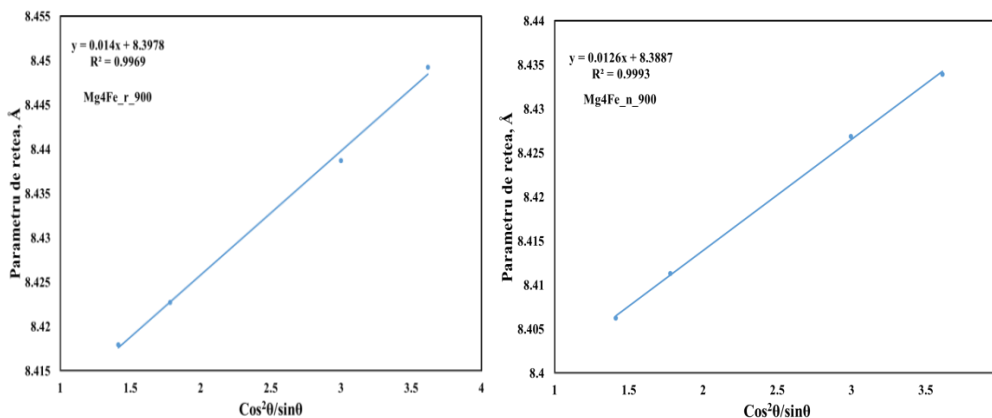


Figura.V.3. Dependența parametrului de rețea (a) de $\cos^2\theta/\sin\theta$

Dimensiunile medii ale cristalitelor au fost calculate folosind formula lui Scherrer [193]:

$$B = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{V.2}$$

în care:

k este un parametru cuprins între 0,89 și 1,39; de regulă $k=1$;

L = dimensiunea cristalitelor;

λ = lungimea de undă a radiației folosite;

B = lățimea la semi-înălțime a maximelor de difracție;

θ = unghiul de difracție corespunzător fiecărui maxim.

Ordonata la origine (a) din relația V.3 s-a determinat din reprezentările grafice liniare B $\cos\theta$ funcție de $\sin\theta$, permițând calcularea dimensiunii cristalitelor:

$$L = \frac{k\lambda}{a} \quad \text{V.3}$$

Parametrii de rețea și dimensiunea medie a cristalitelor corespunzătoare feritelor de magneziu sunt redată în tabelul V.3.

Tabelul V.3. Parametrii de rețea și dimensiunea medie a cristalitelor corespunzătoare feritelor de magneziu obținute prin calcinarea la 900 °C a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați

Proba	a, Å	L, nm
Mg ₂ Fe_n_900	8,414	193
Mg ₂ Fe_r_900	8.392	514
Mg ₃ Fe_n_900	8.399	220
Mg ₃ Fe_r_900	8.399	585
Mg ₄ Fe_n_900	8.389	308
Mg ₄ Fe_r_900	8.398	770

Se observă că dimensiunea medie a cristalitelor este mai mică în cazul probelor sintetizate din nămol decât a celor obținute din reactivi. De asemenea aceasta crește cu creșterea raportului Mg:Fe.

V.4.2. Analiza prin spectrometrie FTIR

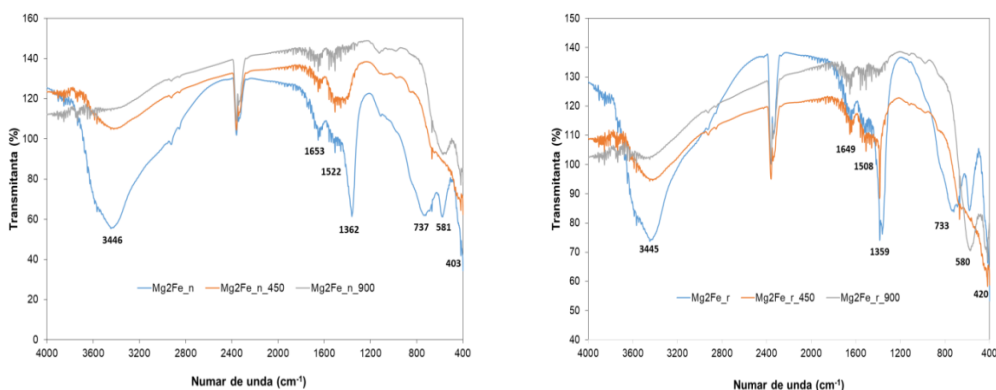
Spectrometria FTIR permite identificarea anionilor prezenți în spațiul interstrat, precum și obținerea unor informații privind tipurile de legături formate. Astfel, în domeniul $1000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ se obțin benzile de vibrație ale anionilor și ale legăturilor cation-oxigen, iar în zona $1800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ se găsesc principalele benzi ale anionilor.

Anionul carbonat prezintă trei benzi de absorbție, care apar în domeniile $1350 - 1380 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3), $850 - 880 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2) și $670 - 690 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4) [194].

Principalele benzi de absorbție observate pentru hidroxizii dubli stratificați sunt:

- 3550 și 3100 cm^{-1} : benzile de vibrație ale apei de fizisorbție, vibrațiile grupărilor structurale OH^- , vibrațiile legăturilor OH-OH și M-OH din hidroxicarbonați;
- 1655 cm^{-1} : vibrația de deformare a apei ($\delta_{(\text{HOH})}$);
- 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 cationii Mg^{2+} și Fe^{3+} .

Spectrele FTIR ale hidroxizilor dubli stratificați sintetizați și ale compușilor obținuți prin calcinare la 450°C și 900°C sunt prezentate în Figura V.4.



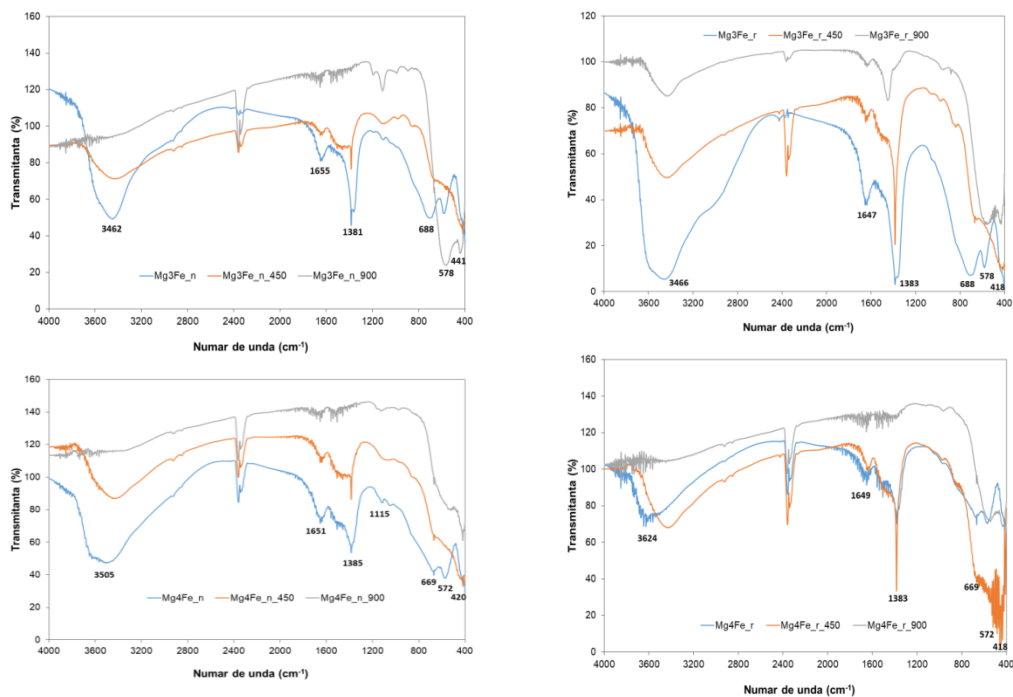


Figura V.4. Spectrele FTIR ale hidroxizilor dubli stratificați Mg_xFe -LDHs sintetizați și calcinați

Se poate observa că spectrele FTIR pentru materialele sintetizate sunt asemănătoare, putând fi identificate următoarele benzi de absorbție:

- o bandă largă la cca. 3500 cm^{-1} datorată vibrațiilor de întindere (ν_{O-H}) ale legăturilor din moleculele de apă prezente în spațiul interstrat [194];
- banda de absorbție observată la 1650 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor de deformare (δ_{H_2O}) ale moleculelor de apă [195];
- benzile prezente între 1380 și 1350 cm^{-1} sunt caracteristice vibrațiilor anionului carbonat [194];
- benzile de absorbție observate la capătul inferior al domeniului spectral (între 400 și 750 cm^{-1}) care sunt consecința vibrațiilor legăturilor metal – oxigen (ν_{M-O-M}) și vibrațiilor întregii rețele octaedrice a hidroxizilor dubli stratificați [195];
- în plus față de benzile menționate, compușii care au avut ca precursor de fier soluția de extracție prezintă o bandă de absorbție de intensitate mică la cca 1100 cm^{-1} , care poate fi atribuită vibrațiilor asimetrice ale legăturilor S-O aparținând sulfatului prezent în soluția de extracție [196].

În spectrele FTIR ale compușilor calcinați la 450°C se observă o scădere în intensitate a benzilor de absorbție datorate prezenței apei și carbonatului, explicată prin eliminarea apei de fizisorbție și parțial a grupărilor hidroxil din straturile de hidroxizi și ale carbonatului din spațiul interstrat. Se observă, de asemenea, o accentuare a benzilor de absorbție datorate legăturilor M-O.

Prin calcinarea materialelor la 900 °C s-au obținut oxizi micști cristalini, aspect confirmat de analiza prin difracție de raze X și ca atare spectrele FTIR prezintă doar benzile de absorbție ale vibrațiilor legăturilor metal-oxigen (M-O).

În figura V.5 sunt suprapuse spectrele FTIR ale materialelor sintetizate din reactivi chimici puri, respectiv cele care au folosit ca precursor de fier soluția de extracție, pentru același raport Mg:Fe.

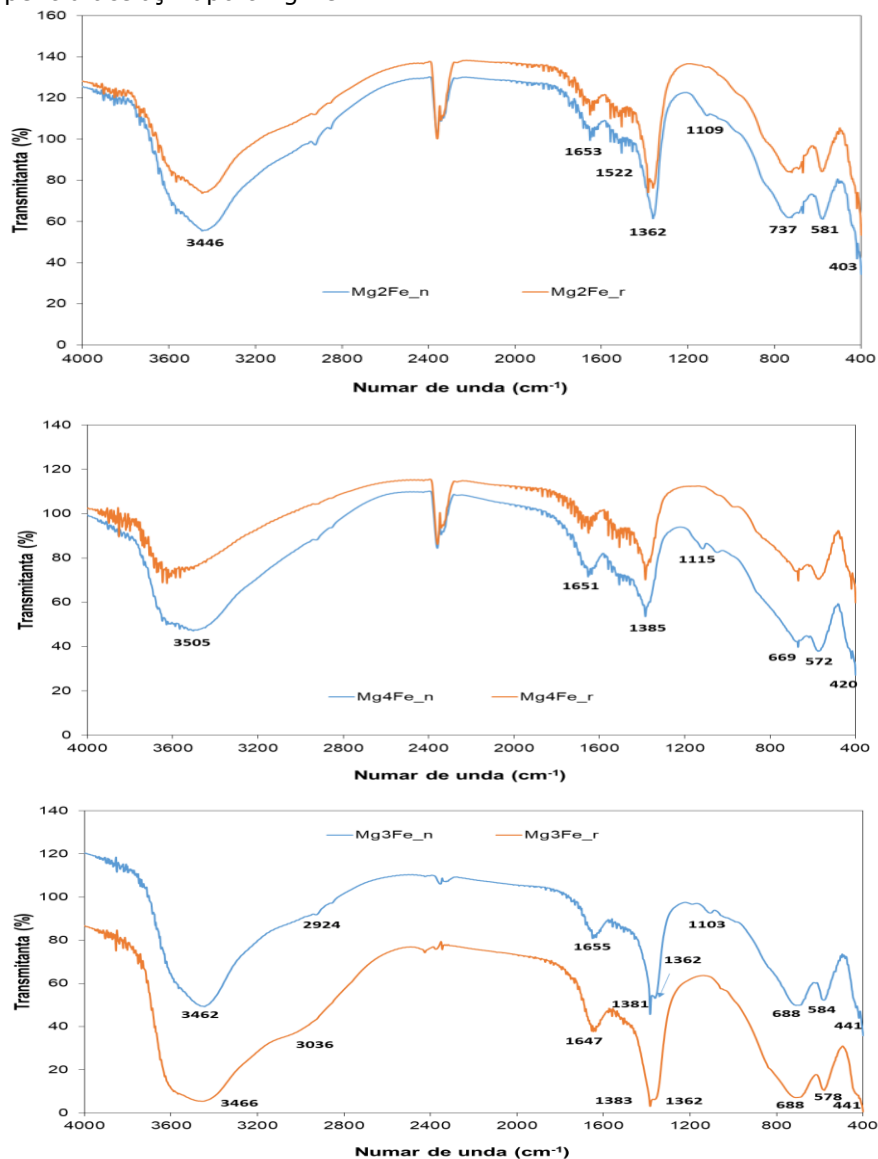


Figura V.5. Spectrele FTIR ale materialelor sintetizate din sursă secundară de fier comparativ cu cele sintetizate din reactivi chimici pentru aceeași valoare a raportului Mg:Fe

Se poate observa că pentru același raport Mg:Fe, spectrele FTIR sunt practic identice, ceea ce confirmă formarea aceluiași compuși. Umărul evidențiat la cca. 1100 cm^{-1} în spectrele compușilor sintetizați pe baza de precursor de fier rezultat din nămol corespunde anionului sulfat, provenit din soluția de acid sulfuric utilizată în procesul extracției și încorporat în structura hidroxizilor dubli stratificați, fără să modifice caracteristicile compușilor de tip piroaurit obținuți.

În seria celor trei rapoarte Mg:Fe se observă că, cu creșterea raportului dintre cationi, benzile de absorbție caracteristice vibrațiilor apei și anionului carbonat prezintă maxime situate la numere de undă mai mari. Astfel, maximul benzii caracteristice vibrațiilor de întindere ale legăturilor O-H din moleculele de apă aflate în spațiul interstrat apare la 3446 cm^{-1} la raportul Mg:Fe =2, la 3466 cm^{-1} pentru raportul Mg:Fe =3 și, respectiv, la 3505 cm^{-1} pentru raportul Mg:Fe= 4. Această deplasare spre numere de undă mai mari odată cu creșterea raportului dintre cationi este determinată de creșterea intensității vibrațiilor legăturilor O – H [197], relevând faptul că în spațiul interstrat există mai multe legături de acest tip, deci mai multe molecule de apă. Aceeași tendință de deplasare spre numere de undă mai mari odată cu creșterea raportului Mg:Fe se observă și la benzile de absorbție datorate vibrațiilor legăturilor din anionul carbonat (1366 cm^{-1} pentru raportul Mg:Fe = 2; 1382 cm^{-1} pentru raportul Mg:Fe=3 și respectiv 1385 cm^{-1} pentru raportul Mg:Fe = 4). Acest aspect indică faptul că, cu cât raportul dintre cationi este mai mare, în spațiul interstrat se găsesc mai multe grupări carbonat. Creșterea numărului anionilor carbonat și a moleculelor de apă din spațiul interstrat odată cu creșterea raportului dintre cationi Mg:Fe are ca efect și creșterea distanței interplanare c' , așa cum a rezultat de altfel, din analiza difractogramelor RX.

V.4.3. Analiza structurală prin adsorbție-desorbție de N_2

Analiza prin adsorbție-desorbție de N_2 a permis evaluarea suprafeței specifice și a volumului porilor pentru probele sintetizate și cele calcinate la $450\text{ }^\circ\text{C}$. Valorile sunt prezentate în Tabelul V.4.

Tabelul V.4. Valori ale suprafeței specifice și volumului porilor corespunzătoare Mg_xFe - LDHs sintetizați și calcinați la $450\text{ }^\circ\text{C}$

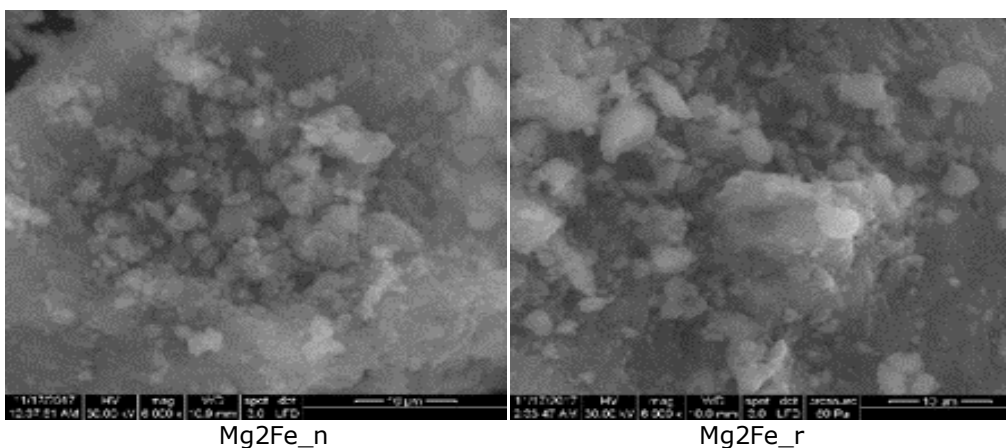
Compus	$S_{\text{BET}}\text{ (m}^2\text{/g)}$	$V_p\text{ (cm}^3\text{/g)}$
Mg ₂ Fe_n	64,2	0,64
Mg ₂ Fe_r	44,2	0,41
Mg ₃ Fe_n	73,4	0,56
Mg ₃ Fe_r	50,7	0,50
Mg ₄ Fe_n	98,9	0,53
Mg ₄ Fe_r	83,3	0,44
Mg ₂ Fe_n_450	130	0,75
Mg ₂ Fe_r_450	121	0,60
Mg ₃ Fe_n_450	144	0,78
Mg ₃ Fe_r_450	132	0,64
Mg ₄ Fe_n_450	189	0,82
Mg ₄ Fe_r_450	170	0,66

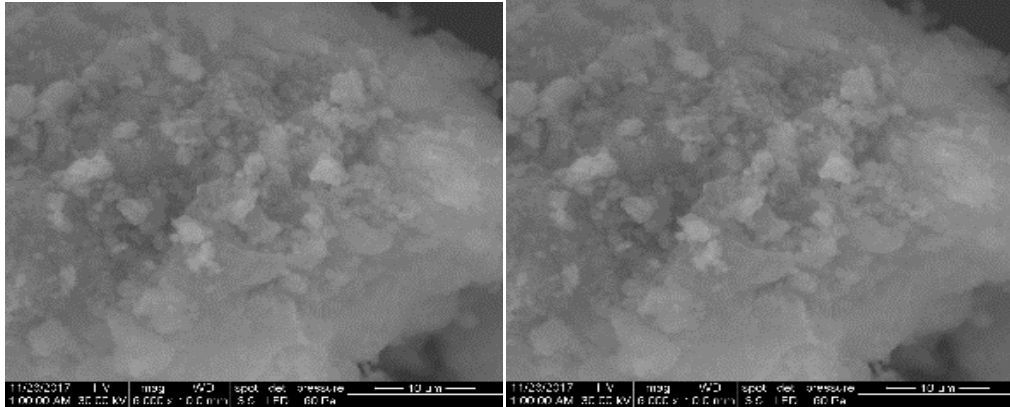
Pentru toți compușii sintetizați se observă că, odată cu creșterea raportului molar Mg:Fe, are loc creșterea suprafeței specifice. Valorile practic duble ale

suprafeții specifice obținute pe probele calcinate se justifică prin faptul că la calcinare se obțin oxizi micști cu structură amorfă și cu suprafață specifică mai mare. De asemenea compușii sintetizați pe baza de precursor de fier obținut din nămol prezintă o suprafață specifică puțin mai mare decât omologii lor obținuți din reactivi chimici. Aceste rezultate sunt în concordanță și cu datele oferite de analiza prin difracție de raze X, indicând încă o dată faptul că prezența impurităților din nămol în structura Mg_xFe_n , chiar în concentrații foarte mici (nedecelate prin analiza chimică, RX și EDX), determină o ușoară modificare de structură și o ușoară diminuare a cristalinității.

V.4.4. Caracterizarea morfologică

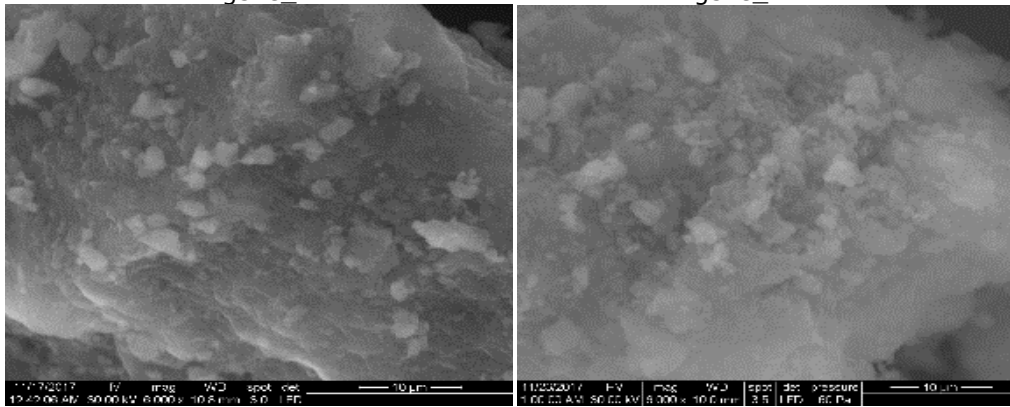
Structurile morfologice ale tuturor compușilor Mg_xFe -LDH sintetizați și calcați la 450 °C, respectiv 900 °C sunt prezentate în Figura V.6. Cu toate că imaginile SEM arată că hidroxizii dubli stratificați sintetizați se prezintă aparent sub forma unor particule pufoase, totuși structura stratificată poate fi observată. Imaginile sunt, de altfel, specifice pentru hidroxizii dubli stratificați sintetizați prin metoda co-precipitării la suprasaturație joasă [195]. În cazul probelor obținute prin calcinare la 450 °C, imaginile SEM prezintă structuri cu caracter amorf mai pronunțat, formate din particule de forme neregulate de dimensiuni mai mici. Pentru produșii obținuți prin calcinare la 900 °C, imaginile SEM evidențiază prezența unor agregate micrometrice de formă și dimensiune uniforme, specifice unor particule bine cristalizate, asemănătoare cu ale altor ferite sintetizate prin diferite metode și raportate în literatură [198,199]. Se poate observa o creștere a cristalinității probelor cu creșterea raportului Mg:Fe, creștere mai evidentă pentru compușii sintetizați din reactivi. Acest aspect este determinat de impuritățile prezente în hidroxizii dubli stratificați tip Mg_xFe_n , care pot induce anumite defecte de rețea. Observațiile subliniază de altfel rezultatele obținute din analiza prin difracție de raze X.





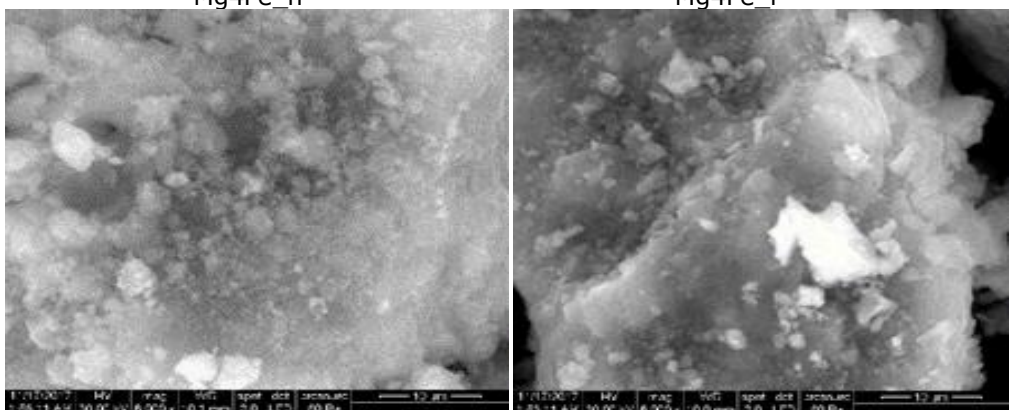
Mg3Fe_n

Mg3Fe_r



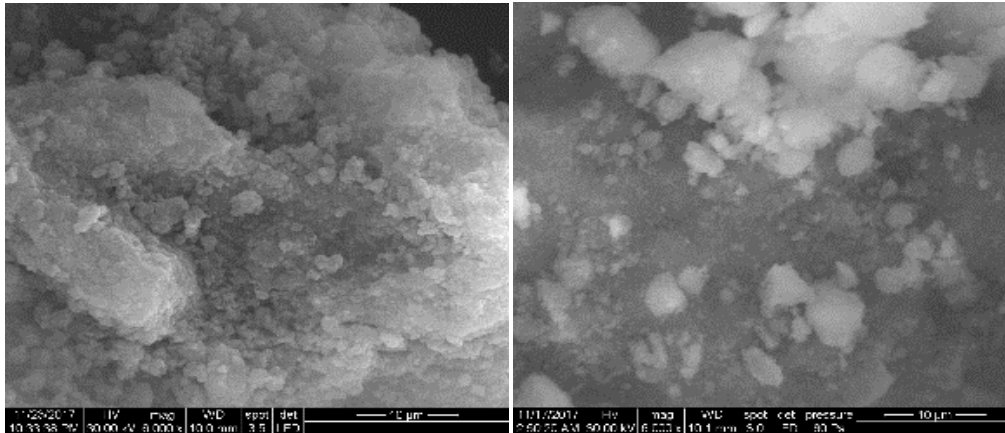
Mg4Fe_n

Mg4Fe_r



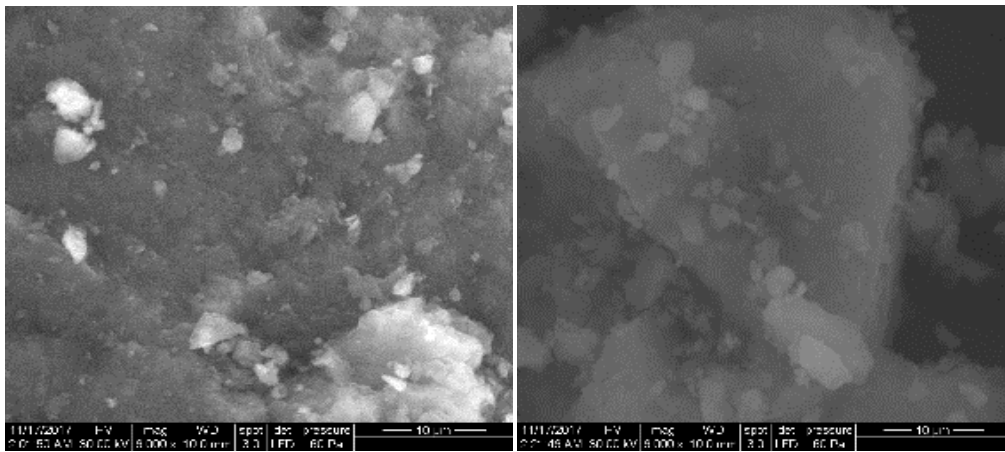
Mg2Fe_n_450

Mg2Fe_r_450



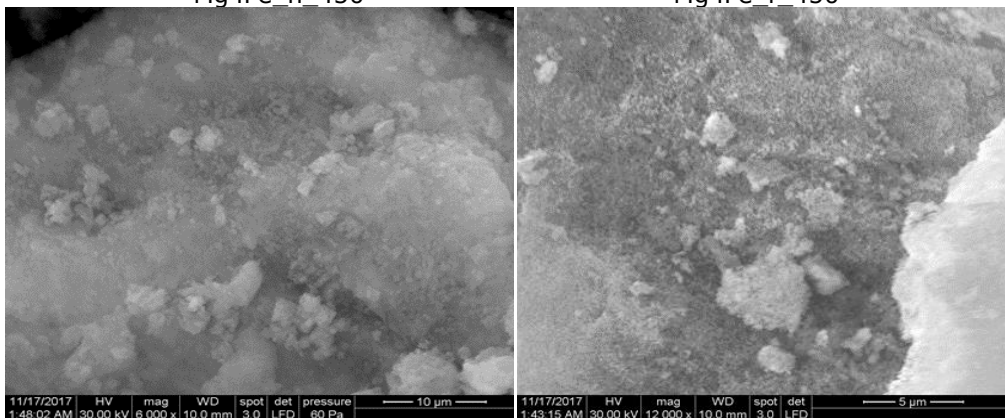
Mg3Fe_n_450

Mg3Fe_r_450



Mg4Fe_n_450

Mg4Fe_r_450



Mg2Fe_n_900

Mg2Fe_r_900

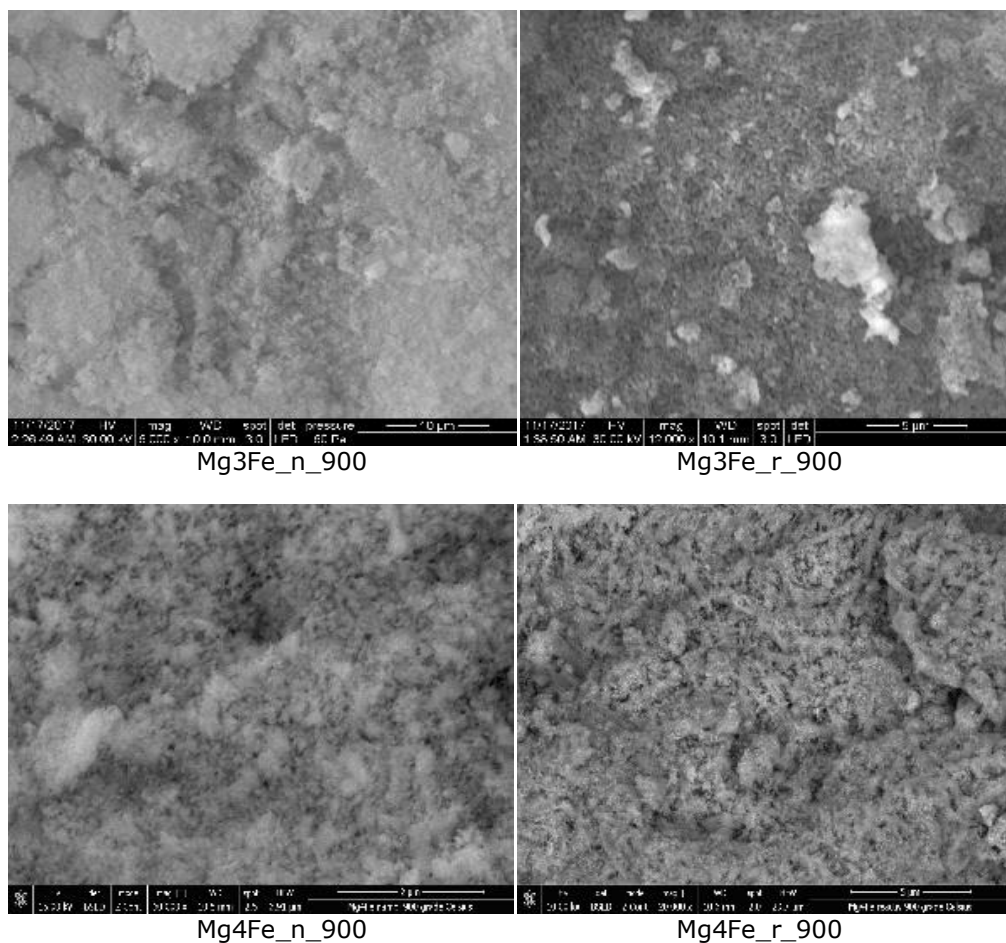
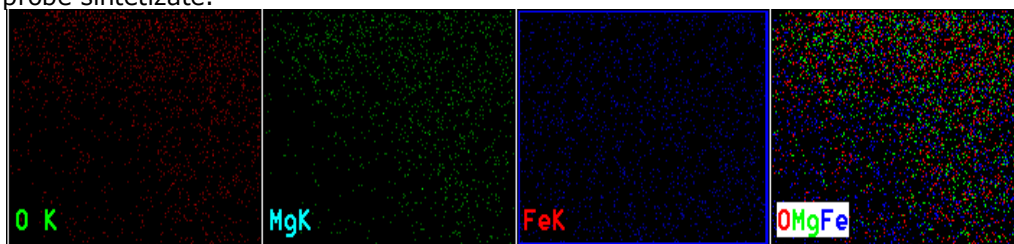


Figura V.6. Imaginile SEM ale Mg_xFe-LDHs sintetizați și a compușilor rezultați prin calcinare la 450 și 900 °C

Analiza elementală și maparea pentru hidroxizii dubli stratificați Mg₂Fe, obținuți atât din sursă secundară de fier cât și din reactivi chimici, s-a realizat prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX). Din maparea elementelor prezentate în Figura V.7 se observă o distribuție uniformă a Mg, Fe și O în ambele probe sintetizate.



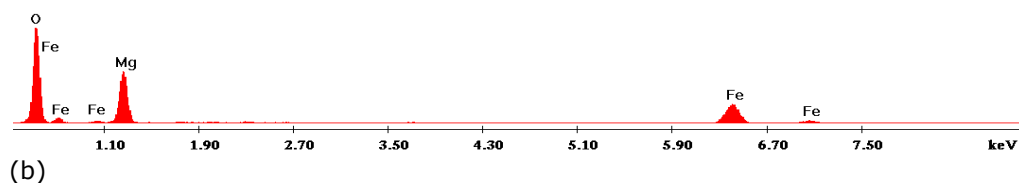
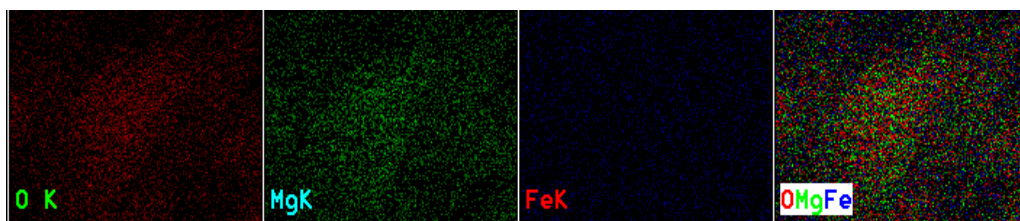
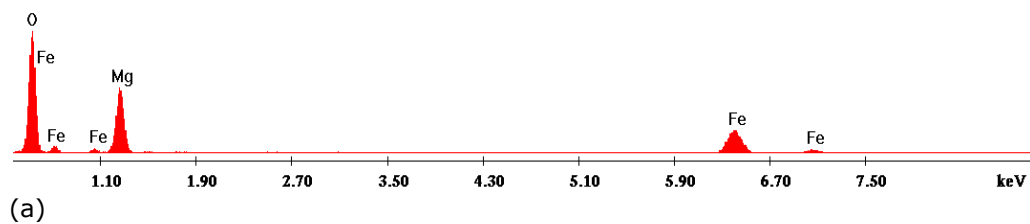


Figura V.7. Analiza elementală a O, Mg și Fe obținută prin mapare EDX: a) Mg₂Fe_r și b) Mg₂Fe_n

În tabelul V.5 sunt prezentate valorile rapoartelor molare Mg:Fe pentru toți hidroxizii dubli stratificați sintetizați, rezultate din analiza chimică și din analiza EDX comparativ cu valorile teoretice, prestabilite.

Tabelul V.5. Valori ale rapoartelor molare Mg:Fe obținute prin analiza chimică și EDX, prezentate comparativ cu valorile teoretice

Metoda de determinare	Proba sintetizată					
	Mg ₂ Fe _n	Mg ₂ Fe _r	Mg ₃ Fe _n	Mg ₃ Fe _r	Mg ₄ Fe _n	Mg ₄ Fe _r
	Raport molar Mg:Fe					
Raport teoretic	2:1	2:1	3:1	3:1	4:1	4:1
Analiza chimică	1,99:1	1,98:0,98	2,99:1,03	3,01:0,98	4,02:1,03	3,99:0,98
Analiza EDX	2,05:1,1	2,02:0,98	3,05:1,08	3,01:0,98	3,99:1,1	4,02:0,98

Din datele prezentate se observă că toți compușii sintetizați prezintă un raport molar Mg:Fe apropiat de cel teoretic. Analiza EDX, care este o analiză semicantitativă, confirmă, de asemenea, că toți compușii sintetizați au valori ale rapoartelor Mg:Fe foarte apropiate de valorile prestabilite pentru sinteze.

V.5. Concluzii parțiale

- ✓ Studiile ce fac obiectul acestui capitol au vizat sinteza și caracterizarea hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe , cu rapoarte Mg:Fe cuprinse între 2 și 4. Sinteza s-a realizat prin metoda co-precipitării la suprasaturație joasă. Precursorul de Fe^{3+} a fost reactivul chimic pur $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, respectiv soluția de extracție din nămolul de la zincare termică;
- ✓ Spectrele de difracție de raze X ale tuturor compușilor sintetizați au pus în evidență o fază cristalină unică, hidroxidul dublu stratificat ce corespunde piroauritului ($Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$);
- ✓ Valorile parametrilor de rețea ale compușilor sintetizați numai din reactivi chimici au fost apropiate de cele corespunzătoare compușilor pentru sinteza cărora a fost utilizată soluția de extracție ca precursor de fier;
- ✓ Diferențe ceva mai semnificative au fost observate în ceea ce privește dimensiunea cristalitelor, mai mică în cazul hidroxizilor dubli stratificați de tip Mg_xFe_n , aspect ce poate fi explicat prin stresul indus în creșterea cristalelor de impurități prezente în soluția de precursor de fier;
- ✓ Spectrele de difracție de raze X ale probelor calcinate la 450 °C au evidențiat structuri amorfe ale oxizilor micști de Mg și Fe, cu o ușoară creștere a cristalinității cu creșterea raportului Mg:Fe pentru compușii care au fost sintetizați numai din reactivi chimici. Structura amorfă a oxizilor micști rezultați poate fi exploatată în aplicarea acestora în procese de adsorbție;
- ✓ Prin calcinarea la 900 °C a hidroxizilor dubli stratificați s-au obținut ferite de magneziu, pentru care au fost calculați, de asemenea, parametrii de rețea și dimensiunea medie a cristalitelor;
- ✓ Spectrele FT-IR ale compușilor sintetizați au fost asemănătoare și au pus în evidență benzile de absorbție caracteristice hidroxizilor dubli stratificați; în plus, în spectrele FT-IR ale compușilor care au avut ca precursor de fier soluția de extracție a apărut o bandă de absorbție de intensitate mică la cca. 1100 cm^{-1} , care a fost atribuită vibrațiilor asimetrice ale legăturilor S-O aparținând sulfatului prezent în soluția de extracție;
- ✓ În spectrele FT-IR ale compușilor calcinați la 450°C, s-a observat diminuarea intensității benzilor de absorbție datorate prezenței apei și carbonatului, care a fost explicată prin eliminarea apei de fizisorbție și parțial a grupărilor hidroxil din straturile de hidroxizi, respectiv ale carbonatului din spațiul interstrat;
- ✓ Spectrele FT-IR ale compușilor calcinați la 900 °C sunt caracteristice oxizilor micști cristalini, ca atare prezintă doar benzile de absorbție ale vibrațiilor legăturilor metal-oxigen;
- ✓ Deplasarea în seria celor trei rapoarte Mg:Fe a maximelor benzilor de absorbție caracteristice vibrațiilor apei și anionului carbonat spre numere de undă mai mari odată cu creșterea raportului Mg:Fe a fost explicată prin creșterea intensității vibrațiilor legăturilor O – H, respectiv a celor din anionul carbonat. Această creștere a fost explicată prin faptul că în spațiul interstrat există mai multe legături de acest tip, deci mai multe molecule de apă și respectiv anioni carbonat;
- ✓ Pentru toți compușii sintetizați se observă că, odată cu creșterea raportului molar Mg:Fe, are loc creșterea suprafeței specifice. Valorile practice duble ale suprafeței specifice obținute pe probele calcinate se justifică prin faptul că la calcinare se obțin oxizi micști cu structură amorfă și cu suprafață specifică mai mare. De asemenea compușii sintetizați pe bază de precursor de fier obținut din

nămol prezintă o suprafață specifică puțin mai mare decât omologii lor obținuți din reactivi chimici.

✓ Imaginile SEM ale hidroxizilor dubli stratificați sintetizați sunt specifice pentru hidroxizii dubli stratificați sintetizați prin metoda co-precipitării la suprasaturație joasă. Deși aparent se prezintă sub forma unor particule pufoase, totuși structura stratificată este clară;

✓ Imaginile SEM ale compușilor rezultați prin calcinarea la 450 °C a hidroxizilor dubli stratificați prezintă structuri cu caracter amorf mai pronunțat, format din particule de forme neregulate de dimensiuni mai mici. Pentru produșii obținuți prin calcinare la 900 °C, imaginile SEM evidențiază prezența unor agregate micrometrice de formă și dimensiune uniforme, specifice unor particule bine cristalizate, asemănătoare cu ale altor ferite sintetizate prin diferite metode și raportate în literatură;

✓ O altă observație se referă la creșterea cristalinității probelor cu creșterea raportului Mg:Fe, creștere mai evidentă pentru compușii sintetizați din reactivi. Acest aspect poate fi determinat de impuritățile prezente în hidroxizii dubli stratificați tip Mg_xFe_n , care pot induce anumite defecte de rețea;

✓ Valorile teoretice ale rapoartelor Mg:Fe au fost comparate cu valorile obținute prin analiza chimică a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați și cu cele rezultate prin spectroscopie EDX, fiind observată o bună concordanță a valorilor.

CAPITOLUL VI. APLICAREA HIDROXIZILOR DUBLI STRATIFICAȚI Mg_xFe-LDH ÎN TRATAREA AVANSATĂ A EFLUENȚILOR REZIDUALI

VI.1. Obiective

- Alegerea poluanților țintă pentru studiile care vizează aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese de adsorbție și oxidare fotocatalitică;
- Stabilirea parametrilor operaționali (concentrația inițială a poluantului metalic, pH) și de control ai procesului de adsorbție (concentrația reziduală a poluantului);
- Stabilirea parametrilor de control ai procesului fotocatalitic (absorbanta corespunzătoare procesului de degradare/decolorare, concentrația reziduală a poluantului) în condițiile de lucru date;
- Evaluarea eficiențelor proceselor de adsorbție și fotocataliză heterogenă prin aplicarea hidroxizilor dubli stratificați sintetizați și corelarea acestora cu caracteristicile produșilor implicați;

VI.2. Modul de lucru

VI.2.1. Alegerea poluanților

- Pentru testarea hidroxizilor dubli stratificați în procesul de adsorbție a anionilor anorganici a fost ales ionul Mo⁶⁺, conținut în tetrahidratul de molibdat de amoniu ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O).

Molibdenul (Mo) aparține clasei de "elemente în urme", deoarece nu apare în mod natural ca un metal liber; se găsește în minerale, în diferite stări de oxidare. Majoritatea compușilor molibdenului au o solubilitate scăzută în apă, dar atunci când molibdenul din minerale intră în contact cu oxigenul și apa, se formează ionul molibdat MoO₄²⁻, solubil în apă [189]. Molibdenul este utilizat la fabricarea oțelurilor speciale, în contacte electrice, bujii, tuburi cu raze X, filamente, ecrane și grătare pentru supape radio, în producția de tungsten, etanșări de sticlă-metal, aliaje neferoase și pigmenți [200,201].

Alegerea ionul Mo⁶⁺ ca poluant în studiul procesului de adsorbție din soluții apoase a fost determinată de faptul că procedeele convenționale de tratarea apelor cu conținut de metale, respectiv procedeele fizico-chimice (precipitarea, coagularea-flocularea), care vizează ionul Mo⁶⁺ nu sunt eficiente în acest caz. În plus, prezența ionului Mo⁶⁺ în ape ridică probleme deosebite cauzate de rezistența la biodegradare și de toxicitatea ridicată. Conform datelor oferite de Organizația

Mondială a Sănătății, la concentrații mai mari decât 0,07 mg/L (limita maxima admisa) devine toxic pentru organismele vii [202,203]

- Pentru testarea hidroxizilor dubli stratificați utilizați drept catalizatori în procesul de oxidare fotocatalitică a fost ales colorantul Roșu de Congo (CR). Roșu de Congo este sarea de sodiu a acidului benzidendiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonic ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$). Este un colorant azoic, care prezintă un pic intens la 498 nm, coeficient de extincție molară aprox. 45000 L/mol·cm și activitate fluorescentă. Are afinitate mare pentru fibrele de celuloză. Cu toate acestea, folosirea colorantului în industria celulozei (bumbac, hârtie) a fost abandonată datorită toxicității ridicate [13].

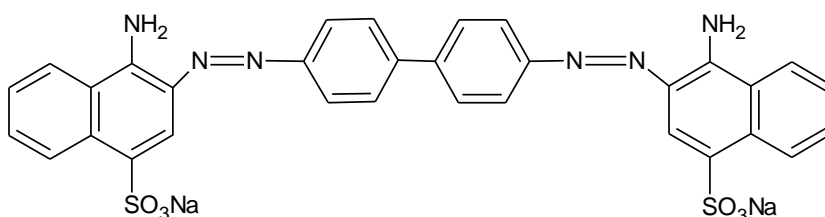


Figura VI.1. Structura colorantului Roșu de Congo

În soluții apoase, în domeniul de pH 3 - 5,2, culoarea colorantului se modifică de la albastru la roșu. Poate fi prin urmare utilizat ca indicator acido-bazic. Are tendința de a se agrega în soluții apoase și organice. Mecanismul de agregare propus sugerează interacțiuni hidrofobe între inelele aromatice, datorate fenomenului de suprapunere a legăturilor $\pi - \pi$. Aceste agregate au forme și dimensiuni variabile, iar fenomenul este observat cu preponderență la concentrații mari, salinitate ridicată și/sau pH scăzut. De asemenea, este utilizat în biochimie și histologie pentru pregătirea preparatelor microscopice, în special citoplasmă și enterocite [204].

VI.2.2. Studii de adsorbție a ionului Mo^{6+} din soluții apoase pe Mg_xFe -LDHs sintetizați și calcinați la 450 °C

Studiile de adsorbție a ionilor de Mo^{6+} pe probele Mg_xFe -LDH sintetizate și calcinate la 450 °C s-au realizat în sistem batch utilizând pentru agitarea probelor un shaker Julabo SW23. A fost preparată o soluție stoc de concentrație 1 g/L Mo^{6+} , folosind tetrahidratul de molibdat de amoniu ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$).

Principalii parametri de proces studiați, cu influență asupra eficienței procesului de adsorbție au fost pH-ul, concentrația inițială a soluției și timpul.

Într-o primă etapă, experimentele de adsorbție au fost realizate prin contactarea a 25 mL soluție de ion Mo^{6+} cu concentrația 30 mg Mo^{6+} /L cu o cantitate de Mg_xFe -LDH, care să corespundă unui raport solid/lichid de 1 g/L. Influența pH-ului a fost investigată în intervalul 4 - 10, la o durată a procesului de adsorbție de 120 min. Reglarea pH-ului la o anumită valoare s-a realizat cu soluții NaOH 1M, respectiv soluții de HCl 1M. Determinarea pH-ului s-a realizat cu un pH-metru Mettler Toledo.

Studiile care au vizat cinetica procesului de adsorbție s-au realizat prin contactarea unor volume identice de soluții cu conținut de ioni Mo^{6+} având aceeași concentrație inițială (30 mg Mo^{6+} /L), cu cantități bine definite de hidroxizi dubli stratificați sintetizați și calcinați la 450 °C, așa încât raportul solid/lichid, respectiv

doza de material adsorbant să fie de 1 g/L. La intervale de timp bine determinate (15, 30, 60, 90, 120 și 150 min), faza solidă a fost separată prin filtrare pe un filtru Milipore cu mărimea porilor 0,45 μm. Soluția a fost analizată în vederea determinării concentrației reziduale de Mo⁶⁺. Cantitatea de ion Mo⁶⁺ exprimată în Mo⁶⁺ reținută prin adsorbție a fost calculată cu relația:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{VI.1})$$

în care: q_t - cantitatea de ion metalic adsorbită la timpul t , mg·g⁻¹;
 C_0 - concentrația inițială a soluției de Mo⁶⁺, mg·L⁻¹;
 C_t - concentrația soluției de Mo⁶⁺ la timpul t , mg·L⁻¹;
 V - volumul soluției, mL;
 t - timpul, min.

Izotermele de echilibru au fost determinate în condiții experimentale similare celor utilizate în studiile cinetice (pH, intensitatea agitării), prin contactarea unor volume identice de soluție de Mo⁶⁺ având concentrații inițiale cuprinse în intervalul 5 - 150 mg/L, cu mase identice de adsorbant. După atingerea echilibrului de adsorbție, cantitatea de Mo⁶⁺ reținută la echilibru, q_e (mg·g⁻¹) a fost calculată conform relației (VI.1), în care concentrația Mo⁶⁺ la timpul t , (C_t) a fost înlocuită cu concentrația Mo⁶⁺ colorantului la echilibru, (C_e).

VI.2.3. Studii privind degradarea fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase

Hidroxiții dubli stratificați Mg₃Fe-LDH sintetizați atât din sursă secundară de fier (Mg₃Fe_n) cât și din reactivi chimic puri (Mg₃Fe_r) au fost utilizați ca materiale fotocatalitice în procesul de degradare a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase.

Experimentele fotocatalitice au fost realizate într-un fotoreactor PhotoLAB B400-700 Basic Batch-L furnizat de Peschl-Ultraviolet GmbH, care are în componență o lampă cu presiune medie de 150 W Hg (tip TQ 150) ce emite lumină atât în domeniul ultraviolet, cât și în cel vizibil.



Figura VI.2. Imaginea fotoreactorului utilizat

Un volum de 700 ml soluție cu concentrația de 500 mg/L Roșu de Congo (pH=8,75) a fost supusă procesului de oxidare fotocatalitică, folosind o doză de catalizator (Mg_3Fe_r / Mg_3Fe_n) de 1g/L. Soluția a fost menținută la întuneric timp de 30 de minute pentru atingerea echilibrului de adsorbție. După stabilirea echilibrului de adsorbție, soluția a fost supusă iradierii în UV timp de 180 min. La intervale de timp bine definite, au fost prelevate probe, care au fost filtrate pe un filtru de seringă Millipore (dimensiunea porilor de 45 μm) pentru separarea fazei solide. Concentrația colorantului în soluție a fost determinată spectrofotometric, folosind un spectrofotometru Varian Cary 100 UV-VIS. Concentrația colorantului în soluția obținută după adsorbția la întuneric a fost considerată ca valoare a concentrației inițiale pentru procesul fotocatalitic. Performanța procesului a fost evaluată în termeni de eficiențe de degradare/decolorare.

Pentru a pune în evidență eficiența utilizării celor doi catalizatori studiați în procesul fotocatalitic, în paralel au fost efectuate, în aceleași condiții de operare (concentrație inițială, pH, durata iradierii) și experimente de fotoliză.

VI.3. Rezultate ale studiilor de adsorbție a ionul Mo^{6+} pe hidroxizii dubli stratificați sintetizați și calcinați la 450 °C [190]

VI.3.1. Influența pH-ului

Rezultatele experimentale privind studiul adsorbției ionul Mo^{6+} pe materialele sintetizate și calcate la 450 °C în condiții de variație a pH-ului sunt prezentate în tabelele VI.1- VI.4.

Tabelul VI.1. Dependența de pH a concentrației soluției de molibdat, respectiv a capacității de adsorbție în seria Mg_xFe_r. Durata procesului: 120 min

pH	Mg ₂ Fe _r		Mg ₃ Fe _r		Mg ₄ Fe _r	
	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g
4	17,6	12,4	19,3	10,6	19,0	10,9
6	16,2	13,8	17,2	12,6	14,3	15,8
8	18,7	11,3	19,0	11,0	15,4	14,7
10	20,7	9,35	19,4	10,4	19,1	10,7

Tabelul VI.2. Dependența de pH a concentrației soluției de molibdat, respectiv a capacității de adsorbție în seria Mg_xFe_n. Durata procesului: 120 min

pH	Mg ₂ Fe _n		Mg ₃ Fe _n		Mg ₄ Fe _n	
	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g
4	25,4	4,54	17,3	12,8	17,7	12,2
6	24,2	5,80	16,1	13,8	12,3	17,6
8	25,3	4,72	16,7	13,2	14,9	14,9
10	25,9	4,06	17,3	12,6	19,0	10,9

Tabelul VI.3. Dependența de pH a concentrației soluției de molibdat, respectiv a capacității de adsorbție în seria Mg_xFe_r_450. Durata procesului: 120 min

pH	Mg ₂ Fe _r 450		Mg ₃ Fe _r 450		Mg ₄ Fe _r 450	
	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g
4	18,6	11,4	17,4	12,6	15,7	14,2
6	11,7	18,5	8,80	21,2	7,29	22,6
8	16,8	13,2	13,4	16,5	13,7	16,3
10	19,7	10,2	14,5	15,3	16,5	13,7

Tabelul VI.4. Dependența de pH a concentrației soluției de molibdat, respectiv a capacității de adsorbție în seria Mg_xFe_n_450. Durata procesului: 120 min

pH	Mg ₂ Fe _n 450		Mg ₃ Fe _n 450		Mg ₄ Fe _n 450	
	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g	Mo ⁶⁺ mg/L	q mg/g
4	26,6	3,39	8,38	21,8	9,35	20,3
6	24,4	5,53	5,73	24,4	5,27	24,9
8	25,6	4,33	7,23	22,8	7,31	22,7
10	25,7	4,25	15,3	14,5	13,6	16,2

În Figura VI.3. (a, b) se prezintă variația cu pH-ul a capacității de adsorbție dezvoltată de materialele studiate.

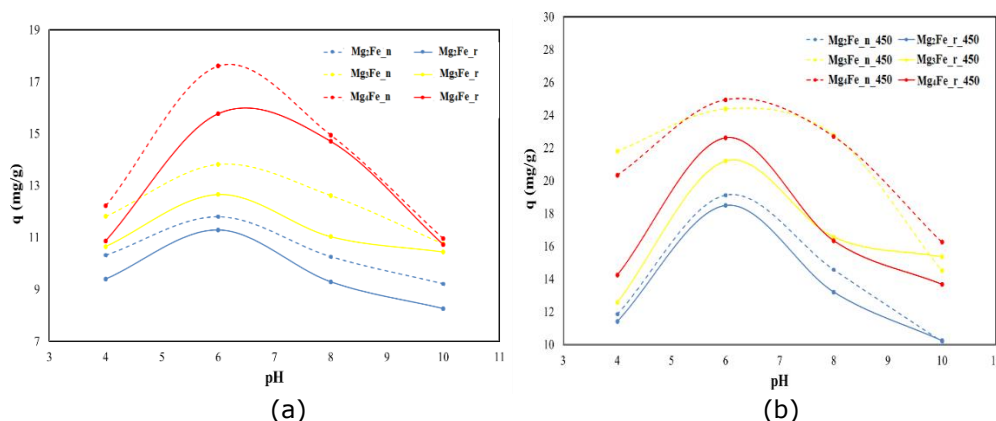


Figura VI.3. Efectul pH-ului inițial al soluțiilor de molibdat de amoniu asupra capacității de adsorbție a materialelor studiate:

a) Mg_xFe – LDHs sintetizate, b) Mg_xFe - calcinate la 450 °C

pH-ul inițial al soluțiilor cu conținut de ioni metalici joacă un rol important în procesul de adsorbție datorită faptului că influențează atât speciile ionului metalic prezent în soluție, cât și suprafața adsorbantului. Se poate observa că o dată cu creșterea pH-ului inițial al soluțiilor de la 4 la 6, capacitatea de adsorbție a tuturor materialelor studiate crește. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că în mediu acid suprafața adsorbantilor este protonată [205].

Concentrația protonilor scade cu creșterea pH-ului de la 4 la 6, de asemenea, la pH=6 ionul Mo⁶⁺ se găsește în soluție sub formă de anion molibdat (MoO₄²⁻) [189]. Prezența protonilor la nivelul suprafețelor adsorbantilor explică afinitatea acestora pentru anionul MoO₄²⁻, în procesul de reținere a molibdatului fiind implicate probabil forțe de natură electrostatică. La valori ale pH-ului mai mari de 6, gradul de protonare al suprafeței scade, se manifestă o competiție între anionii prezenți în soluție (MoO₄²⁻ și OH⁻), ceea ce poate explica diminuarea capacității de adsorbție. Aspectele prezentate conduc la concluzia că valoarea optimă a pH-ului pentru care se atinge capacitatea maximă de adsorbție în condițiile de lucru date este 6. Aceasta valoare a pH-ului a fost utilizată în studiile de adsorbție ulterioare.

O altă observație se leagă de faptul că materialele calcinate au dezvoltat o capacitate de adsorbție mai mare comparativ cu cele sintetizate, această particularitate fiind pusă pe seama structurii amorfe a oxizilor micști rezultați prin calcinare. Astfel, la pH=6, capacitatea de adsorbție dezvoltată de Mg₄Fe_n_450 a fost 24,9 mg/g, de 1,4 ori mai mare decât cea corespunzătoare compusului Mg₄Fe_n (17,6 mg/g). În plus, ca efect al cristalinității ușor diminuate ce caracterizează hidroxizii dubli stratificați pentru care în sinteză a fost utilizată soluția de extracție ca precursor de Fe³⁺, capacitatea de adsorbție a acestora a fost mai mare comparativ cu a compușilor sintetizați din reactivi. O creștere semnificativă a capacității de adsorbție a fost de asemenea observată cu creșterea raportului molar Mg:Fe, datorată creșterii suprafeței specifice BET a materialelor. Spre exemplu, capacitatea de adsorbție a materialului Mg₄Fe_n a fost de 17,6 mg/g, de 3 ori mai mare decât a materialului Mg₂Fe_n (capacitatea de adsorbție 5,80 mg/g).

VI.3.2. Studii cinetice

Studiile care vizează influența duratei procesului de adsorbție asupra capacității de adsorbție sunt deosebit de importante întrucât oferă informații cu privire la determinarea timpului necesar atingerii echilibrului de adsorbție și de asemenea, rezultatele pot fi utilizate pentru înțelegerea variabilelor care influențează adsorbția solutului.

Datele experimentale și de calcul privind dependența capacității de adsorbție a materialelor luate în studiu funcție de timpul de contact sunt prezentate în tabelele VI.5 – VI.8 și diagramele VI.4.

Tabel VI.5. Variația în timp a concentrației soluției de molibdat de amoniu, respectiv a capacității de adsorbție, la adsorbția pe hidroxizii dubli stratificați Mg_xFe_r .

Condiții: $C_i=30$ mg Mo^{6+}/L ; $pH=6$

Timp	Mg_2Fe_r		Mg_3Fe_r		Mg_4Fe_r	
	Mo^{6+} mg/L	q mg/g	Mo^{6+} mg/L	q mg/g	Mo^{6+} mg/L	q mg/g
15	26,5	3,48	24,5	5,46	26,1	3,82
30	24,2	5,82	21,7	8,23	24,5	5,46
60	22,1	7,87	19,2	10,7	21,3	8,76
120	18,6	11,4	17,2	12,6	18,9	11,1
180	17,8	12,1	16,7	13,1	18,3	11,6
240	17,4	12,5	16,4	13,6	17,9	12,1

Tabel VI.6. Variația în timp a concentrației soluției de molibdat de amoniu, respectiv a capacității de adsorbție, la adsorbția pe hidroxizii dubli stratificați Mg_xFe_n .

Condiții: $C_i=30$ mg Mo^{6+}/L ; $pH=6$

Timp	Mg_2Fe_n		Mg_3Fe_n		Mg_4Fe_n	
	Mo^{6+} mg/L	q mg/g	Mo^{6+} mg/L	q mg/g	Mo^{6+} mg/L	q mg/g
15	26,2	3,78	22,2	7,71	25,1	4,84
30	23,0	6,94	20,9	9,10	23,2	6,71
60	21,5	8,53	18,7	11,3	20,5	9,47
120	17,8	12,2	16,7	13,2	17,3	12,6
180	17,2	12,8	16,4	13,6	16,8	13,2
240	16,9	13,0	16,1	13,8	16,6	13,3

Tabel VI.7. Variația în timp a concentrației soluției de molibdat de amoniu, respectiv a capacității de adsorbție, la adsorbția pe hidroxizii dubli stratificați $Mg_xFe_r_{450}$.

Condiții: $C_i=30$ mg Mo^{6+}/L ; $pH=6$

Timp	$Mg_2Fe_r_{450}$		$Mg_3Fe_r_{450}$		$Mg_4Fe_r_{450}$	
	Mo^{6+} mg/L	q mg/g	Mo^{6+} mg/L	q mg/g	Mo^{6+} mg/L	q mg/g
15	21,1	8,87	21,4	8,51	22,4	7,61
30	17,6	12,3	16,5	13,2	19,3	10,5
60	15,7	14,1	12,4	17,4	14,3	15,5
120	12,6	17,6	8,80	21,2	8,22	21,7
180	11,7	18,1	8,26	21,8	7,16	22,7
240	11,4	18,3	7,96	22,0	6,94	22,8

Tabel VI.8. Variația în timp a concentrației soluției de molibdat de amoniu, respectiv a capacității de adsorbție, la adsorbția pe hidroxizii dubli stratificați $Mg_xFe_n_{450}$.

Condiții: $C_i=30 \text{ mg Mo}^{6+}/L$; $pH=6$

Timp	$Mg_2Fe_n_{450}$		$Mg_3Fe_n_{450}$		$Mg_4Fe_n_{450}$	
	$Mo^{6+} \text{ mg/L}$	$q \text{ mg/g}$	$Mo^{6+} \text{ mg/L}$	$q \text{ mg/g}$	$Mo^{6+} \text{ mg/L}$	$q \text{ mg/g}$
15	22,4	7,46	20,5	9,38	19,6	10,3
30	18,2	11,7	14,1	15,8	13,7	16,3
60	16,1	13,7	11,2	18,8	10,4	19,6
120	12,5	17,2	6,23	23,9	5,49	24,7
180	12,1	17,7	5,21	25,0	4,56	25,2
240	11,9	18,2	4,96	25,1	4,35	25,3

În figura VI.4 sunt prezentate curbele cinetice experimentale.

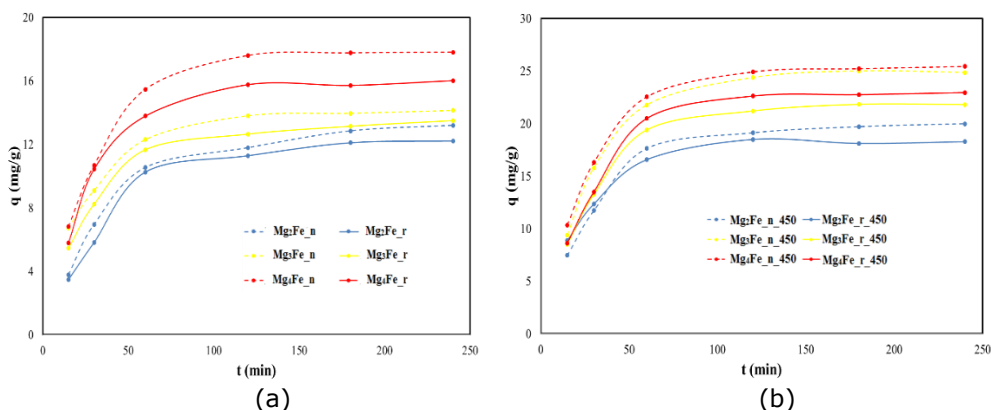


Figura VI.4. Evoluția în timp a capacității de adsorbție dezvoltată de materialele studiate.

a) Mg_xFe_n – sintetizate; b) Mg_xFe_n – calcinate la $450 \text{ }^\circ\text{C}$

Capacitatea de adsorbție a tuturor materialelor luate în studiu crește cu creșterea timpului de contact până la 60 minute, după care rămâne constantă.

La valori ale timpului de adsorbție mai mari de 60 min., capacitatea de adsorbție rămâne practic constantă, probabil datorită ocupării siturilor active de la nivelul suprafeței adsorbantilor. Timpul de 60 de minute a fost considerat timpul optim de contact, respectiv timpul necesar atingerii echilibrului de adsorbție.

Cinetica adsorbției este o caracteristică importantă ce definește eficiența procesului de adsorbție. Pentru clarificarea mecanismului de adsorbție a ionilor Mo^{6+} pe materialele studiate și identificarea modelului care validează datele experimentale, au fost utilizate trei modele cinetice: modelul cinetic de pseudo-ordin unu, modelul cinetic de pseudo-ordin doi și modelul difuziei intraparticulă [200,203,206].

Modelul cinetic de pseudo-ordin unu

Modelul cinetic de pseudo-ordin unu, cunoscut și sub denumirea de modelul Lagergren este reprezentat de relația (VI.2):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{VI.2})$$

în care: q_t - capacitatea de adsorbție a adsorbantului la timpul t , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

q_e - capacitatea de adsorbție a adsorbantului la echilibru, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

k_1 - constanta vitezei de adsorbție, min^{-1} ;

t - timpul, min .

Pentru modelarea datelor cinetice a fost folosită forma integrată a modelul Lagergren, descrisă de relația:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 \cdot t \quad (\text{VI.3})$$

Din dependențele liniare $\ln(q_e - q_t)$ funcție de t (fig. VI.5) s-au calculat constantele de viteză k_1 .

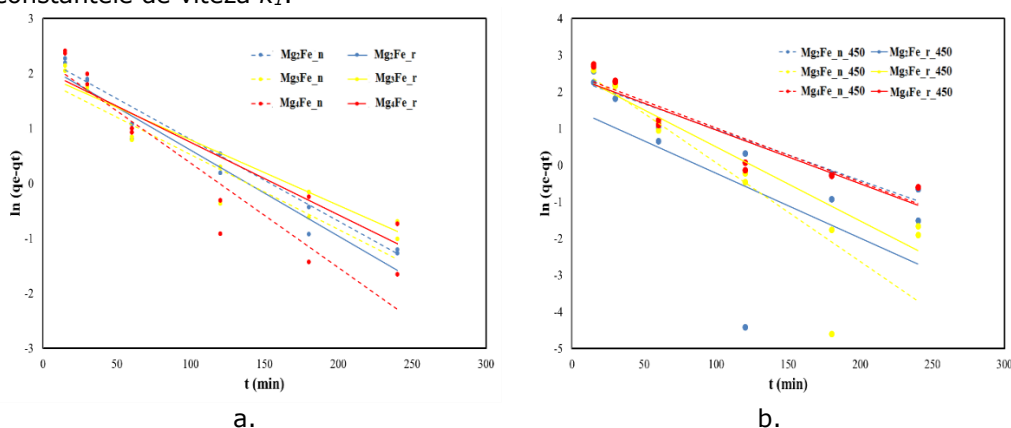


Figura VI.5. Dependențele $\ln(q_e - q_t)$ funcție de t pentru adsorbția Mo^{6+} :
a. Mg_xFe_n și Mg_xFe_r ; b. Mg_xFe_r și Mg_xFe_n calcinate la 450°C

Modelul cinetic de pseudo-ordin doi

Modelul cinetic de pseudo-ordin doi (ecuația VI.4), propus de Ho și Mckay poate fi exprimat prin ecuația:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{VI.4})$$

în care: k_2 - constanta de viteză a modelului cinetic de adsorbție de pseudo-ordin doi ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

q_e - cantitatea de Mo^{6+} adsorbită la echilibru (mg/g);

q_t - cantitatea de Mo^{6+} adsorbită la timpul t (mg/g).

Reprezentările grafice t/q_t funcție de timpul t au permis evaluarea constantele de viteză k_2 (din panta dreptelor), respectiv a cantității de Mo^{6+} adsorbită la echilibru q_e (din ordonata la origine) (Figura VI.6).

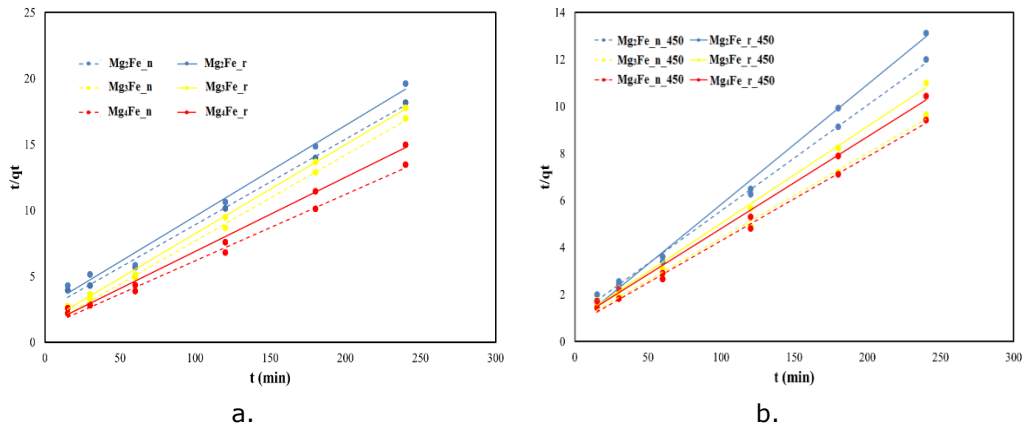


Figura VI.6. Dependențele t/q_t funcție de t pentru adsorbția Mo^{6+} pe:
a) Mg_xFe – sintetizate, b) Mg_xFe – calcinate

Modelul cinetic al difuziei intraparticulă (Modelul Weber-Morris)

Modelul cinetic al difuziei intraparticulă este descris de ecuația Weber-Morris care a fost utilizată pentru a identifica etapa determinantă de viteză, respectiv dacă difuzia intraparticulă descrie cinetica procesului:

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{VI.5})$$

unde: k_{int} este constanta de viteză a modelului cinetic al difuziei intra-particulă ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

Valorile constantelor de viteză k_{int} au fost estimate din pantele reprezentărilor q_t funcție de $t^{1/2}$ (Figura VI.7)

În conformitate cu ecuația (VI.5), dependența q_t funcție de $t^{1/2}$ ar trebui să conducă la o dreaptă, a cărei pantă reprezintă constanta de viteză k_{int} , situație în care difuzia intra-particulă constituie treapta determinantă de viteză. În situația în care dreapta nu trece prin origine, difuzia intra-particulă poate fi însoțită de difuzia prin film.

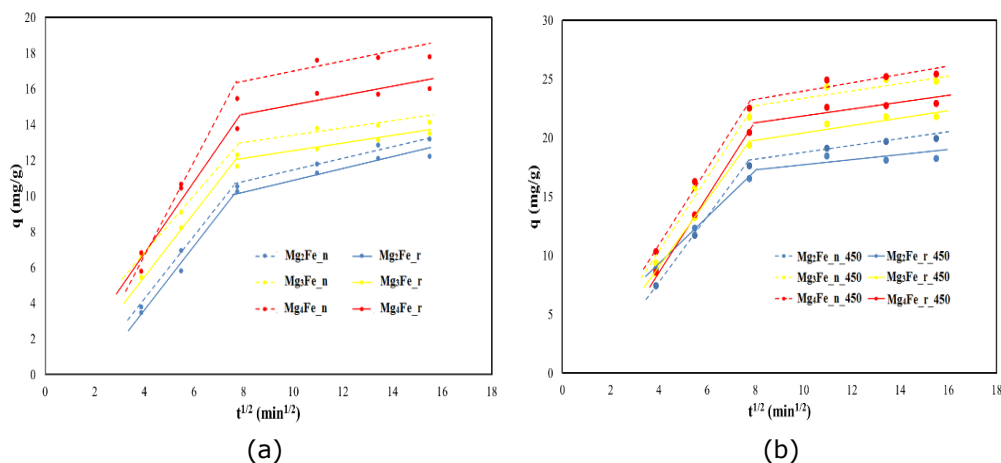


Figura VI.7. Determinarea constantelor de viteză conform modelului cinetic Weber-Morris:

a) Mg_xFe – sintetizate, b) Mg_xFe – calcinate

Valorile experimentale și rezultate din calcul ale capacității de adsorbție la echilibru, q_e , valorile constantelor de viteză și ale coeficienților de regresie pentru toate cazurile studiate sunt prezentate în Tabelul VI.9.

Tabelul VI.9. Parametrii cinetici rezultați din aplicarea modelelor cinetice privind adsorbția Mo⁶⁺ pe materialele studiate

Materialul adsorbant	$q_{e,exp}$ mg/g	Modelul cinetic de pseudo-ordin unu			Modelul cinetic de pseudo-ordin doi			Modelul cinetic al difuziei intra-particulă	
		$q_{e,calc}$ mg/g	k_1 , min ⁻¹	R ²	$q_{e,calc}$ mg/g	k_2 , min/(mg/g)	R ²	k_{int} , mg/g min ^{-1/2}	R ²
Mg ₂ Fe_n	13,5	9,86	0,0142	0,9831	15,6	0,00172	0,9952	1,73	0,9952
Mg ₂ Fe_r	12,5	8,71	0,0156	0,9538	14,5	0,00182	0,9907	1,76	0,9941
Mg ₃ Fe_n	14,5	6,59	0,0132	0,9041	15,4	0,00376	0,9982	1,44	0,9984
Mg ₃ Fe_r	14,0	7,24	0,0108	0,9318	14,8	0,00314	0,9986	1,60	0,9974
Mg ₄ Fe_n	18,0	9,63	0,0189	0,8995	20,0	0,00221	0,9957	2,23	0,9976
Mg ₄ Fe_r	16,5	7,90	0,0132	0,8623	17,8	0,00258	0,9958	2,03	0,9632
Mg ₂ Fe_n_450	20,5	10,7	0,0126	0,9168	22,7	0,00183	0,9958	2,63	0,9997
Mg ₂ Fe_r_450	18,5	4,72	0,0169	0,4048	20,0	0,00346	0,9968	1,98	0,9982
Mg ₃ Fe_n_450	25,0	15,8	0,0268	0,8904	27,8	0,00163	0,9957	3,16	0,9863
Mg ₃ Fe_r_450	22,0	12,4	0,0192	0,9254	24,4	0,00195	0,9959	2,80	0,9986
Mg ₄ Fe_n_450	26,0	12,1	0,0136	0,8892	28,6	0,00174	0,9967	3,13	0,9924
Mg ₄ Fe_r_450	23,5	11,3	0,0138	0,8563	25,6	0,00176	0,9949	3,07	0,9995

Aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin unu a condus la diferențe mari între valorile capacității de adsorbție determinate pe cale experimentală și cele obținute prin modelare. Această observație, corelată cu valorile mici ale coeficienților de regresie conduc la concluzia că modelul cinetic de pseudo-ordin unu nu descrie procesul de adsorbție al Mo^{6+} pe materialele studiate.

Dependențele liniare t/q_t funcție de t (figura VI.6), obținute prin aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin doi, indică o bună concordanță a acestui model cu datele experimentale. De altfel, coeficienții de corelare rezultați din reprezentările liniare au valori mai mari de 0,99 pentru toate situațiile studiate. De asemenea, valorile capacității de adsorbție obținute pe cale experimentală sunt foarte apropiate de valorile obținute din reprezentările grafice pentru toate materialele studiate. În plus, valorile capacității de adsorbție la echilibru determinate prin aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin doi au fost mai mari pentru materialele calcinate, aspect care concordă cu concluziile de până acum (analiza prin difracție de raze X, valori ale suprafețelor specifice, imagini SEM, capacitățile de adsorbție la echilibru determinate experimental). Constantele de viteză k_2 au același ordin de mărime, fără să poată fi observată o variație funcție de raportul Mg:Fe, de natura precursorului de fier cât și de faptul ca adsorbția s-a realizat pe compușii rezultați din sinteză sau pe cei calcinați. Ca atare, se poate concluziona că procesul de adsorbție a ionului Mo^{6+} pe materialele studiate este descris fidel de modelul cinetic de pseudo-ordin doi.

Din dependențele q_e funcție de $t^{1/2}$ (figura VI.7) se poate observa că adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate prezintă un mecanism complex, care are loc în două etape ce corespund celor două paliere din diagrame. Primul palier corespunde unui proces de adsorbție instantaneu, caracterizat de difuzia anionilor molibdat la nivelul suprafeței externe a adsorbantului. Al doilea palier, cu panta mai mică, poate fi atribuit procesului de adsorbție ce decurge gradual la nivelul porilor materialelor adsorbante și corespunde etapei determinante de viteză [207].

În ceea ce privește constanta de viteză k_{int} , aceasta a avut același ordin de mărime în toate cazurile prezentate, observându-se totuși o tendință de creștere la materialele calcinate în raport cu cele sintetizate ($1,44 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$ pentru adsorbția pe Mg_3Fe_n , respectiv $3,16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$ pentru adsorbția pe $\text{Mg}_3\text{Fe}_n_{450}$) (tabelul VI.9).

Sensul de scădere a coeficienților de corelare (R^2) a fost: model pseudo-ordin-doi > model difuzie intraparticulă > model pseudo-ordin-unu, indicând că, din punct de vedere cinetic, adsorbția anionului molibdat pe hidroxizii dubli stratificați sintetizați și calcinați decurge după modelul de pseudo-ordin-doi.

VI.3.3. Interpretarea studiilor privind echilibrul procesului de adsorbție

Studiile de echilibru furnizează informații cu privire la capacitatea maximă de adsorbție și la afinitatea materialelor utilizate ca adsorbanti în raport cu poluanții țintă.

Rezultatele experimentale obținute în studiul privind echilibrul procesului sunt prezentate în tabelele VI.10 – VI.13.

Tabel VI.10. Date experimentale și de calcul privind dependența concentrației de echilibru de concentrația inițială a soluției de Mo^{6+} , în seria Mg_xFe_r . Condiții de lucru: $\text{pH}=6$; durata procesului: 60 min.

Conc _i , mg/L	Mg_2Fe_r		Mg_3Fe_r		Mg_4Fe_r	
	Mo^{6+} mg/L	q mg/L	Mo^{6+} mg/L	q mg/L	Mo^{6+} mg/L	q mg/L
5	4,09	0,906	1,07	3,91	1,04	3,93
10	4,76	5,26	4,65	5,31	3,38	6,65
30	19,4	10,6	17,2	12,6	16,1	13,9
50	36,5	13,5	35,5	14,6	34,2	15,8
100	85,3	14,8	81,4	18,5	81,4	18,4

Tabel VI.11. Date experimentale și de calcul privind dependența concentrației de echilibru de concentrația inițială a soluției de Mo^{6+} , în seria Mg_xFe_n . Condiții de lucru: $\text{pH}=6$; durata procesului: 60 min.

Conc _i , mg/L	Mg_2Fe_n		Mg_3Fe_n		Mg_4Fe_n	
	Mo^{6+} mg/L	q mg/L	Mo^{6+} mg/L	q mg/L	Mo^{6+} mg/L	q mg/L
5	4,23	0,767	2,49	2,52	1,46	3,52
10	8,12	1,88	4,72	5,28	3,74	6,21
30	24,2	5,80	17,24	12,7	13,26	16,6
50	43,21	6,79	35,22	14,7	31,16	18,6
100	91,91	8,02	81,43	18,5	75,35	24,6

Tabel VI.12. Date experimentale și de calcul privind dependența concentrației de echilibru de concentrația inițială a soluției de Mo^{6+} , în seria $\text{Mg}_x\text{Fe}_r_{450}$. Condiții de lucru: $\text{pH}=6$; durata procesului: 60 min.

Conc _i , mg/L	$\text{Mg}_2\text{Fe}_r_{450}$		$\text{Mg}_3\text{Fe}_r_{450}$		$\text{Mg}_4\text{Fe}_r_{450}$	
	Mo^{6+} mg/L	q mg/L	Mo^{6+} mg/L	q mg/L	Mo^{6+} mg/L	q mg/L
5	0,76	4,26	0	4,98	0	4,98
10	3,09	6,96	2,19	7,81	2,25	7,72
30	11,7	18,5	8,80	21,2	7,29	22,6
50	29,8	20,2	23,6	26,3	22,7	27,4
100	71,6	28,1	65,5	34,2	66,7	33,7

Tabel VI.13. Date experimentale și de calcul privind dependența concentrației de echilibru de concentrația inițială a soluției de Mo^{6+} , în seria $\text{Mg}_x\text{Fe}_n_{450}$. Condiții de lucru: $\text{pH}=6$; durata procesului: 60 min.

Conc _i , mg/L	$\text{Mg}_2\text{Fe}_n_{450}$		$\text{Mg}_3\text{Fe}_n_{450}$		$\text{Mg}_4\text{Fe}_n_{450}$	
	Mo^{6+} mg/L	q mg/L	Mo^{6+} mg/L	q mg/L	Mo^{6+} mg/L	q mg/L
5	3,23	1,76	0	5,04	0,05	4,87
10	7,15	2,82	0	10,0	0	10,1
30	21,3	8,63	5,73	24,4	5,27	24,9
50	38,5	11,3	22,2	27,8	21,3	28,7
100	87,2	12,6	62,0	37,5	59,9	39,6

Pe baza datelor experimentale s-a calculat capacitatea de adsorbție q (mg/g) și s-au trasat izotermele de echilibru prezentate în Figura VI.8. Capacitatea de adsorbție dezvoltată de materialele studiate a crescut cu creșterea concentrației

de echilibru până la atingerea unei valori constante, ce corespunde saturării suprafeței adsorbantului cu anionii de molibdat. Se confirmă încă o dată că probele calcinate la 450 °C dezvoltă o capacitate de adsorbție a Mo^{6+} din soluții apoase sensibil mai mare decât precursorii acestora.

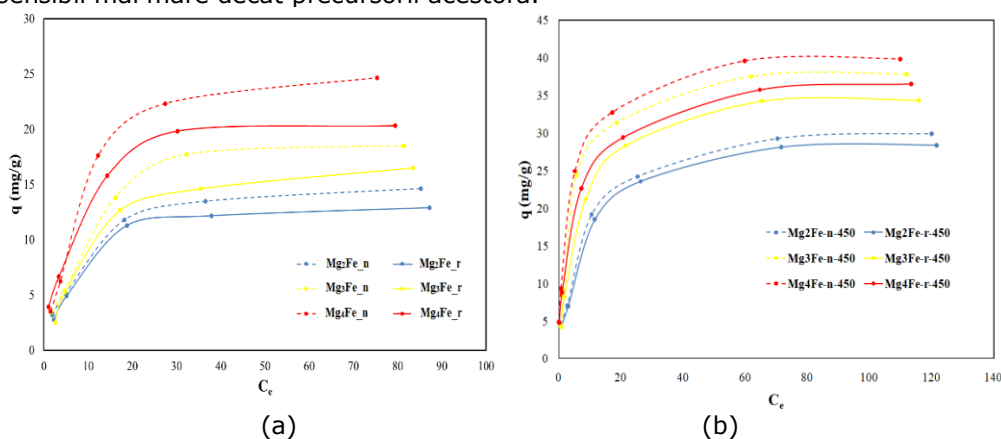


Figura VI.8. Izotermele de echilibru pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate: a. Mg_xFe sintetizate; b. $\text{Mg}_x\text{Fe-450}$ calcinate

Modelarea izotermelor experimentale permite identificarea mecanismului procesului și permite evaluarea pe cale teoretică a capacității de adsorbție la echilibru. În acest scop, în studiile noastre au fost utilizate izotermele Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin – Raduschkevich. Parametrii corespunzători izotermelor de echilibru au fost calculați prin regresie liniară, folosind ecuațiile izotermelor și sunt prezentați în tabelul VI.14.

Izoterma Langmuir descrie un proces de adsorbție în strat monomolecular pe o suprafață ce conține un număr finit de centri activi, echivalenți din punct de vedere energetic [208]. Izoterma Langmuir ia în considerare efectul saturării suprafeței, asimilând adsorbția cu un fenomen chimic. Forma liniarizată a izotermelor corespunde ecuației (VI.6) [209]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{VI.6})$$

în care: q_e - cantitatea de ion Mo^{6+} reținută la echilibru, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

q_m - cantitatea maximă de adsorbat reținută pentru acoperirea integrală la nivel de monostrat, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

C_e - concentrația la echilibru, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

K_L - constanta Langmuir (coeficient de adsorbție) legat de energia de adsorbție, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$.

Valorile q_m și K_L pot fi determinate din reprezentarea grafică C_e/q_e funcție de C_e (Figura VI.9).

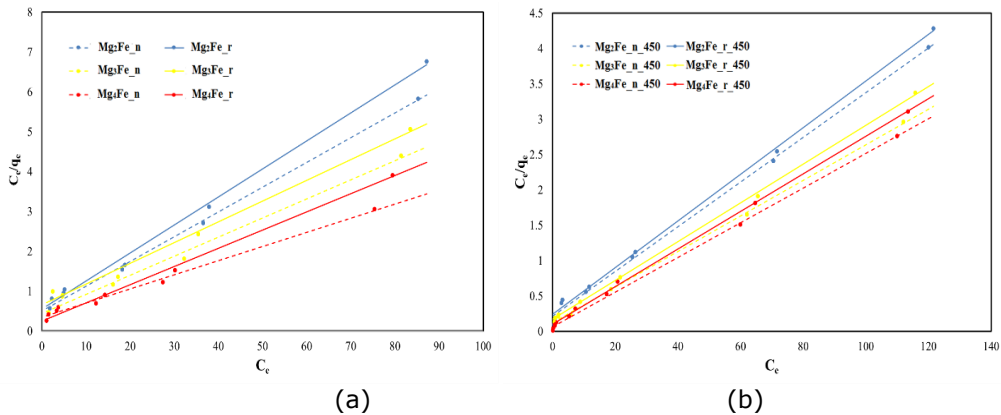


Figura VI.9. Izotermele Langmuir pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate: a) Mg_xFe sintetizate, b) Mg_xFe -450 calcinate

Izoterma Freundlich este expresia empirică ce descrie echilibrul de adsorbție pe suprafețe neomogene energetic, fiind valabilă pentru un domeniu de concentrații restrâns. Forma sa liniară este dată de ecuația [210]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{VI.7})$$

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

C_e – concentrația adsorbitului în soluție, la echilibru, mg/L;

K_F – constanta Freundlich, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$;

n – factor de neomogenitate (legat de energia de adsorbție), adimensional;

Valorile $1/n$ și K_F se pot determina din panta drepte și, respectiv, ordonata la origine a reprezentării grafice $\ln q_e = f(\ln C_e)$ (Figura VI.10).

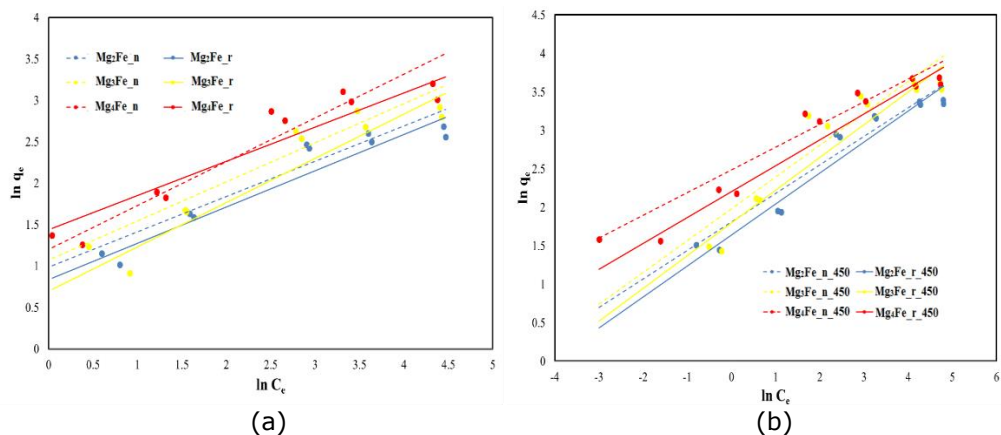


Figura VI.10. Izoterma Freundlich pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate: a) Mg_xFe – sintetizate, b) Mg_xFe - calcinate

Izoterma Temkin conține un factor care ia în considerare interacțiunile adsorbant-adsorbit [211]. Forma liniară a acesteia este dată de relația:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (\text{VI.8})$$

unde: T - temperatura absolută, K;

R - constanta molară a gazelor, kJ/mol K;

K_T - constanta de echilibru ce corespunde energiei de legătură maximă, L/mg

b - constanta de viteză a izotermei Temkin, kJ/mol;

RT/b - factor adimensional, face referire la căldura de adsorbție.

Valorile b și K_T pot fi calculate din panta dreptei și ordonata la origine a reprezentărilor liniare dintre $q_e = f(\ln C_e)$ (Figura VI.11).

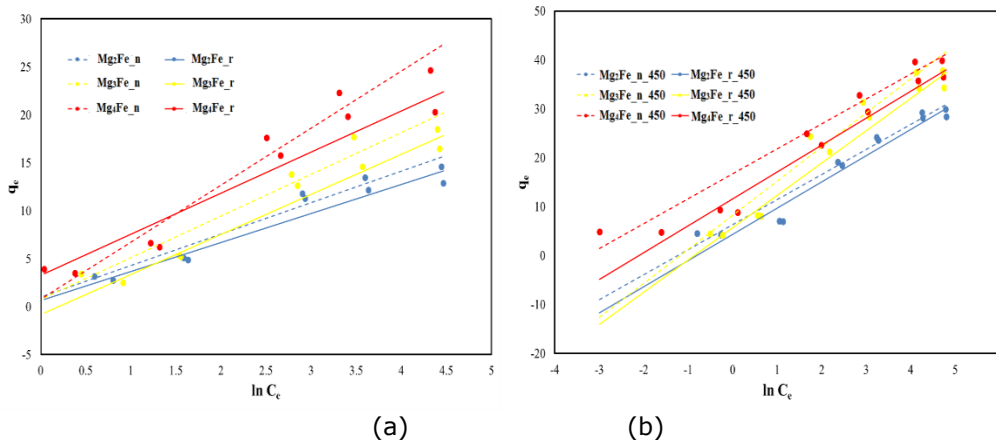


Figura VI.11. Izoterma Temkin pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate: a) Mg_xFe – sintetizate, b) Mg_xFe - calcinate

Izoterma liniară Dubinin-Radushkevich

Izoterma Dubinin-Radushkevich (D-R), forma mai generală a izotermei Langmuir, nu ia în considerare o suprafață omogenă energetic sau un potențial de adsorbție constant. Relația care exprimă particularitățile acestei izoterme este:

$$\ln q_e = \ln q_s' - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (\text{VI.9})$$

în care: q_e - capacitatea de adsorbție la echilibru, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

q_s' - capacitatea de adsorbție la nivelul monostratului, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

K_{DR} - constanta Dubinin-Radushkevich, care este în legătură cu energia de adsorbție, $\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$;

ε - potențialul Polany exprimat prin relația (VI.10):

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{I}{C_e} \right) \quad (\text{VI.10})$$

în care: R - constanta molară a gazelor, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

T - temperatura, K;

C_e – concentrația la echilibru, mol·L⁻¹.

Parametrii izotermei D-R au fost determinați din reprezentarea grafică a $\ln q_e$ funcție de ε^2 (Figura VI.12).

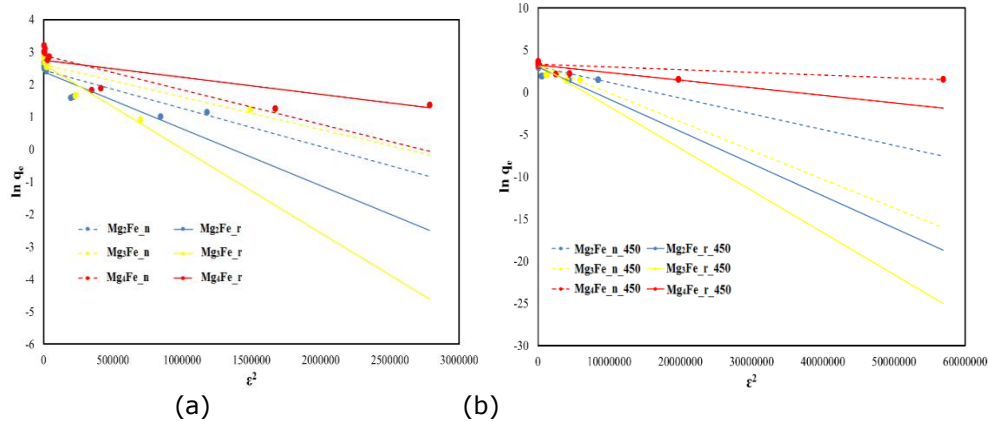


Figura VI.12. Izoterma Dubinin–Radushkevich pentru adsorbția Mo⁶⁺ pe materialele studiate:
a) Mg_xFe – sintetizate, b) Mg_xFe - calcinate

Tabelul VI.14 cuprinde parametrii de echilibru calculați pentru toate cele 4 izoterme, împreună cu coeficienții de corelare, R².

O primă observație este că cele mai ridicate valori ale coeficienților de corelare s-au obținut la modelarea după izoterma Langmuir.

Faptul că datele obținute pe cale experimentală s-au pliat cel mai bine pe izoterma Langmuir se datorează structurii hidroxizilor dubli stratificați, respectiv distribuției omogene a siturilor active pe suprafața acestora. Există o bună concordanță între valorile capacității maxime de adsorbție obținute pe cale experimentală și cele rezultate din aplicarea izotermei Langmuir, pentru toate materialele adsorbante implicate în studiu. Capacitatea maximă de adsorbție dezvoltată de materialele studiate crește cu creșterea raportului molar Mg:Fe. De asemenea, hidroxizii dubli stratificați pentru sinteza cărora s-a folosit ca precursor de Fe³⁺ soluția de extracție din nămolul de la zincarea termică (Mg_xFe_n) prezintă o capacitate maximă de adsorbție mai mare decât cei obținuți din reactivi (Mg_xFe_r). Pe de altă parte, capacitățile maxime de adsorbție dezvoltate de materialele calcinate au fost cu cel puțin 50% mai mari decât cele ale precursorilor, în unele situații acestea practic dublându-se (31,5 mg/g pentru Mg₂Fe-n-450 comparativ cu 16,1 mg/g pentru Mg₂Fe-n).

Un alt parametru care vine în sprijinul afirmației că procesul de adsorbție este cel mai bine descris de izoterma Langmuir îl constituie factorul de separare R_L. Acesta este o constantă adimensională, exprimată prin relația VI.11, în care termenii au semnificațiile descrise anterior (relația VI.6), iar C₀ este concentrația inițială a soluției de molibdat:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{VI.11})$$

Factorul de separare este o măsură a capacității adsorbantului utilizat. Valoarea lui scade cu creșterea valorii constantei Langmuir „ K_L ” și cu creșterea concentrației inițiale. Valorile lui R_L pot fi asociate izotermei de echilibru după cum urmează: $R_L > 1$ – adsorbție nefavorabilă; $R_L = 1$ – adsorbție liniară; $0 < R_L < 1$ – adsorbție favorabilă, $R_L = 0$ – adsorbție ireversibilă [212]. Valorile factorului de separare au fost calculate pentru întreg intervalul de concentrații studiat (tabelul VI.14) pentru adsorbția Mo^{6+} pe toate materialele, iar rezultatele obținute s-au încadrat între 0 și 1, făcând dovada unui proces de sorbție favorabil.

Tabelul VI.14. Valorile R_L calculate pentru toate materialele și întreg intervalul de concentrații studiate

Adsorbantul studiat	K_L , L/mg	R_L				
		5 mg/L	10 mg/L	30 mg/L	50 mg/L	100 mg/L
Mg ₂ Fe_n	0,124	0,617	0,446	0,212	0,139	0,0751
Mg ₂ Fe_r	0,127	0,612	0,441	0,208	0,136	0,0732
Mg ₃ Fe_n	0,109	0,647	0,478	0,234	0,155	0,0841
Mg ₃ Fe_r	0,0787	0,718	0,560	0,298	0,203	0,113
Mg ₄ Fe_n	0,102	0,662	0,495	0,246	0,164	0,0891
Mg ₄ Fe_r	0,181	0,525	0,356	0,156	0,100	0,0523
Mg ₂ Fe_n_450	0,151	0,570	0,398	0,181	0,117	0,0622
Mg ₂ Fe_r_450	0,137	0,593	0,422	0,196	0,127	0,0681
Mg ₃ Fe_n_450	0,206	0,493	0,327	0,139	0,088	0,0464
Mg ₃ Fe_r_450	0,163	0,551	0,380	0,170	0,109	0,0582
Mg ₄ Fe_n_450	0,422	0,322	0,192	0,073	0,045	0,0231
Mg ₄ Fe_r_450	0,265	0,430	0,274	0,112	0,070	0,0360

Modelarea rezultatelor experimentale după izoterma Freundlich a condus la valori ale coeficienților de corelare mai mici. Acest lucru sugerează faptul că utilizarea acestei izoterme pentru descrierea procesului de adsorbție a Mo^{6+} pe materialele studiate este limitată. O caracteristică importantă a izotermei Freundlich este parametrul $1/n$, care este subunitar pentru toate materialele studiate indicând, în principiu, o afinitate ridicată a acestora pentru adsorbția ionilor de Mo^{6+} .

Coeficienții de corelare obținuți la utilizarea izotermei Temkin au fost, de asemenea, mai mici comparativ cu cei obținuți pentru izoterma Langmuir, sugerând faptul că această izotermă nu descrie adsorbția ionilor de Mo^{6+} pe materialele studiate.

La aplicarea izotermei D-R s-au obținut coeficienți de corelare scăzuți. Mai mult, valorile capacității de adsorbție au fost mult diferite comparativ cu cele obținute prin modelare. Având în vedere toate aceste aspecte, putem concluziona că procesul de adsorbție a anionului molibdat pe toate materialele studiate și pe întreg intervalul de concentrații este cel mai bine reprezentat de izoterma Langmuir.

Tabelul VI.14. Parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin si Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Adsorbantul studiat	$q_{m \text{ exp,}}$ mg/g	Langmuir			Freundlich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
		K_L , L/mg	q_m calc, mg/g	R^2	K_F , mg/g	$1/n$	R^2	K_T , L/g	b_T , J/mol	R^2	K_{ad} , mol ² /kJ ²	q_s' , mg/g	R^2
Mg ₂ Fe_n	14,6	0,124	16,1	0,9979	2,69	0,426	0,9379	24,8	755	0,9603	$1,24 \cdot 10^{-6}$	12,1	0,7768
Mg ₂ Fe_r	12,9	0,127	14,2	0,9964	2,31	0,438	0,9019	19,5	820	0,9350	$2,53 \cdot 10^{-6}$	10,9	0,8582
Mg ₃ Fe_n	18,5	0,109	20,9	0,9920	2,92	0,472	0,9337	29,0	570	0,9428	$1,34 \cdot 10^{-6}$	13,7	0,7112
Mg ₃ Fe_r	16,5	0,0787	19,2	0,9926	2,01	0,534	0,8995	15,7	593	0,9695	$3,48 \cdot 10^{-6}$	13,6	0,9259
Mg ₄ Fe_n	24,7	0,102	28,2	0,9931	3,33	0,528	0,9179	18,6	417	0,9545	$1,46 \cdot 10^{-6}$	18,0	0,7791
Mg ₄ Fe_r	20,3	0,181	21,9	0,9972	4,21	0,413	0,9385	3,67	579	0,9497	$5,27 \cdot 10^{-7}$	15,6	0,7499
Mg ₂ Fe_n_450	30,0	0,151	31,5	0,9975	6,10	0,371	0,9391	2,25	485	0,9486	$2,28 \cdot 10^{-7}$	20,2	0,6170
Mg ₂ Fe_r_450	28,5	0,137	30,3	0,9983	5,15	0,403	0,9362	3,42	463	0,9619	$4,18 \cdot 10^{-7}$	20,1	0,6773
Mg ₃ Fe_n_450	37,9	0,206	39,7	0,9993	7,25	0,414	0,8800	2,34	355	0,9536	$3,49 \cdot 10^{-7}$	28,1	0,7896
Mg ₃ Fe_r_450	34,5	0,163	36,5	0,9995	6,02	0,426	0,9151	3,19	376	0,9785	$5,47 \cdot 10^{-7}$	26,2	0,8424
Mg ₄ Fe_n_450	39,9	0,422	39,4	0,9991	12,0	0,295	0,9611	1,35	487	0,9528	$3,26 \cdot 10^{-8}$	27,2	0,6845
Mg ₄ Fe_r_450	36,6	0,265	37,6	0,9989	9,07	0,337	0,9605	1,60	451	0,9788	$9,05 \cdot 10^{-8}$	25,5	0,7218

S-a urmărit identificarea mecanismului de adsorbție a ionul Mo^{6+} pe materialele adsorbante. În acest scop, acestea au fost supuse analizei prin difracție de raze X, ulterior procesului de adsorbție (Figura VI.13). Analiza spectrelor de difracție de raze X a pus în evidență faptul că după adsorbția anionului molibdat, difractogramele materialelor studiate nu au suferit modificări, toate spectrele indicând structurile specifice hidroxizilor dubli stratificați de tip piroaurit. Materialele calcinate și-au recăpătat structura stratificată după contactul cu soluția de Mo^{6+} , maximele de difracție specifice piroauritului fiind prezente, fără a exista dovezi de prezență a ionul Mo^{6+} în spațiul interlamelar (poziția vârfurilor și intensitățile acestora nu au suferit modificări substanțiale). Acest aspect indică faptul că anionul molibdat nu a dezlucuit anionul carbonat din spațiul interlamelar. De altfel, este bine cunoscut faptul că dezlucuirea anionului carbonat din structura hidroxizilor dubli stratificați este foarte dificil de realizat.

Ca atare, noi presupunem că mecanismul de reținere a ionilor Mo^{6+} pe suprafața materialelor studiate constă în adsorbția acestuia la nivelul suprafeței stratului de tip brucit, unde se manifestă forțe de natură electrostatică între straturile de tip brucit încărcate pozitiv și anionii de molibdat.

În ceea ce privește oxizii micști de Mg și Fe rezultați prin calcinare la 450 °C, în contact cu soluțiile de molibdat, aceștia s-au rehidratat și au revenit la structura caracteristică hidroxizilor dubli stratificați, ca rezultat al efectului de memorie. Aceștia au dezvoltat o capacitate de adsorbție mai mare datorită suprafeței specifice mai mari.

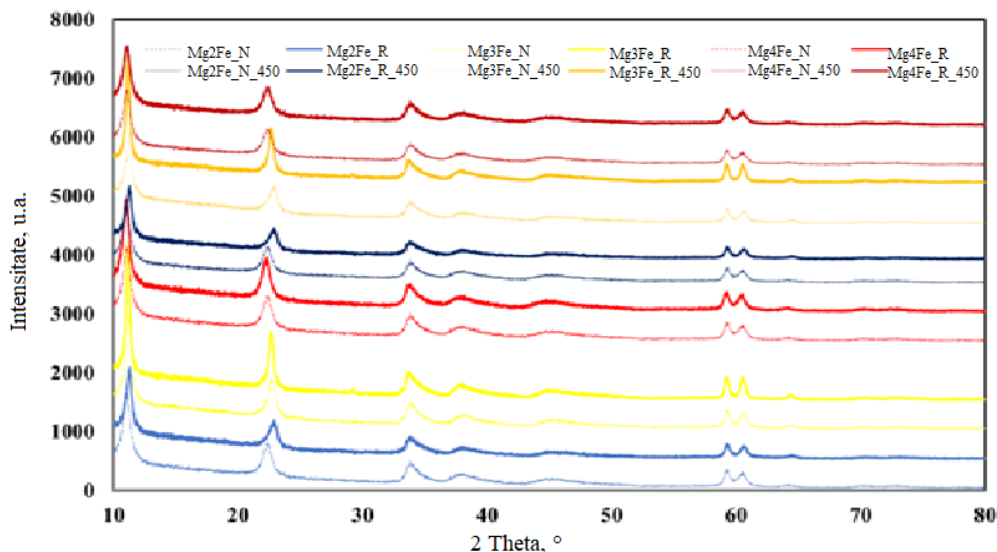


Figura VI.13. Difractogramele de raze X ale probelor studiate după adsorbția ionilor de Mo^{6+}

Capacitățile maxime de adsorbție (q_m) în raport cu ionul Mo^{6+} care au fost atinse pe doi dintre adsorbantii sintetizați de noi au fost comparate cu valorile obținute pe alte tipuri de hidroxizi dubli stratificați sau pe compuși de altă natură (tabelul VI.15) Rezultatele obținute recomandă utilizarea compușilor sintetizați în procesul de reținere a ionul Mo^{6+} .

Tabelul VI.15. Capacitățile de adsorbție ale diferiților adsorbantă dezvoltate în procesele de îndepărtare a ionilor Mo^{6+} din soluții apoase

Adsorbant	q_m mg/g	Referința bibliografică
Maghemită ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	33,4	[213]
ZnAl ₃ -Cl- LDH	114,9	[214]
ZnAl ₃ -CO ₃ -LDH	< 10	
MgFeSO ₄ -tip HT	15,5	[215]
Mg ₄ Fe_n	24,7	Studiul prezent
Mg ₄ Fe_n_450	39,9	

VI.4. Interpretarea rezultatelor privind activitatea fotocatalitică a compusului Mg₃Fe-LDH în procesul de degradare a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase

Hidroxizii dubli stratificați de tip Mg₃Fe-LDH sintetizați atât din reactivi chimici cât și din soluție de extracție din nămol cu conținut de fier au fost testați ca materiale fotocatalitice în procesul de degradare a colorantului Roșu de Congo (CR) din soluții apoase [184].

Spectrele UV-VIS ale soluțiilor cu conținut de CR înregistrate la timpi diferiți de iradiere în prezența fotocatalizatorului Mg₃Fe_n sunt prezentate în Figura VI.14. Soluțiile cu conținut de CR prezintă un maxim de absorbție în vizibil la lungimea de undă de 498 nm, atribuit tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ ale legăturilor azo. Cele două benzi de absorbție din ultraviolet, de la 340 și 235 nm, sunt atribuite tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ ale inelelor naftalenice și benzenice [216]. Prin suprapunerea spectrelor UV-VIS înregistrate în cursul procesului de fotocataliză la diferiți timpi de iradiere, se poate observa modul în care variază maximele de absorbție la cele trei lungimi de undă și se pot obține informații privind ruperea legăturilor azo răspunzătoare de decolorarea colorantului, respectiv informații cu privire la degradarea acestuia, prin deschiderea inelelor aromatice.

În timp ce ruperea legăturile azo se realizează cu ușurință prin iradierea UV, deschiderea nucleelor aromatice benzenice și naftalenice este mai dificilă. Toate cele trei maxime s-au aplatizat la momentul final al iradierii, respectiv la 180 de minute. Intensitatea de absorbție remanentă poate fi atribuită intermediarilor organici rezultați în timpul procesului de degradare fotocatalitică.

Analiza spectrelor înregistrate după adsorbția la întuneric, respectiv la diferite momente ale iradierii, indică următoarele: după 30 min adsorbție, spectrul UV-VIS indică o ușoară scădere a intensității tuturor celor trei maxime de absorbție. În cursul iradierii, intensitatea maximului de la 498 nm scade rapid, sugerând că procesul de decolorare a soluției, datorat ruperii grupării azo, decurge cu viteză relativ mare. Totodată poate fi observată o scădere graduală a adsorbției

înregistrată la 235 nm și 340 nm, asociate cu deschiderea nucleelor aromatice. Se semnalează și faptul că în spectrul înregistrat după 180 min iradiere, toate peak-urile se aplatizează. Intensitatea absorbției remanente poate fi atribuită intermediarilor organici formați în procesul degradării fotocatalitice.

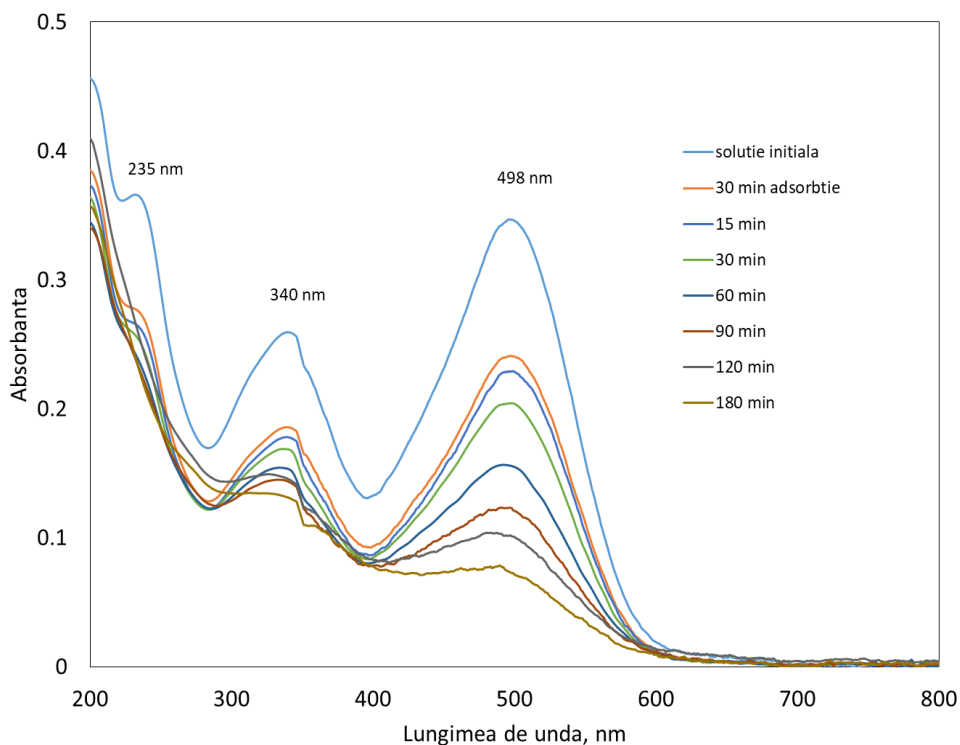


Figura VI.14. Spectrele UV-VIS ale soluțiilor cu conținut de CR la timpi diferiți de iradiere utilizând fotocatalizatorul Mg_3Fe_n . Condiții: $C_0=500$ mg/L; pH=8,75; doza de catalizator=1 g/L

În figura VI.15 se prezintă, comparativ, eficiența utilizării compușilor Mg_3Fe_r și Mg_3Fe_n în procesele de adsorbție și degradare fotocatalitică a colorantului CR din soluții apoase. În paralel, a fost realizat, în aceleași condiții de concentrație inițială a soluției și pH, un studiu de fotoliză.

Rezultatele au indicat ineficiența fotolizei, palierul de reducere a concentrației CR fiind atins la o valoare C_t/C_0 de numai 0,8. Eficiența adsorbției CR a fost de asemenea redusă, ușor mai mare la utilizarea ca adsorbant a compusului Mg_3Fe_n , echilibrul de adsorbție fiind atins în cca. 30 min. Procesul de degradare fotocatalitică a decurs cu eficiență mult mai bună, raportul C_t/C_0 atins după 180 min. iradiere fiind de 0,8.

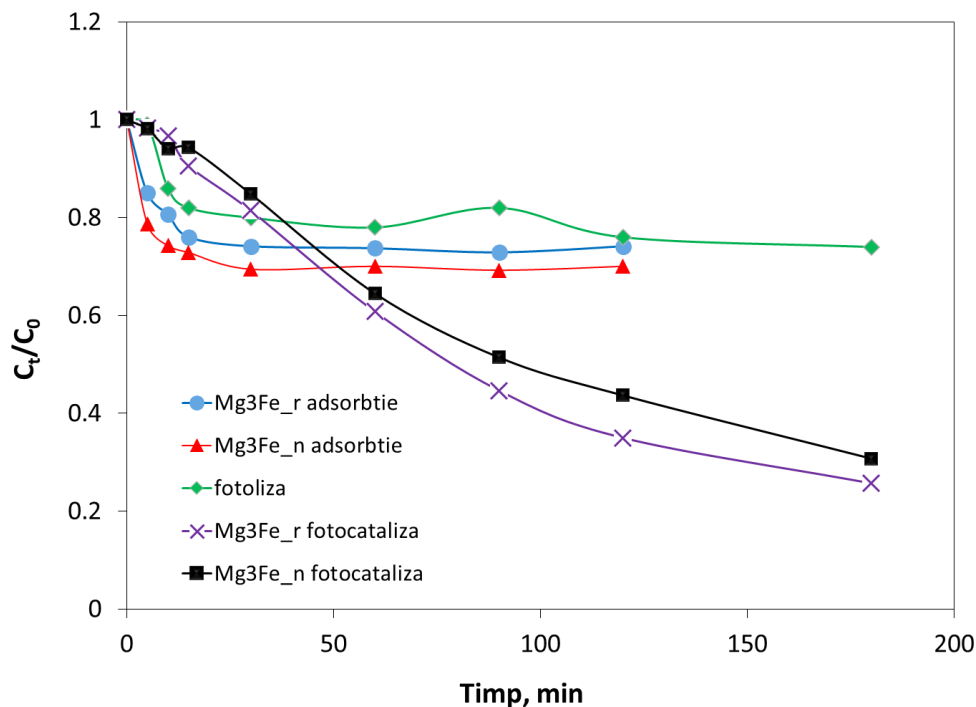


Figura VI.15. Eficiența utilizării materialelor Mg₃Fe_r și Mg₃Fe_n în procesele de fotoliza, adsorbție și degradare fotocatalitică a colorantului Congo Red. Condiții: C₀=500 mg/L; pH=8,75; doza de catalizator=1 g/L

Variația în timp a eficiențelor de decolorare atinse în prezența celor doi compuși este prezentată în Figura VI.16. După 30 de minute de adsorbție la întuneric, Mg₃Fe_n a dezvoltat o eficiență de 29,8%, sensibil mai mare decât a compusului Mg₃Fe_r pentru care s-a obținut o valoare de 23,1%. Acest rezultat era de așteptat, având în vedere cristalinitatea ușor mai scăzută a compusului Mg₃Fe_n, în structura căruia se pot regăsi ca impurități cationi metalici antrenăți din soluția precursoră de Fe³⁺ [7]. După 180 de minute de iradiere, valorile eficienței de decolorare atinse pe cei doi compuși au fost apropiate, ușor mai mare pe Mg₃Fe_r (80,2%), comparativ cu valoarea atinsă în prezența Mg₃Fe_n (78,5%). Un argument în sprijinul acestui rezultat constă tocmai în capacitatea de adsorbție mai mare a compusului Mg₃Fe_n. Acesta a adsorbit o cantitate de colorant mai mare, care poate împiedica penetrarea radiației UV la nivelul suprafeței catalizatorului [217].

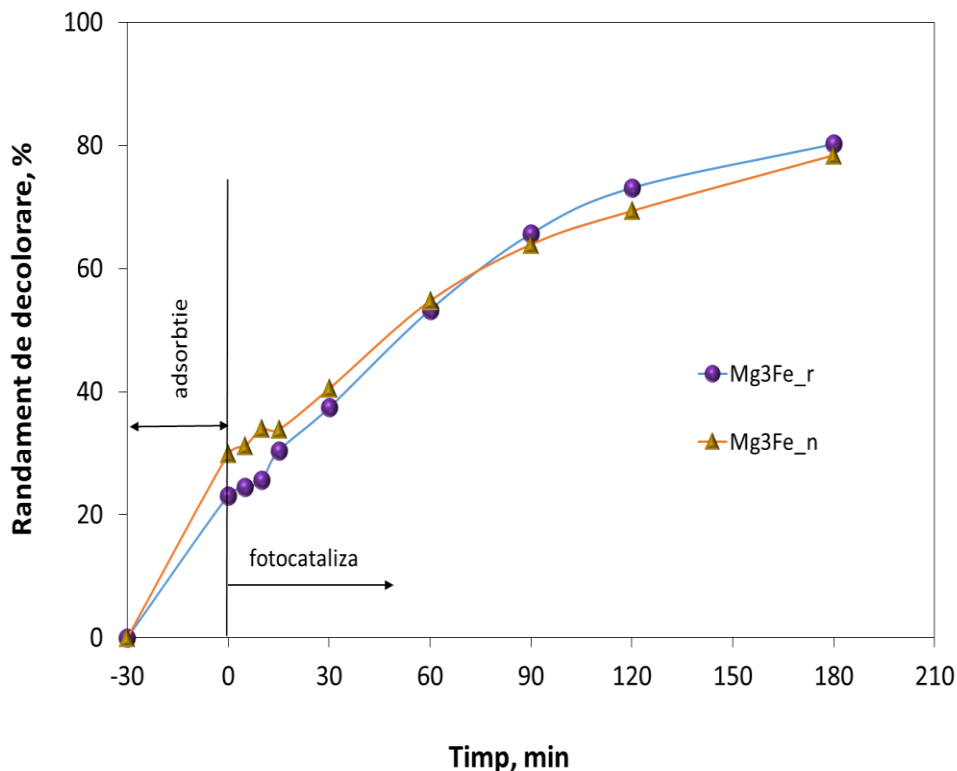


Figura VI.16. Eficiența de decolorare dezvoltată de materialele studiate în procesul de decolorare a CR din soluții apoase. Condiții de lucru: $C_0=500$ mg/L; pH=8,75; doza de catalizator=1 g/L

Procesul de decolorare și degradare a colorantului Roșu de Congo poate fi descris din punct de vedere cinetic de modelul Langmuir-Hinshelwood (relația IV.12). La concentrații reduse, de ordinul mM, acesta poate fi adus la o ecuație de pseudo-ordin-întâi (VI.13):

$$r = dC / dt = kKC / (1 + KC) \quad (\text{VI.12})$$

$$\ln(C_0 / C_t) = kKt = k_{app}t \quad (\text{VI.13})$$

In care: r – viteza de degradare/decolorare a colorantului ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

C_0 – concentrația inițială a colorantului ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_t – concentrația colorantului la timpul t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

t – timpul de iradiere (min);

k – constanta vitezei de reacție (min^{-1});

k_{app} – constanta aparentă de viteză (min^{-1})

Constanta aparentă de viteză pentru decolorarea, respectiv degradarea colorantului, k_{app} , a fost calculată din panta dreptei rezultată prin reprezentarea grafică a $\ln(C_t/C_0)$ ca funcție de timp, t , pentru ambele materiale utilizate ca fotocatalizatori (Figurile VI.17 și VI.18).

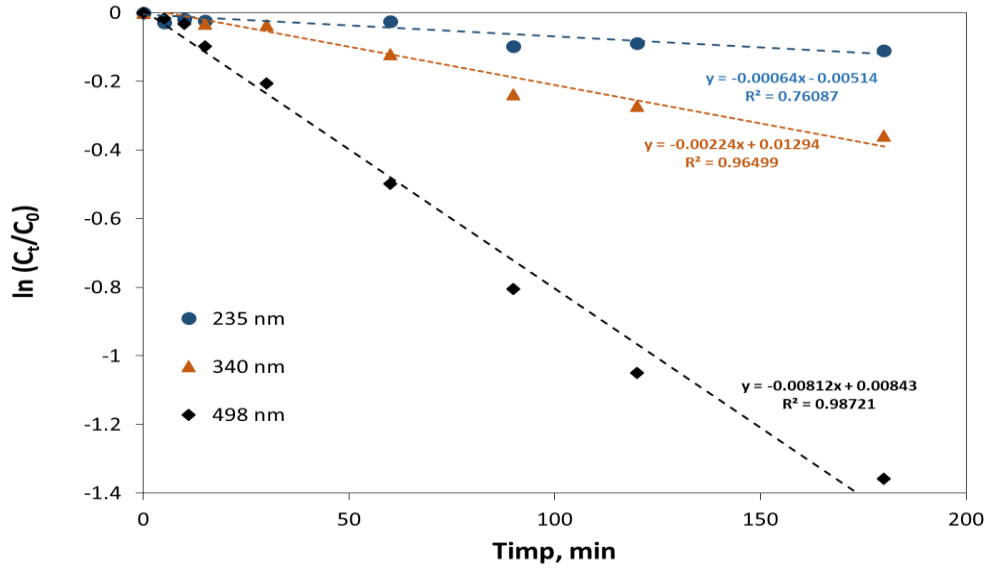


Figura VI.17. Aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru procesul de decolorare/degradare al CR pe fotocatalizatorul Mg_3Fe_r . Condiții: $C_0=500$ mg/L; pH=8,75; doza de catalizator=1 g/L

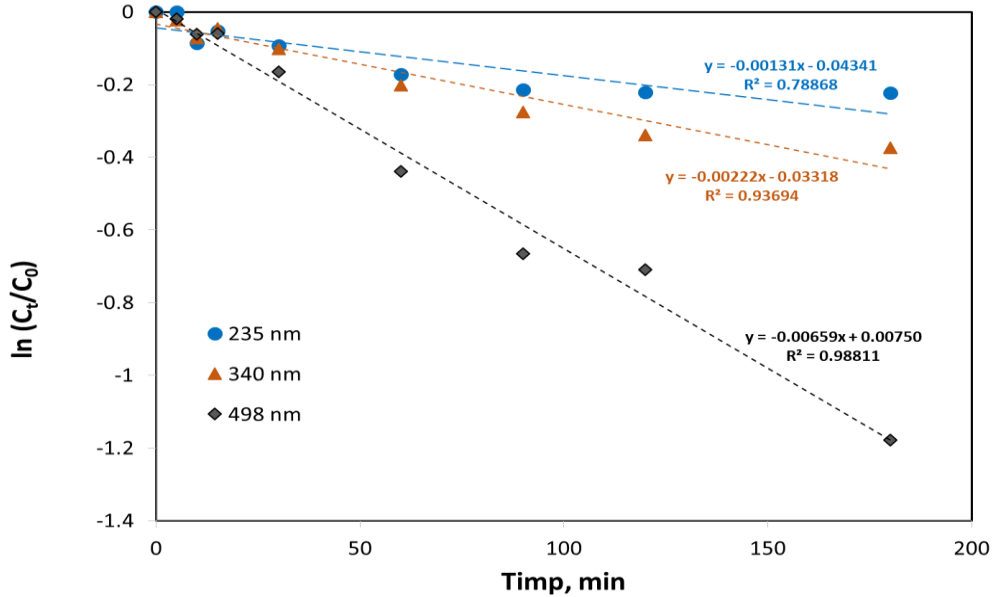


Figura VI.18. Aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru procesul de decolorare/degradare al CR in prezenta fotocatalizatorului Mg_3Fe_n . Condiții de lucru: $C_0=500$ mg/L; pH=8,75; doza de catalizator=1 g/L

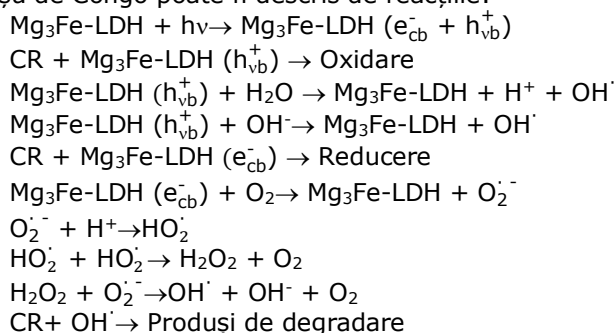
Din examinarea constantelor aparente de viteză (tabelul VI.16), se observă că procesul de decolorare pentru ambele materiale decurge cu viteză mult mai mare decât procesul de degradare. De asemenea, viteza de rupere a nucleelor naftalenice este mai mare decât cea a nucleelor tip benzen. Practic, ordinea de variație a constantelor aparente de viteză este: $k_{app,498\text{ nm}} > k_{app,340\text{ nm}} > k_{app,235\text{ nm}}$.

Procesul de decolorare și procesul de deschidere a inelului naftalenic CR are loc mai rapid în prezența Mg_3Fe_r , probabil datorită faptului că materialul are o capacitate mai mică de adsorbție. În acest caz, radiațiile UV pot accesa mai ușor suprafața catalizatorului pentru a iniția procesul de oxidare. Constanta aparentă de viteză corespunzătoare deschiderii inelului benzenic este mai mare în cazul utilizării Mg_3Fe_n ca fotocatalizator decât în cazul Mg_3Fe_r , arătând că procedeul este mai rapid, probabil datorită impurităților prezente în structura catalizatorului. Aceste impurități (de exemplu, Zn^{2+}) ar putea juca rolul catalizatorilor suplimentari pentru procesul de deschidere a inelului benzenic.

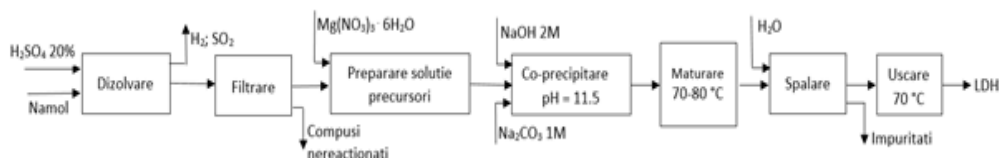
Tabelul VI.16. Constante aparente de viteză pentru procesele de decolorare/degradare și coeficienții de corelare corespunzători

	Proces de decolorare		Proces de degradare - ruperea inelului naftalenic		Proces de degradare - ruperea inelului benzenic	
	$k_{app,498}/\text{min}^{-1}$	R^2	$k_{app,340}/\text{min}^{-1}$	R^2	$k_{app,235}/\text{min}^{-1}$	R^2
Mg_3Fe_r	$8,12 \times 10^{-3}$	0,98721	$2,24 \times 10^{-3}$	0,96499	$0,64 \times 10^{-3}$	0,76087
Mg_3Fe_n	$6,59 \times 10^{-3}$	0,98811	$2,22 \times 10^{-3}$	0,93694	$1,31 \times 10^{-3}$	0,78868

Mecanismul posibil al procesului de decolorare/degradare fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo poate fi descris de reacțiile:



S-a propus o schema de flux tehnologic pentru recuperarea ionilor de fier din nămolul rezultat în procesul neutralizării cu var a apelor reziduale evacuate din industria de zincare termică și valorificarea acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați tip $Mg_xFe-LDHs$ (Schema II.2). Datele cu privire la consumul de materiale și reactivi au indicat că pentru obținerea 1 kg de $Mg_3Fe-LDH$ este necesar să se utilizeze 2,2 kg de nămol rezultat în urma procesului de zincare termică și 0,67 kg soluție concentrată de H_2SO_4 .



Schema II.2. Schema de flux pentru recuperarea și valorificarea ionilor de fier din nămolul rezultat în procesul de zincare termică sub formă de hidroxid dublu stratificat de tipul Mg_3Fe [184]

Tehnologia propusă pentru obținerea Mg_3Fe -LDH, folosind ca precursor de fier o soluție cu conținut de Fe^{3+} recuperat din nămolul rezultat în timpul procesului de zincare termică, prezintă următoarele avantaje:

- (1) cantitatea de deșeuri evacuată în mediu este redusă;
- (2) costurile de gestionare a deșeurilor din industria zincării termice sunt reduse;
- (3) elementele valoroase dintr-un nămol industrial sunt recuperate și valorificate;
- (4) consumul de materie primă pentru sinteza LDH-urilor este redus;
- (5) costul total al procesului de obținere a LDH-urilor este redus;
- (6) este un proces care poate fi pus în aplicare cu ușurință la scară industrială.

Prin urmare, metoda de sinteză a LDH-urilor abordată, pornind de la resurse secundare, reprezintă o cale viabilă, accesibilă și verde. Aceasta poate înlocui cu succes metoda tradițională de sinteză costisitoare ce utilizează intensiv resursele primare, ceea ce duce la reducerea costurilor și beneficii valoroase în ceea ce privește protecția mediului.

VI. 5. Concluzii parțiale

- ✓ Capacitatea de adsorbție a hidroxizilor dubli stratificați obținuți atât din reactivi de puritate analitică (Mg_xFe_r) cât și pentru care a fost utilizat ca precursor de Fe^{3+} soluția de extracție din nămolul de la zincare termică (Mg_xFe_n) a fost testată în procesul de reținere a anionului molibdat din soluții apoase. În procesul de adsorbție au fost testați și produșii calcinați la 450 °C;
- ✓ pH-ul optim pentru reținerea ionul Mo^{6+} a fost 6;
- ✓ Materialele calcinate au dezvoltat o capacitate de adsorbție mai mare comparativ cu cele sintetizate, această particularitate fiind pusă pe seama structurii amorfe a oxizilor micști rezultați prin calcinare și a suprafeței specifice BET mai mare;
- ✓ Ca efect al cristalinității ușor diminuate ce caracterizează hidroxizii dubli stratificați pentru care în sinteză a fost utilizată soluția de extracție ca precursor de Fe^{3+} , capacitatea de adsorbție a acestora a fost mai mare comparativ cu a compușilor sintetizați din reactivi;
- ✓ Variația în timp a capacității de adsorbție a identificat că pentru toți compușii implicați în proces, timpul optim de atingere a echilibrului a fost 60 min;
- ✓ Studiul cinetic al adsorbției ionul Mo^{6+} pentru toți compușii studiați a arătat

că procesul a respectat cu acuratețe modelul cinetic de pseudo-ordin doi (coeficienți de corelare > 0,99);

✓ Constantele de viteză k_2 au avut același ordin de mărime, fără să poată fi observată o variație semnificativă a acestora funcție de raportul Mg:Fe, de natura precursorului de fier, cât și de faptul că adsorbția s-a realizat pe compușii rezultați din sinteză sau pe cei calcinați;

✓ Un aspect important de precizat este că valorile capacității de adsorbție obținute pe cale experimentală au fost foarte apropiate de valorile obținute din modelare, pentru toate materialele studiate;

✓ Studiul echilibrului procesului de adsorbție a indicat o creștere a capacității de adsorbție dezvoltată de materialele studiate cu creșterea concentrației de echilibru până la atingerea unei valori constante, ce a corespuns saturării suprafeței adsorbantului cu anionii de molibdat;

✓ Dintre modelele de echilibru luate în calcul, modelul Langmuir a descris cel mai bine echilibrul procesului de adsorbție, pe întreg domeniul de concentrații studiat și pentru toate materialele studiate;

✓ Materialele calcinate au dezvoltat capacități maxime de adsorbție mai ridicate decât precursorii acestora, în concordanță cu rezultatele obținute de la analiza structurală și morfologică a materialelor;

✓ Analiza prin difracție de raze X a materialelor înainte de contactul cu soluția de Mo^{6+} și ulterior procesului de adsorbție, a pus în evidență faptul că, după adsorbție, difractogramele materialelor implicate în proces nu au suferit modificări, toate spectrele XRD indicând structurile specifice hidroxizilor dubli stratificați de tip piroaurit. Maximele de difracție specifice ale piroauritului au fost prezente, fără a exista dovezi de prezență a ionul Mo^{6+} în spațiul interlamelar. Acest aspect a indicat faptul că ionul Mo^{6+} nu a dezlucuit anionul carbonat din spațiul interlamelar;

✓ În baza datelor prezentate, s-a presupus că mecanismul de reținere a ionilor de Mo^{6+} din soluții apoase utilizând materialele studiate este adsorbția acestuia pe suprafață, prin interacțiuni electrostatice între straturile de tip brucit încărcate pozitiv și ionii Mo^{6+} ;

✓ Un aspect important de precizat este că valorile capacității maxime de adsorbție obținute de hidroxizii dubli stratificați provin de la o sursă secundară de fier sunt comparabile sau chiar mai mari comparativ cu alte materiale similare raportate în literatură;

✓ Întrucât prezența Fe^{3+} în structura straturilor de tip brucit poate induce activitate fotocatalitică, aceasta a fost investigată în procesul de degradare a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase folosind hidroxizii dubli stratificați Mg_3Fe sintetizați atât din reactivi chimici cât și din soluție secundară de fier drept fotocatalizatori;

✓ Analiza spectrelor UV-VIS înregistrate după diferiți timpi de iradiere a indicat o scădere rapidă a intensității picului de la 498 nm, sugerând că procesul de decolorare a soluției, datorat rușerii grupării azo, decurge cu viteză relativ mare (aspect pus în evidență și de valorile constantelor aparente de viteză); a fost, de asemenea, observată o scădere graduală a absorbției înregistrată la 235 nm și 340 nm, asociată cu deschiderea nucleelor aromatice; în spectrul UV-VIS înregistrat după 180 min de iradiere, toate picurile s-au aplatizat, iar intensitatea absorbției remanente a fost atribuită intermediarilor organici formați în procesul degradării fotocatalitice;

✓ Evaluarea eficienței procesului de adsorbție la întuneric (30 min) a indicat atingerea unei eficiențe de 29,8% pentru Mg_3Fe_n , sensibil mai mare decât a

compusului Mg_3Fe_r pentru care s-a obținut o valoare de 23,1%. Rezultatul nu a fost surprinzător, având în vedere cristalinitatea ușor mai scăzută a compusului Mg_3Fe_n , în structura căruia se pot regăsi ca impurități cationi metalici antrenăți din soluția precursoră de Fe^{3+} . După 180 de minute de iradiere, valorile eficienței de decolorare atinse, la utilizarea celor doi compuși, au fost apropiate, ușor mai mare pe Mg_3Fe_r (80,2%), comparativ cu valoarea atinsă în prezența Mg_3Fe_n (78,5%). Un argument în sprijinul acestui rezultat constă tocmai în capacitatea de adsorbție mai mare a compusului Mg_3Fe_n , care a adsorbit o cantitate de colorant mai mare, împiedicând penetrarea radiației UV la nivelul suprafeței catalizatorului;

✓ Procesul de decolorare și degradare a colorantului Roșu de Congo a fost descris din punct de vedere cinetic de modelul Langmuir-Hinshelwood;

✓ Au fost determinate constantele aparente de viteză pentru procesele de decolorare, deciclizare a nucleelor aromatice (naftalenice și benzenice); ordinea de variație a constantelor aparente de viteză a fost: $k_{app,498\text{ nm}} > k_{app,340\text{ nm}} > k_{app,235\text{ nm}}$;

✓ A fost descris, de asemenea, mecanismul posibil care a stat la baza procesului de degradare fotocatalitică a colorantului CR, în care au fost implicați cei doi fotocatalizatori;

✓ A fost propusă o schema de flux tehnologic pentru recuperarea ionilor de fier din nămolul rezultat la neutralizarea cu var a apelor reziduale evacuate din industria de zincare termică și valorificarea acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDHs$;

✓ Considerăm că, din punct de vedere practic, se justifică utilizarea hidroxizilor dubli stratificați Mg_xFe_n sub forma calcinată la 450 °C într-un proces de adsorbție a unor anioni metalici, aplicat ca treaptă de tratare terțiară a unor efluenți reziduali. Hidroxizii dubli stratificați Mg_xFe_n rezultați din sinteză pot fi aplicați în procese de degradare fotocatalitică prin iradiere în UV a efluenților cu conținut de coloranți.

CAPITOLUL VII.

Valorificarea soluției acide generate în etapa de decapare a procesului de zincare termică sub forma hidroxidului dublu stratificat Mg_4Fe -LDH și aplicarea acestuia în procesul de adsorbție

VII.1. Obiective:

- ✓ Valorificarea ionilor de Fe^{3+} din apele reziduale acide rezultate în etapa de decapare a procesului de zincare termică, sub forma hidroxidului dublu stratificat de tipul Mg_4Fe -LDH;
- ✓ Caracterizarea structurală și morfologică a hidroxidului dublu stratificat Mg_4Fe și a produsului calcinat la 450 °C;
- ✓ Aplicarea compusului sintetizat și a celui calcinat în procesul de adsorbție a ionul Mo^{6+} .

VII.2. Modul de lucru

VII.2.1. Sinteza și caracterizarea Mg_4Fe -LDH

Soluția reziduală acidă utilizată ca precursor de Fe^{3+} a provenit de la o întreprindere locală de zincare termică și a fost supusă analizei chimice în vederea determinării concentrațiilor de ioni metalici. Concentrația Fe^{2+} a fost determinată prin titrare cu soluție $KMnO_4$ (0,02 M). Concentrațiile fierului total și a altor ioni metalici prezenți în soluție au fost determinate prin spectrometrie de absorbție atomică folosind un spectrofotometru Varian SpectrAA 280 FS.

Parametrii fizico-chimici ai soluției reziduale acide sunt prezentați în Tabelul VII.1. Se poate observa că soluția reziduală conține un nivel ridicat de ioni de fier (65 g/L), astfel că se justifică utilizarea acesteia ca precursor de fier în sinteza hidroxidului dublu stratificat. Precizăm faptul că se poate conta pe o concentrație relativ constantă a ionilor de fier în soluțiile reziduale de această proveniență, întrucât, la atingerea unei limite maxime a concentrației fierului și minime a acidității, acestea sunt considerate soluții epuizate și evacuate din proces. În afară de ionii de fier, soluția reziduală conține și alți ioni metalici, dar într-o concentrație mai mică.

Tabelul VII.1. Caracterizarea fizico-chimică a soluției reziduale acide

Nr. crt.	Parametru	Valoare
1.	pH	2,15
2.	Fe	65,0 g/L
3.	Cu	57,4 mg/L
4.	Cd	0,451 mg/L
5.	Pb	15,2 mg/L
6.	Zn	565 mg/L
7.	Cl ⁻	81,7 g/L
8.	TOC	68,0 mg/L

Compusul Mg₄Fe - LDH a fost sintetizat prin metoda co-precipitării la suprataturație joasă [1]: 200 ml soluție cu concentrația 1M conținând în proporția necesară soluție reziduală de fier cu compoziția de mai sus și azotat de magneziu, la un raport molar cationic Mg:Fe de 4:1 a fost adăugată prin picurare, sub agitare continuă peste 100 ml soluție de Na₂CO₃ 1M, pH-ul suspensiei menținându-se în intervalul 10-11 folosind o soluție 2M de NaOH. Suspensia obținută a fost maturată la 70 °C timp de 20 de ore în etuvă, apoi a fost filtrată și spălată cu apă distilată, până la pH = 7, respectiv până când analiza calitativă privind prezența anionului Cl⁻ a semnalat absența acestuia în apa de spălare: la adăugarea a 2-3 picături de soluție AgNO₃ 0,1 M peste cca 5 cm³ apă de spălare cu pH acid (obținut prin adăugare de 2-3 picături de HNO₃ 0,1 M) nu s-a mai obținut un precipitat alb brânzos de AgCl. Precipitatul rezultat a fost uscat peste noapte, apoi a fost măcinat și sitat, fiind luată în lucru fracția sub 90 μm. O parte din compusul Mg₄Fe - LDH a fost calcinat timp de 3 ore la 450 °C, cu o viteză de încălzire de 10 °C/min., folosind un cuptor Nabertherm. Materialul obținut a fost denumit Mg₄Fe-450.

Cei doi compuși au fost caracterizați prin analiză prin difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), analiză prin dispersie de raze X (EDX) și analiză BET. Spectrele de difracție de raze X au fost înregistrate folosind un difractometru cu raze X Rigaku Ultima IV. Imaginile SEM au fost înregistrate cu ajutorul unui microscop Quanta FEG 250, echipat cu un cuantificator EDX de tip ZAF. Un instrument Micromeritics ASAP 2020 a fost utilizat pentru a determina suprafața specifică și volumul porilor probelor studiate.

În vederea evaluării capacității adsorbante a compușilor sintetizați, aceștia au fost aplicați pentru un proces de adsorbție a ionul Mo⁶⁺ din soluții apoase.

VII.2.2. Studii de adsorbție

Procesul de adsorbție s-a desfășurat în regim discontinuu (sistem batch) utilizând pentru agitarea probelor un agitator Julabo SW23, la o viteză de rotație constantă (200 rpm). Eficiența adsorbției a fost evaluată în condiții de variație a concentrațiilor inițiale ale soluțiilor de molibdat (15-200 mg/L Mo⁶⁺), a timpului de agitare (5 -240 min) și a temperaturii (20, 35 și 50 °C). Raportul solid: lichid între materialul adsorbant și soluția cu conținut de ionul Mo⁶⁺ a fost de 1 g/L. pH-ul inițial al soluției a fost ajustat la pH = 6,0 ± 0,5, valoare identificată ca optimă atât în studiile noastre anterioare, cât și în literatură [189, 218].

După fiecare experiment de adsorbție, separarea adsorbantului s-a realizat prin filtrare, soluția fiind supusă analizei în vederea determinării concentrației Mo⁶⁺. Concentrația Mo⁶⁺ a fost determinată prin spectrometrie de adsorbție atomică, utilizând un spectrometru de adsorbție atomică Varian SpectrAA 280 FS.

Determinarea capacității de adsorbție s-a realizat conform relației VI.1.

VII.3. Caracterizarea structurală și morfologică a compușilor Mg₄Fe-LDH și Mg₄Fe-450

VII.3.1. Analiza prin difracție de raze X

Difractogramele de raze X ale compusului rezultat din sinteză (Mg₄Fe-LDH) și a celui rezultat în urma calcinării la 450 °C sunt prezentate în Figura VII.1. În difractograma compusului Mg₄Fe a fost pusă în evidență o fază cristalină unică ce corespunde piroauritului. La unghiurile de difracție $2\theta = 11,05^\circ$ și $2\theta = 22,49^\circ$ se găsesc picurile bazale ale planurilor (0 0 3), respectiv (0 0 6), caracteristice hidroxizilor dubli stratificați. Picurile corespunzătoare planurilor nebazale (1 1 0) și (1 1 3), de asemenea caracteristice hidroxizilor dubli stratificați, se găsesc la unghiurile $2\theta = 59,35^\circ$, respectiv $2\theta = 60,58^\circ$.

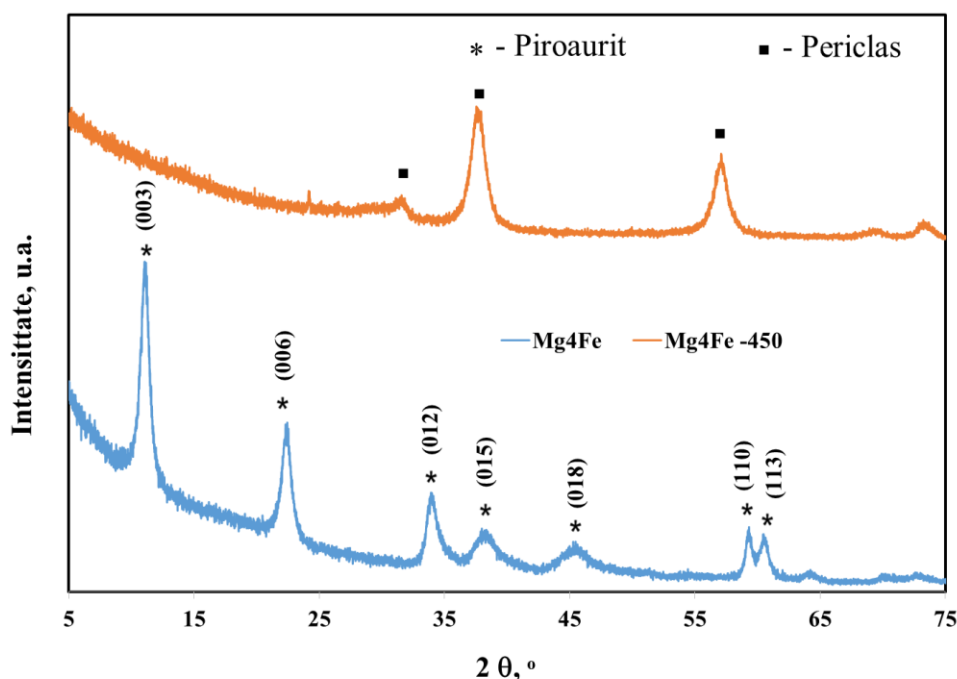


Figura VII.1. Difractogramele de raze X ale compușilor Mg₄Fe-LDH și Mg₄Fe-450

Pornind de la simetria romboedrică a piroauritului, au fost calculați parametrii parametrilor celulei unitare a și c , folosind legea lui Bragg.

Parametrul celulei unitare a reprezintă distanța dintre doi cationi adiacenți în interiorul stratului de tip brucit și este calculată cu relația:

$$a = 2 \cdot d_{(110)} = 3,11 \text{ \AA}$$

c reprezintă grosimea stratului (format dintr-un strat de hidroxid mixt și un interstrat) și se poate calcula conform relației:

$$c = 3 \cdot d_{(003)} = 23,9 \text{ \AA.}$$

unde: $d = \lambda / 2 \sin \theta$ și $\lambda = 1,54056 \text{ \AA.}$

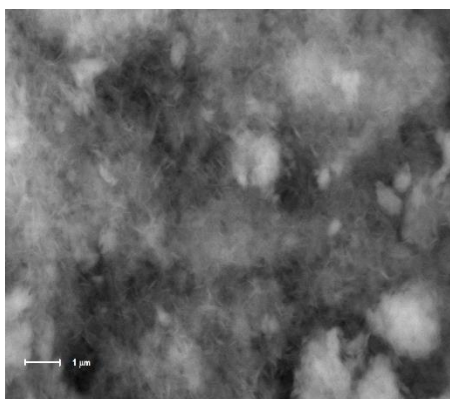
Rezultatele obținute sunt în acord cu alte rezultate raportate în literatura de specialitate [179, 184, 219].

S-a constatat că ionii metalici prezenți în soluția reziduală, care sunt în proporție redusă (sub 5%) față de fier, nu au indus formarea de faze cristaline secundare în structura $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$.

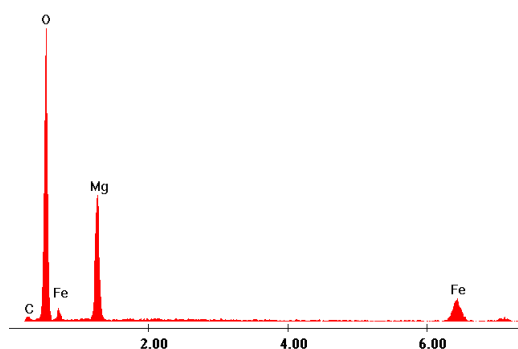
În difractograma compusului rezultat prin calcinare a fost identificată o fază cu cristalinitate redusă corespunzătoare MgO (periclas), cationii Fe^{3+} fiind probabil dispersați în structura amorfă a materialului. Absența în difractograma compusului calcinat a unor faze cristaline ale Fe^{3+} este consecința raportului mare $\text{Mg}:\text{Fe}$ (4:1) din precursorul $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ cât și temperaturii relativ scăzute a activării termice (450 °C). Este de așteptat ca proba calcinată, care are caracter predominant amorf, să dezvolte o capacitate de adsorbție mai mare comparativ cu a hidroxidului dublu stratificat $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$.

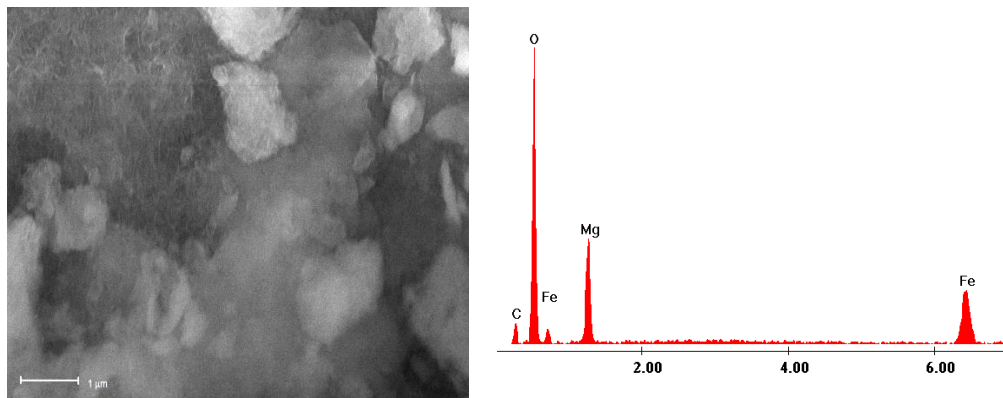
VII.3.2. Analiza caracteristicilor morfologice

Structura morfologică a celor doi compuși poate fi observată din imaginile SEM prezentate în Figura V.2. $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ prezintă o structură aerată a unor particule cu aspect pufos. Prin calcinare, proba devine mai amorfă, suprafața având aspectul unor flori de bumbac.



(a)





(b)

Figura VII.2. Imaginile SEM și spectrele EDX ale compușilor:
(a) Mg_4Fe ; (b) $Mg_4Fe-450$.

Din spectrele EDX prezentate în Figura VII.2. se pot observa picurile elementelor Mg și Fe, caracteristice materialelor obținute prin sinteză, respectiv calcinare. Nu apar picuri caracteristice celorlalți cationi metalici prezenți în soluția de precursor, ceea ce confirmă faptul că prezența lor nu afectează structura Mg_4Fe sintetizat.

În Tabelul VII.2. se prezintă valorile raportului molar Mg:Fe determinat pe cale experimentală pentru cei doi compuși, suprafața specifică aferentă și volumul porilor

Impuritățile prezente în soluția reziduală de decapare au fost analizate în soluțiile de spălare ale hidroxidului dublu stratificat sintetizat, în probele solide obținute (cea sintetizată și cea calcinată) și în soluțiile rezultate după adsorbția Mo^{6+} . Se poate observa (Tabelul VII.2) că, prin analiza chimică, o parte din aceste impurități pot fi găsite în probele solide sintetizate. Concentrația mică a acestora (sub 2%), este motivul pentru care aceste metale nu apar la analiza EDX și RX (sunt sub limitele de detecție de 5% ale metodelor analitice (instrumentale) utilizate). A fost investigată posibilitatea prezenței acestor impurități în ultima apă de spălare a probei sintetizate și în soluțiile filtrate obținute după experimentele de adsorbție a Mo^{6+} . Analiza chimică nu a detectat aceste metale, astfel că se poate afirma că impuritățile prezente în probele solide utilizate drept adsorbanți nu sunt antrenate în soluție, odată ce au fost înglobate în structura solidă a hidroxizilor dubli stratificați.

Tabelul VII.2. Proprietățile fizice și chimice ale probelor studiate

Parametri		Mg_4Fe	$Mg_4Fe-450$
Raport molar Mg:Fe	teoretic	4	4
	experimental	3,98	4,08
S_{BET} (m^2/g)		101	192
V_p (cm^3/g)		0,536	0,802
Cd, %		0,16	0,08
Pb, %		0,12	0,22
Zn, %		1,19	1,59

VII.4. Rezultate ale studiilor de adsorbție a ionul Mo^{6+} pe compușii $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ și $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$

VII.4.1. Studiul echilibrului procesului de adsorbție

Izotermele de echilibru care reprezintă dependența capacităților de adsorbție dezvoltate de $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ și $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$ în funcție de concentrațiile Mo^{6+} la echilibru sunt prezentate în figura VII.3. Cu creșterea concentrației inițiale a soluțiilor de Mo^{6+} , gradul de ocupare a centrilor activi disponibili pentru adsorbție crește, și prin urmare, valorile capacității de adsorbție ale celor doi compuși implicați în proces crește. $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ a dezvoltat o capacitate experimentală maximă de adsorbție în procesul de îndepărtare a Mo^{6+} din soluții apoase de 39,9 mg/g. Datorită efectului de memorie, proba calcinată a prezentat o capacitate maximă experimentală de adsorbție mai mare cu aproape 50% ($q_{\text{mexp}} = 52,8$ mg/g). Alte studii raportate în literatură, de asemenea, prezintă capacități mai mari de adsorbție pentru probele calcinate în comparație cu probele precursorare [222].

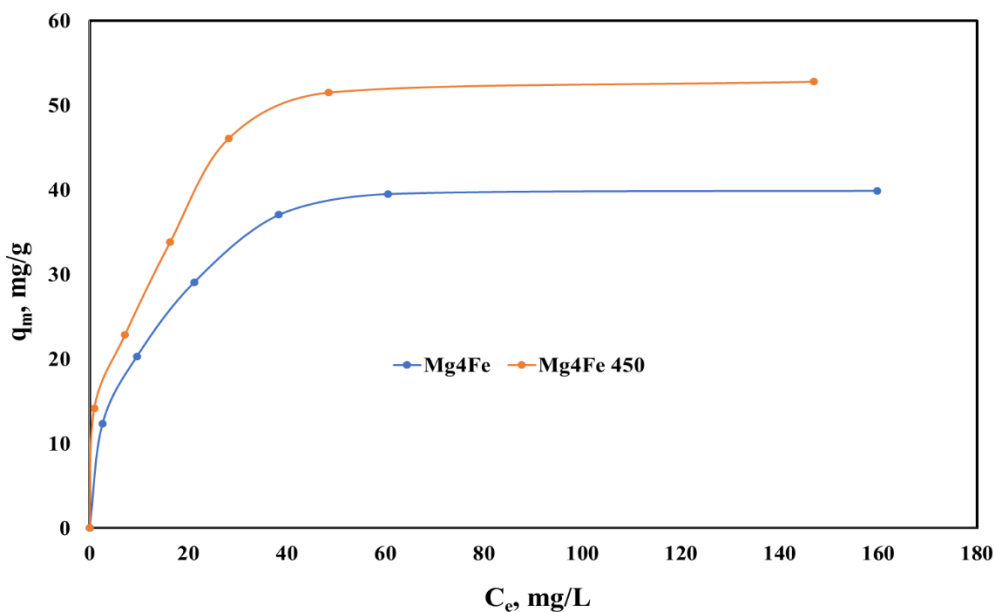


Figura VII.3. Izoterma de echilibru pentru procesul de adsorbție a Mo^{6+} din soluții apoase

Studiile de adsorbție au ca scop determinarea capacității maxime de adsorbție a adsorbantilor studiați pentru a putea realiza proiectarea la scară industrială. Prin urmare, izotermele Langmuir (ecuația VI.6.), Freundlich (ecuația VI.7.), Temkin (ecuația VI.8.) și Dubinin-Radushckevich (DR) (ecuația VI.9.) în forma lor liniară au fost utilizate în acest scop [218, 220, 221]. Izoterma Langmuir presupune că procesul de adsorbție are loc într-un singur strat pe o suprafață uniformă din punct de vedere energetic, care conține site-uri echivalente ale adsorbantilor studiați. Izoterma Freundlich este utilizată pentru a exprima afinitatea

adsorbantului studiat față de poluantul reținut. O modelare fidelă a rezultatelor experimentale după izoterma Temkin, indică o suprafață adsorbantă heterogenă din punct de vedere energetic. Pentru a proiecta adsorbția de echilibru în procesul de îndepărtare a Mo^{6+} folosind ca materiale adsorbante $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ și $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$, s-au realizat reprezentările liniare ale izotermelor menționate (Figura VII.4.), iar parametrii de echilibru obținuți împreună cu coeficienții de regresie sunt prezentați în Tabelul VII.3.

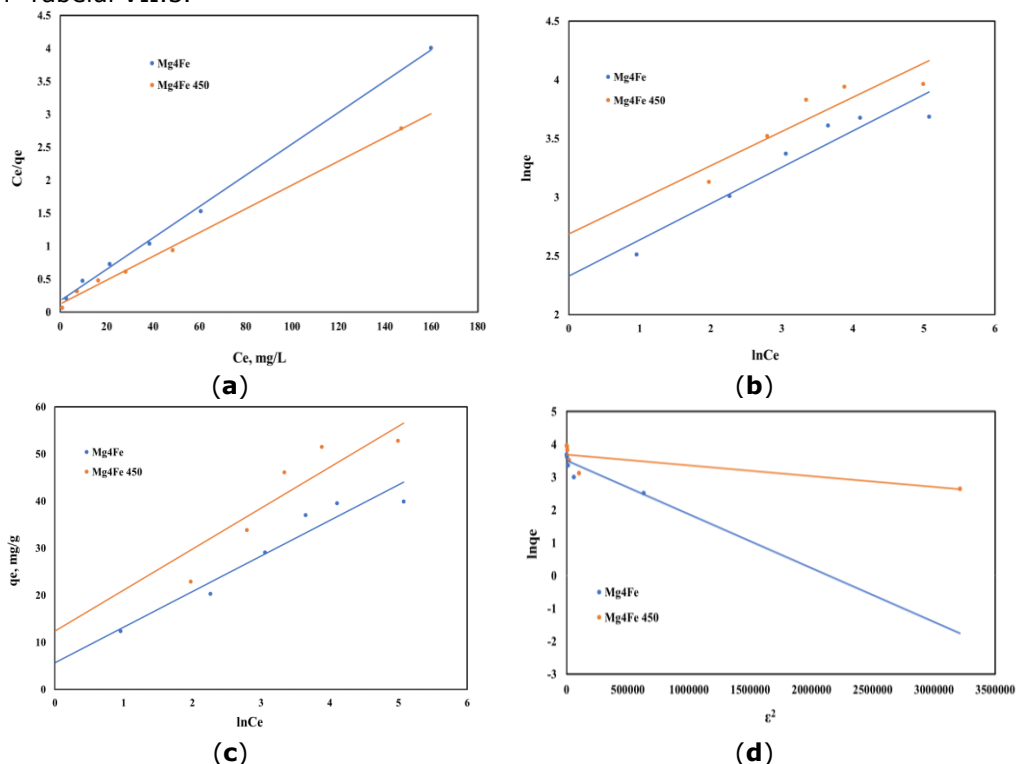


Figura VII.4. Reprezentările liniare ale izotermelor de echilibru pentru adsorbția ionul Mo^{6+} pe materialele studiate: (a) Langmuir; (b) Freundlich; (c) Temkin; (d) Dubinin–Radushkevich

Comparând parametrii izotermelor de echilibru prezentate în Tabelul VII.3, se poate concluziona că adsorbția ionul Mo^{6+} din soluții apoase urmează izoterma Langmuir, adsorbția având loc în strat monomolecular pe suprafețele uniforme energetic ale materialelor $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ și $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$. Această concluzie derivă din valorile aproape unitare ale coeficienților de corelare obținuți prin aplicarea izotermelor Langmuir și din faptul că nu există o diferență semnificativă între capacitatea maximă de adsorbție calculată și cea determinată experimental.

Ambele materiale studiate au prezentat afinitate pentru îndepărtarea ionilor Mo^{6+} (parametrul $1/n < 1$).

Cei mai mici coeficienți de regresie au fost obținuți pentru izoterma D-R. Totodată, au fost obținute valori diferite pentru capacitățile de adsorbție monomoleculare q_s obținute prin modelare și valorile obținute experimental [220, 221].

Tabelul VII.3. Parametrii izotermelor de echilibru pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Tipul izotermei	Parametru	Adsorbant	
		Mg ₄ Fe-LDH	Mg ₄ Fe-450
Langmuir	K_L , L/mg	0,137	0,151
	q_m calc, mg/g	42,1	55,2
	R^2	0,9981	0,9964
Freundlich	K_F , mg/g	9,33	14,7
	$1/n$	0,3086	0,2908
	R^2	0,9112	0,9330
Temkin	K_T , L/g	1,006	1,016
	b_T , J/mol	875	758
	R^2	0,9286	0,9074
Dubinin-Radushkevich	K_{ad} , mol ² /kJ ²	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
	q_s , mg/g	33,2	40,04
	R^2	0,7725	0,6644

VII.4.2. Studiul cinetic

Studiile cinetice au urmărit evaluarea timpului optim necesar stabilirii echilibrului dintre ionii Mo^{6+} și adsorbantii studiați. Experimentele privind variația capacității de adsorbție cu timpul de agitare au fost efectuate la trei temperaturi (Figura VII.5). Adsorbția Mo^{6+} a avut loc destul de rapid în primele minute de contact între adsorbant și adsorbit, mai ales atunci când în proces a fost utilizată proba calcinată. După 60 de minute de agitare, capacitatea de adsorbție a crescut lent, astfel încât se poate considera că echilibrul s-a realizat în 60 de minute pentru toate cele 3 temperaturi studiate și pentru ambele materiale adsorbante. Creșterea temperaturii a determinat o ușoară creștere a capacității de adsorbție a Mg₄Fe și Mg₄Fe-450.

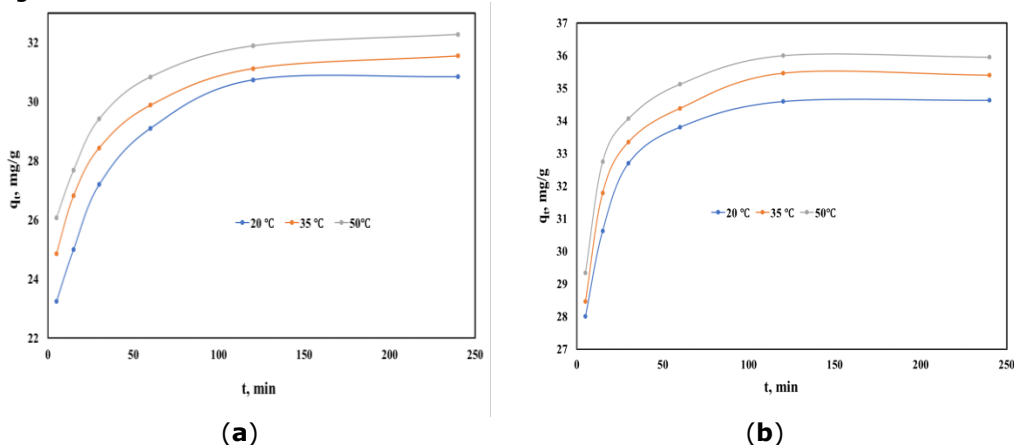


Figura VII.5. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a ionul Mo^{6+} la diferite valori ale temperaturii: **a)** Mg₄Fe; **b)** Mg₄Fe-450

Modelele cunoscute de pseudo-ordin unu (ecuația VI.3), pseudo-ordin doi (ecuația VI.4) și difuzia intraparticulă (ecuația VI.5) au fost utilizate pentru modelarea cinetică a datelor de adsorbție a Mo^{6+} pe materialele studiate [219, 220, 222]. Reprezentările liniare ale modelelor cinetice sunt prezentate în Figurile VII.6 – VII.8, iar parametrii cinetici împreună cu coeficienții de corelare obținuți sunt rezumați în Tabelul VII.4.

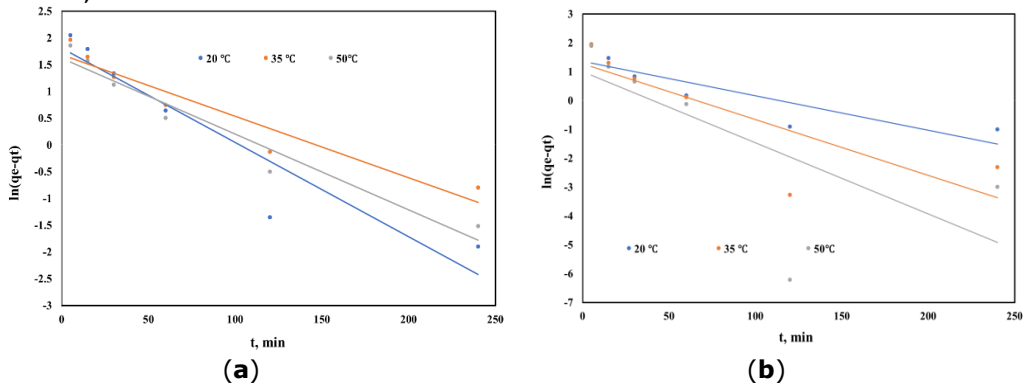


Figura VII.6. Modelul cinetic de pseudo-ordin unu pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate: a) Mg_4Fe și b) $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$

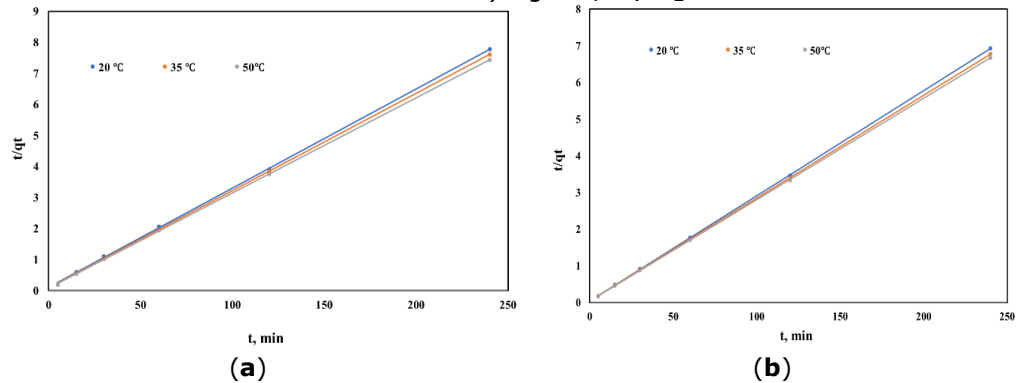


Figura VII.7. Modelul cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate: a) Mg_4Fe și b) $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$

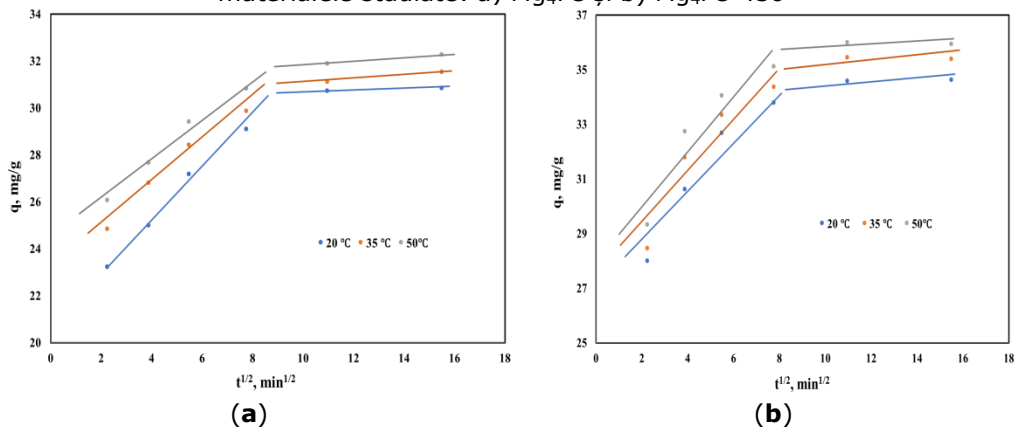


Figura VII.8. Modelul cinetic difuzia intra particulă pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate: a) Mg_4Fe și b) $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$

Tabelul VII.4. Parametrii cinetici pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Model cinetic	Parametru	Adsorbant					
		Mg_4Fe			$\text{Mg}_4\text{Fe 450}$		
		20 °C	35 °C	50 °C	20 °C	35 °C	50 °C
	$q_{e\text{exp}}$, mg/g	31,0	32,0	32,5	35,0	35,5	36,0
Pseudo-ordin unu	k_1 , min^{-1}	0,0176	0,0115	0,0142	0,0120	0,0194	0,0247
	q_e calc, mg/g	6,09	5,37	5,04	3,91	3,59	2,72
	R^2	0,8887	0,9189	0,9478	0,7772	0,6894	0,5104
Pseudo-ordin doi	k_2 , $\text{min}/(\text{mg/g})$	0,00934	0,0109	0,0119	0,0137	0,0163	0,0185
	q_e calc, mg/g	31,4	31,8	32,6	35,0	35,7	36,2
	R^2	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
Difuzia intraparticulă	k_{int}	1,082	0,909	0,874	1,051	1,038	1,004
	R^2	0,9905	0,9777	0,9850	0,9356	0,8901	0,8780

Din reprezentarea liniară a datelor experimentale utilizând modelele cinetice de pseudo-ordin unu și pseudo-ordin doi (Figurile VII.6 și VII.7) și din valorile parametrilor obținuți prin modelare (Tabelul VII.4) se poate concluziona că adsorbția ionul Mo^{6+} pe $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ și, respectiv, $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$, este cel mai bine descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi. În acest caz, pentru toate cele trei temperaturi studiate, s-au obținut coeficienți de corelare aproape unitari, iar capacitățile de adsorbție calculate sunt similare cu cele determinate experimental.

Deoarece modelul cinetic de pseudo-ordin doi poate fi utilizat pentru a simula datele experimentale privind ionul Mo^{6+} pe materialele studiate înseamnă că procesul este controlat de un proces de chemosorbție [219, 222, 223].

Prin simularea datelor experimentale conform modelului de difuzie intraparticulă (Figura VII.8) se poate observa că drepte nu trec prin origine, ceea ce indică faptul că etapa determinantă de viteză pentru adsorbția Mo^{6+} nu este difuzia intraparticulă. De asemenea, linia dreaptă prezintă după un timp o fragmentare care sugerează un proces de adsorbție mai complex. Îndepărtarea rapidă a Mo^{6+} în primele minute de contact între adsorbant și adsorbit este controlată de difuzia prin filmul de lichid care înconjoară particula de adsorbant, când are loc și acoperirea suprafețelor adsorbante studiate cu ionul Mo^{6+} . După acoperirea suprafeței, are loc transportul ionul Mo^{6+} în interiorul particulelor adsorbante, așa cum sugerează a doua dreaptă obținută prin reprezentarea grafică a $q=f(t^{1/2})$ (Figura VII.8) [219].

VII.4.3. Studii termodinamice

Din reprezentarea grafică a ecuației Arrhenius ($\ln(k_2)$ vs $1/T$) a fost determinată energia de activare necesară procesului de adsorbție a Mo^{6+} pe materialele studiate (Figura VII.9). Valoarea energiei de activare oferă informații cu privire la tipul procesului de adsorbție (proces de natură fizică, când $E_a < 4,2$ kJ/ mol

sau de natură chimică, când $E_a > 4,2$ kJ/mol) [191]. Energia de activare determinată pentru procesul de adsorbție ionul Mo^{6+} pe $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ a fost 6,37 kJ/mol și, respectiv, 7,89 kJ/mol pe $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$, indicând natura chimică a procesului de adsorbție (Tabelul VII.5).

Constanta de echilibru termodinamic, K_d , definită drept raportul dintre concentrația Mo^{6+} în faza solidă și în soluție la echilibru, a fost utilizată pentru a calcula energia liberă Gibbs (ΔG°), la temperaturile studiate. Reprezentarea grafică a ecuației van't Hoff a permis determinarea parametrilor termodinamici, entalpia (ΔH°) și entropia (ΔS°) [219, 222, 223]. Reprezentarea Van't Hoff este redată în Figura VII.10 și parametrii termodinamici calculați sunt prezentați în Tabelul VII.5.

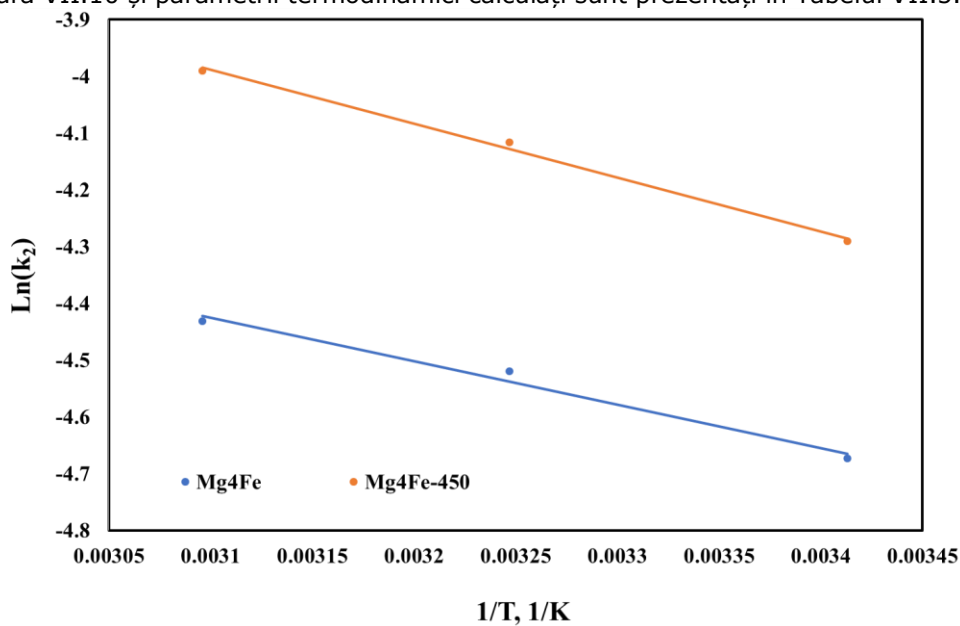


Figura VII.9. Reprezentarea grafică a ecuației lui Arrhenius pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

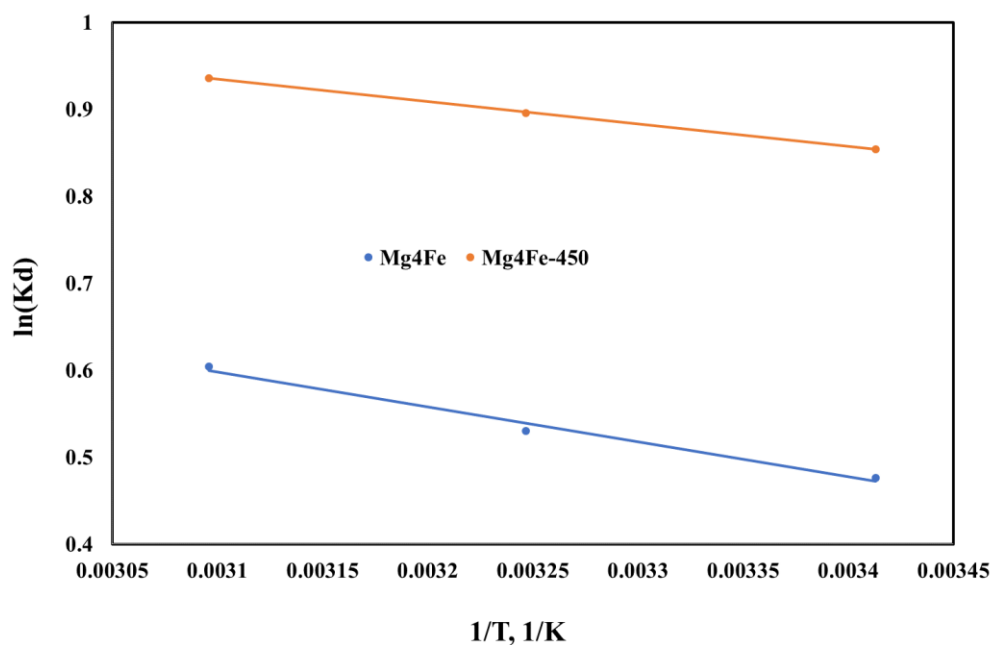


Figura VII.10. Reprezentarea izotermei Van't Hoff pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Tabelul VII.5. Parametrii termodinamici pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Parametru	Adsorbant	
	Mg ₄ Fe	Mg ₄ Fe 450
E_a , kJ/mol	6,37	7,89
ΔH° , kJ/mol ⁻¹	3,35	2,14
ΔS° , J/(mol·K)	15,3	14,4
R^2	0,9869	0,9997
ΔG° , kJ/mol	293 K	-1,13
	308 K	-1,36
	323 K	-1,59

Procesul de adsorbție a ionul Mo^{6+} pe materialele studiate este un proces endoterm, datorită valorilor pozitive obținute pentru ΔH° și de asemenea spontan, deoarece energia liberă Gibbs prezintă valori negative, care scad odată cu creșterea temperaturii. De asemenea, valorile pozitive ale entalpiei ΔH° și, respectiv, ale entropiei ΔS° sugerează că, în timpul procesului de adsorbție, la interfața solid-lichid crește dezordinea și adsorbția are loc prin interacțiuni chimice [223].

VII.5. Manifestarea efectului de memorie

După adsorbție, materialele solide au fost recuperate prin filtrare și au fost supuse analizei prin difracție de raze X. Difractogramele de raze X ale Mg_4Fe -LDH și Mg_4Fe - 450 după adsorbție sunt prezentate în Figura VII.11.

Materialul sintetizat, Mg_4Fe , nu a suferit nici o schimbare în structura lui cristalină după adsorbție, parametrii celulei unitare $a = 3,11 \text{ \AA}$ și $c = 24,0 \text{ \AA}$ fiind practic identici cu cei calculați înainte de adsorbție: $a = 3,11 \text{ \AA}$ și $c = 23,9 \text{ \AA}$. Acest lucru demonstrează că adsorbția anionului molibdat a fost efectuată pe suprafața LDH și nu prin schimb de anioni, cunoscut fiind faptul ca anionul carbonat este cel mai dificil de înlocuit dintre anionii prezenți în straturile interlamelare ale hidroxizilor dubli stratificați. Pe de altă parte, așa cum se arată în Figura VII.11, materialul calcinat, Mg_4Fe -450, și-a recăpătat structura de hidroxid dublu stratificat, toate picurile caracteristice ale piroauritului fiind prezente în difractogramă. Parametrii celulei unitare ai Mg_4Fe -450 după adsorbție ($a = 3,12 \text{ \AA}$ și $c = 24,7 \text{ \AA}$) au sugerat că procesul de rehidratare a materialului calcinat, datorat efectului de memorie, a fost dezvoltat prin adsorbția ionul Mo^{6+} din soluție și încorporarea în spațiul interlamelar al LDH. În timpul adsorbției ionul Mo^{6+} pe proba calcinată, în locul ionilor carbonat din atmosferă sunt intercalați ionii Mo^{6+} din soluție. Argumentul constă în valoarea parametrului c al celulei unitare ($c = 24,7 \text{ \AA}$), valoare mai mare decât în cazul în care în spațiul interstrat se găsesc doar anioni carbonat, deoarece volumul anionului de MoO_4^{2-} este mai mare decât cel al CO_3^{2-} ($V_{MoO_4^{2-}} = 0,088 \text{ nm}^3$; $V_{CO_3^{2-}} = 0,061 \text{ nm}^3$) [224]. Retenția Mo^{6+} prin efectul de memorie în spațiile interstrat cât și prin adsorbție pe suprafața Mg_4Fe -450 explică valoarea mare a capacității de adsorbție dezvoltată de acest material comparativ cu precursorul său [225].

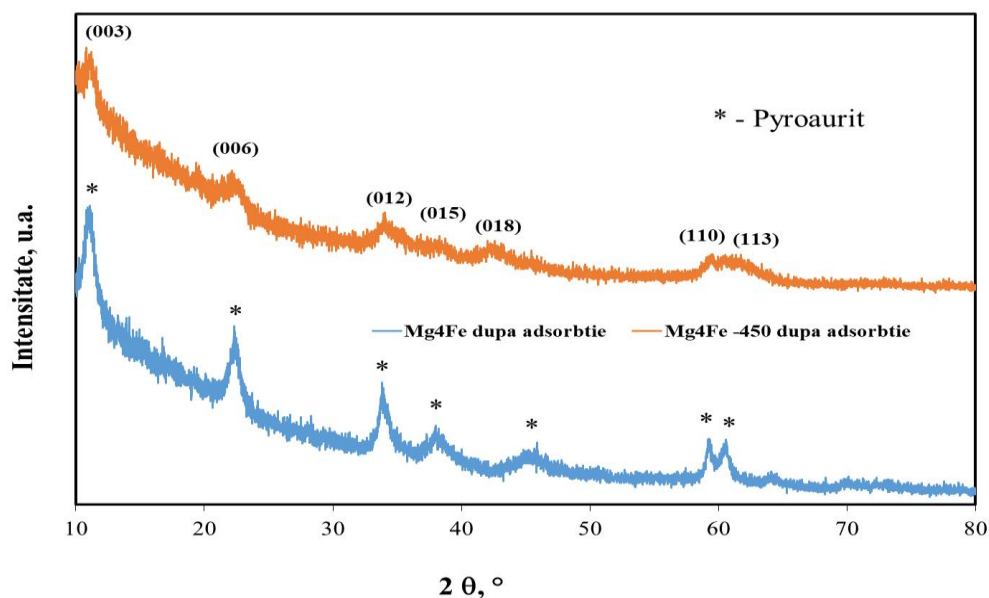


Figura VII.11. Difractogramele de raze X ale compușilor Mg_4Fe -LDH și Mg_4Fe -450 după adsorbția ionul Mo^{6+}

VII.6. Concluzii parțiale

✓ Acest studiu raportează sinteza unui nou hidroxid dublu stratificat, $Mg_4Fe-LDH$, folosind ca precursor de fier o sursă secundară - soluția reziduală acidă rezultată din etapa de decapare a procesului de zincare termică;

✓ Compusul sintetizat pe această cale a prezentat proprietăți similare cu ale compușilor sintetizați din reactivi puri;

✓ Analiza prin difracție de raze X a pus în evidență faptul că alți cationi metalici prezenți în soluția reziduală în concentrații reduse, nu afectează structura hidroxidului dublu stratificat obținut;

✓ $Mg_4Fe-LDH$ și produsul său calcinat au prezentat proprietăți eficiente de adsorbție în procesul de îndepărtare a ionul Mo^{6+} din soluții apoase;

✓ Metoda propusă pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDH$ care folosește ca precursor de Fe^{3+} soluția de extracție din nămol de la zincare termică, respectiv soluția acidă reziduală din etapa de decapare a aceluiași proces prezintă multiple beneficii:

(1) determină scăderea costurilor pe care le presupune sinteza LDH-urilor;

(2) utilizarea parțială a soluției acide reduce costul neutralizării în ansamblu;

(3) are loc o reducere a volumului de deșeuri evacuate în mediu, și

(4) reduce la minimum utilizarea materiilor prime.

VIII. Concluzii finale

Tematica tezei de doctorat se înscrie pe direcția dezvoltării unor tehnologii de valorificare a elementelor valoroase din deșeuri industriale sub formă de compuși cu potențial aplicativ larg.

Obiectivul principal al tezei de doctorat constă în cercetări avansate pe direcția recuperării ionilor ferici din nămoluri/ape reziduale generate în procesul de zincare termică și a valorificării acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați, cu aplicabilitate în procese de tratare avansată a unor efluenți industriali reziduali.

Lucrarea aduce contribuții originale la sinteza și caracterizarea hidroxizilor dubli stratificați de tip Mg_xFe , compuși cu caracter multifuncțional, care pot aduce beneficii în raport cu mediul, prin aplicare în procese de adsorbție, schimb ionic și fotocataliză heterogenă.

Pentru atingerea obiectivului principal, au fost abordate următoarele direcții de cercetare:

- A. Obținerea printr-un proces de extracție din nămolul de la zincare termică a soluției cu conținut de ioni Fe^{3+} , utilizată ca precursor de fier în sinteza hidroxizilor dubli stratificați.
- B. Sinteza și caracterizarea hidroxizilor dubli stratificați de tip Mg_xFe -LDH cu folosirea soluției rezultate în procesul de extracție, respectiv a apelor acide cu conținut de ioni ferici generate în etapa de decapare din procesul de zincare termică.
- C. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

Pe baza obiectivelor specifice fiecărei direcții de cercetare a fost detaliat planul de lucru experimental, care a cuprins sinteza celor șase hidroxizi dubli stratificați de tip Mg_xFe -LDH și caracterizarea chimică, morfologică și structurală a acestora cât și a produșilor de calcinare. S-a urmărit, de asemenea, corelarea caracteristicilor compușilor sintetizați și caracterizați cu eficiențele acestora în procesele de adsorbție și degradare fotocatalitică.

1. Extracția ionilor Fe^{3+} din nămolul generat în etapa de neutralizare a apelor reziduale rezultate din procesul de zincare termică

Identificarea condițiilor optime de extracție a ionilor de fier din nămolul rezultat în procesul de zincare termică utilizând ca agenți de extracție acizi anorganici

În procesul de extracție a ionilor ferici din nămolul de la zincare termică au fost utilizați trei acizi anorganici: HCl, HNO_3 și a fost studiată influența principalilor parametri de proces (natura și concentrația agentului de extracție, excesul de agent de extracție și durata procesului) asupra gradului de extracție.

Nămolul folosit în procesul de extracție a fost caracterizat din punct de vedere chimic, structural și morfologic. Analiza chimică a pus în evidență un conținut ridicat în ioni Fe^{3+} (34,4%) și, respectiv, în ioni Ca^{2+} (8,95%). Alți ioni metalici identificați în concentrații reduse au fost: Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} și Mn^{2+} .

Analiza prin difracție de raze X a nămolului a pus în evidență două faze cristaline: oxihidroxidul de fier - $\text{FeO}(\text{OH})$ și carbonatul de calciu - CaCO_3 , cu toate ca structura acestuia este preponderent amorfă. Prezența carbonatului de calciu poate fi argumentată prin faptul că agentul de neutralizare utilizat pentru tratarea soluțiilor reziduale generate în procesul de zincare a fost laptele de var. Spectrul FTIR a confirmat prezența oxi-hidroxidului de fier drept componentă majoritară a nămolului.

Rezultatul analizei termice a indicat procese de natură endotermă, însoțite de pierderi de masă ce au corespuns pierderii de umiditate, dehidroxilării oxihidroxidului de fier și, respectiv, decarbonatării carbonatului de calciu, aspecte care au confirmat de altfel concluziile analizei prin difracție de raze X și a spectroscopiei FTIR.

Cât privește analiza morfologică a nămolului, aceasta a pus în evidență aglomerate de diferite dimensiuni din particule de nămol. Spectrul EDX a confirmat faptul că acesta conține cu preponderență ionii de fier și calciu, valorile obținute fiind foarte apropiate de cele rezultate din analiza chimică.

Studiul cu privire la procesul de extracție a Fe^{3+} a arătat că, independent de natura acidului utilizat, eficiența extracției a crescut cu creșterea concentrației soluției acide de la 10 la 20%. De asemenea, gradul de extracție a crescut cu creșterea timpului de extracție de la 15 la 60 min, după care nu s-au mai înregistrat creșteri semnificative. Cel mai ridicat grad de extracție s-a obținut la folosirea soluției de H_2SO_4 20%, justificând utilizarea acestuia ca agent de extracție în experimentele următoare. Studiul influenței excesului de soluție acidă a indicat că un exces de 20% în raport cu necesarul stoichiometric asigură obținerea unui grad de extracție a ionilor Fe^{3+} de peste 99%. Aceste rezultate au permis identificarea condițiilor optime care asigură atingerea unui grad de extracție maxim: soluție de H_2SO_4 20%, un exces de 20% soluție acidă în raport cu necesarul stoichiometric și o durată a procesului de 60 minute.

Caracterizarea soluției rezultată prin aplicarea condițiilor optime de extracție, în vederea valorificării ulterioare a ionilor de fier

Compoziția soluțiilor rezultate la extracție prezintă importanță deosebită din perspectiva valorificării ulterioare a ionilor Fe^{3+} . În acest context, este de interes ca ionii melalelor grele însoțitoare să se regăsească în concentrații cât mai mici. Analiza chimică a indicat că soluția rezultată în condițiile optime de extracție a avut un conținut de 82 g/L Fe^{3+} , 2,54 g/L Zn^{2+} , restul metalelor grele fiind sub 0,6 g/L. Concentrația ridicată în ioni de Fe^{3+} recomandă utilizarea acestei soluții ca soluție precursoră de ioni de Fe^{3+} în procesul de obținere a hidroxizilor dubli stratificați.

2. Sinteza și caracterizarea hidroxizilor dubli stratificați de tip $\text{Mg}_x\text{Fe-LDH}$

Sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $\text{Mg}_x\text{Fe-LDH}$ folosind ca precursor de Fe^{3+} soluția rezultată în procesul de extracție din nămolul de la zincare termică (Mg_xFe_n), respectiv reactivul de puritate analitică $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Mg_xFe_r)

Au fost sintetizați și caracterizați hidroxizii dubli stratificați de tip Mg_xFe , cu rapoarte molare prestabilite $\text{Mg}:\text{Fe}$ de 2; 3 și, respectiv, 4. Sinteza s-a realizat printr-o metodă utilizată pe scară largă, co-precipitarea la suprasaturație joasă. Precursorul de Fe^{3+} a fost reactivul chimic pur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectiv soluția de extracție din nămolul de la zincare termică, cu concentrația de 82 g/L Fe^{3+} .

a) Analiza prin difracție de raze X

Spectrele de difracție RX ale celor șase hidroxizi dubli stratificați sintetizați au pus în evidență o fază cristalină unică, ce corespunde piroauritului ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Determinarea prin calcul a parametrilor de rețea a pus în evidență valori foarte apropiate ale compușilor sintetizați numai din reactivi chimici cu valorile obținute pentru compușii în sinteza cărora a fost utilizată soluția de extracție ca precursor de fier. Diferențe mai semnificative au fost observate în ceea ce privește dimensiunea cristalitelor, mai mică în cazul hidroxizilor dubli stratificați de tip Mg_xFe_n , aspect care a fost explicat prin stresul indus în creșterea cristalelor de impurități prezente în soluția de precursor de Fe^{3+} .

Spectrele de difracție de raze X ale compușilor Mg_xFe -LDH calcinați la 450 °C au evidențiat structuri amorfe ale oxizilor micști de Mg și Fe; o ușoară creștere a cristalinității cu creșterea raportului molar Mg:Fe a fost observată pentru compușii care au fost sintetizați numai din reactivi chimici. Structura amorfă a oxizilor micști rezultați poate fi exploatată în aplicarea acestora în procese de adsorbție.

Spectrele de difracție de raze X ale compușilor obținuți prin calcinare la 900 °C a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați au pus în evidență formarea feritelor de magneziu, pentru care au fost calculați, de asemenea, parametrii de rețea și dimensiunea medie a cristalitelor.

b) Analiza prin spectrometrie FT-IR

Spectrele FT-IR ale tuturor compușilor sintetizați au fost asemănătoare și au pus în evidență benzile de absorbție caracteristice hidroxizilor dubli stratificați. În spectrele FT-IR ale compușilor care au avut ca precursor de fier soluția de extracție a fost observată o bandă de absorbție de intensitate mică la cca. 1100 cm^{-1} , care a fost atribuită vibrațiilor asimetrice ale legăturilor S-O aparținând sulfatului prezent în soluția de extracție.

Spectrele FT-IR ale compușilor calcinați la 450°C au evidențiat o diminuare a intensității benzilor de absorbție datorate prezenței apei și carbonatului. Aceasta a fost explicată prin eliminarea apei de fizisorbție și parțial a grupărilor hidroxil din straturile de tip brucit, respectiv ale anionului carbonat din spațiul interstrat.

Spectrele FT-IR ale compușilor obținuți prin calcinare la 900 °C sunt caracteristice oxizilor micști cristalini, ca atare au prezentat doar benzile de absorbție ale vibrațiilor legăturilor metal-oxigen.

În seria celor trei rapoarte Mg:Fe s-a observat o deplasare a maximelor benzilor de absorbție caracteristice vibrațiilor apei și anionului carbonat spre numere de undă mai mari odată cu creșterea raportului Mg:Fe. Aceasta a fost explicată prin creșterea intensității vibrațiilor legăturilor O-H, respectiv a celor din anionul carbonat, creștere pusă pe seama faptului că în spațiul interstrat există mai multe legături de acest tip, deci mai multe molecule de apă și respectiv anioni carbonat.

c) Analiza suprafeței specifice BET

Pentru toți compușii sintetizați s-a observat că, odată cu creșterea raportului molar Mg:Fe, are loc creșterea suprafeței specifice. Compușii obținuți prin calcinare la 450°C au o structură amorfă ce justifică valorile practic duble ale suprafeței specifice. De asemenea, compușii sintetizați pe bază de precursor de fier obținut din nămol prezintă o suprafață specifică puțin mai mare decât omologii lor obținuți din reactivi chimici. Aceste rezultate sunt în concordanță și cu datele oferite de analiza de difracție de raze X, indicând încă o dată faptul că prezența impurităților din nămol în structura Mg_xFe_n , chiar în concentrații foarte mici

(nedecelate prin analiza chimică, analiză prin difracție de raze X și EDX) determină o ușoară modificare de structură și o ușoară diminuare a cristalinității.

d) Analiza morfologică

Imaginile SEM obținute sunt specifice pentru hidroxizii dubli stratificați sintetizați prin metoda co-precipitării la suprasaturație joasă. Deși aparent aceștia se prezintă sub forma unor particule pufoase, totuși structura lamelară poate fi observată.

Imaginile SEM ale compușilor rezultați prin calcinarea la 450 °C a hidroxizilor dubli stratificați prezintă structuri cu caracter amorf mai pronunțat, respectiv particule de forme neregulate de dimensiuni mai mici. Pentru produșii obținuți prin calcinare la 900 °C, imaginile SEM evidențiază prezența unor agregate micrometrice de formă și dimensiune uniforme, specifice unor particule bine cristalizate, asemănătoare cu ale altor ferite sintetizate prin diferite metode și raportate în literatură.

Valorile teoretice ale rapoartelor Mg:Fe au fost comparate cu valorile obținute prin analiza chimică a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați și cu cele rezultate prin spectroscopie EDX, fiind observată o bună concordanță a valorilor.

3. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați Mg_xFe în tratarea avansată a efluenților reziduali

Aplicarea Mg_xFe-LDHs și a produșilor calcinați la 450 °C în procese de adsorbție

Capacitatea de adsorbție a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați atât din reactivi de puritate analitică (Mg_xFe_r) cât și pentru care precursorul de Fe³⁺ a fost soluția de extracție din nămolul de la zincare termică (Mg_xFe_n) a fost testată în procesul de reținere a ionul Mo⁶⁺ din soluții apoase. În acest proces de adsorbție au fost testați și produșii calcinați la 450 °C.

a) Influența pH-ului

Studiul influenței pH-ului asupra capacității de adsorbție a ionul Mo⁶⁺ a indicat pentru toți compușii valoarea 6 a pH-ului optim. Acest studiu a pus în evidență și faptul că materialele calcinate au dezvoltat o capacitate de adsorbție mai mare comparativ cu cele sintetizate, particularitate care a derivat din structura amorfă a oxizilor micști rezultată prin calcinare. De asemenea, datorită cristalinității ușor diminuate ce caracterizează hidroxizii dubli stratificați Mg_xFe_n, capacitatea de adsorbție a acestora a fost mai mare comparativ cu a compușilor Mg_xFe_r.

b) Studii cinetice

Variația în timp a capacității de adsorbție a identificat că pentru toți compușii implicați în proces, timpul optim de atingere a echilibrului a fost 60 min.

Dintre modelele cinetice aplicate în modelarea procesului, s-a demonstrat că procesul de adsorbție a respectat cu acuratețe modelul cinetic de pseudo-ordin doi pentru toți compușii implicați în studiu, obținându-se coeficienți de corelare peste 0,99.

De asemenea, constantele de viteză calculate pentru acest model au avut același ordin de mărime, fără să poată fi observată o variație semnificativă a acestora funcție de raportul Mg:Fe, de natura precursorului de fier cât și de faptul că adsorbția s-a realizat pe compușii rezultați din sinteza sau pe cei calcinați.

Un aspect important care contribuie la validarea modelului cinetic de pseudo-ordin doi este că valorile capacității de adsorbție obținute pe cale experimentală au fost foarte apropiate de valorile obținute din modelare, pentru toate materialele studiate.

c) *Studii la echilibru*

Studiul echilibrului procesului de adsorbție a indicat o creștere a capacității de adsorbție dezvoltată de materialele studiate cu creșterea concentrației de echilibru până la atingerea unei valori constante, ce a corespuns saturării suprafeței adsorbantului cu ionii Mo^{6+} .

Dintre modelele de echilibru luate în studiu, modelul Langmuir a descris cel mai bine echilibrul procesului de adsorbție, pe întreg domeniul de concentrații și pentru toate materialele studiate. Materialele calcinate au dezvoltat capacități maxime de adsorbție mai ridicate decât precursorii acestora, în concordanță cu rezultatele obținute din analiza structurală și morfologică a compușilor.

Cu scopul de a propune un posibil mecanism al procesului de adsorbție, a fost efectuată analiza prin difracție de raze X a materialelor adsorbante înainte și ulterior procesului de reținere a ionului Mo^{6+} . Această analiză a pus în evidență faptul că, după adsorbție, difractogramele materialelor implicate în proces nu au suferit modificări, toate spectrele de difracție indicând structurile specifice hidroxizilor dubli stratificați de tip piroaurit. Maximele de difracție specifice ale piroauritului au fost prezente, fără a exista dovezi de prezență a ionul Mo^{6+} în spațiul interlamelar. Acest aspect a indicat faptul că ionul Mo^{6+} nu a deplasat (înlocuit) anionul carbonat din spațiul interlamelar.

A fost propus un mecanism de reținere a ionul Mo^{6+} din soluții apoase care constă în adsorbția acestuia pe suprafață, prin interacțiuni de natură electrostatică între straturile de tip brucit încărcate pozitiv și ionul Mo^{6+} .

Rezultatele obținute coroborate cu datele din literatură au condus la concluzia că valorile capacității maxime de adsorbție atinse de hidroxizii dubli stratificați pornind de la o sursă secundară de Fe^{3+} au fost comparabile sau chiar mai mari decât a altor materiale.

Studii de degradare fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo

Ideea evaluării activității fotocatalitice a hidroxizilor dubli stratificați $\text{Mg}_x\text{Fe-LDH}$ a fost consecința prezenței Fe^{3+} în structura stratului de tip brucit, care poate induce activitate fotocatalitică.

În acest sens, în studiile noastre a fost investigată activitatea fotocatalitică a hidroxizilor dubli stratificați $\text{Mg}_3\text{Fe-LDH}$ sintetizați atât din reactivi chimici cât și din sursa secundară de fier în procesul de degradare a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase.

Spectrul UV-VIS inițial al colorantului Roșu de Congo a pus în evidență trei maxime de absorbție, atribuite diferitelor legături și grupări prezente în structura colorantului, care absorb radiația în domenii diferite: un maxim în vizibil (498 nm), caracteristic legăturii azo, respectiv gruparilor cromofore și două maxime în UV, la 235 nm și 340 nm. Absorbția în domeniul UV este atribuită nucleelor aromatice (benzen și naftalen).

Analiza spectrului înregistrat după 30 min de adsorbție la întuneric a pus în evidență o scădere constantă a intensității tuturor picurilor caracteristice, urmare a adsorbției moleculelor de colorant pe suprafața particulelor de catalizator.

Analiza spectrelor UV-VIS înregistrate după diferiți timpi de iradiere a indicat o scădere rapidă a intensității maximului de la 498 nm, sugerând că procesul de decolorare a soluției, datorat ruperii legăturii azo, a decurs cu viteză relativ mare; a fost, de asemenea, observată o scădere graduală a absorbției înregistrată la 235 nm și, respectiv, 340 nm, asociată cu deschiderea nucleelor aromatice; în spectrul înregistrat după 180 min de iradiere, toate picurile s-au

aplatizat, iar intensitatea absorbantei remanente a fost atribuită intermediarilor organici formați în procesul degradării fotocatalitice.

După 180 de minute de iradiere, valorile eficienței de decolorare atinse pentru ambii compuși au fost apropiate, valoare ușor mai mare pentru Mg_3Fe_r (80,2%), comparativ cu valoarea atinsă în prezența Mg_3Fe_n (78,5%). Un argument în sprijinul acestui rezultat constă tocmai în capacitatea de adsorbție mai mare a compusului Mg_3Fe_n , care a adsorbit o cantitate de colorant mai mare, împiedicând penetrarea radiației UV la nivelul suprafeței catalizatorului.

Procesul de decolorare și degradare a colorantului Roșu de Congo a fost descris din punct de vedere cinetic de modelul Langmuir-Hinshelwood. Modelul a permis evaluarea constantelor aparente de viteză pentru procesele de decolorare și de deciclizare a nucleelor aromatice (naftalenice și benzenice). Ordinea de variație a constantelor aparente de viteză a fost: $k_{app,498\text{ nm}} > k_{app,340\text{ nm}} > k_{app,235\text{ nm}}$.

Rezultatele obținute au stat la baza propunerii unui mecanism de degradare fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo, în care au fost implicați cei doi fotocatalizatori.

De asemenea, a fost propusă o schemă de flux tehnologic pentru recuperarea ionilor de fier din nămolul rezultat la neutralizarea cu var a apelor reziduale evacuate din industria de zincare termică și valorificarea acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDHs$.

Rezultatele obținute în procesul de adsorbție a anionilor molibdat pe formele calcinate la 450 °C a hidroxizilor dubli stratificați Mg_xFe_n ne îndreptătesc să afirmăm că aceștia pot fi aplicați într-un proces de adsorbție a unor anioni metalici, ca treaptă de tratare avansată a unor efluenți reziduali

Pe de altă parte, hidroxizii dubli stratificați Mg_xFe_n rezultați din sinteză au activitate fotocatalitică și pot fi aplicați în procese de degradare fotocatalitică prin iradiere în UV a efluenților cu conținut redus de coloranți.

4. Sinteza hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$ cu utilizarea ca precursor de Fe^{3+} a soluției acide rezultată din etapa de decapare a procesului de zincare termică și caracterizarea acestuia

Pentru sinteza hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$ a fost utilizată ca precursor de Fe^{3+} , soluția reziduală cu un conținut ridicat de ioni de fier (65 g/L), generată în etapa de decapare a procesului de zincare termică. Soluția reziduală a conținut și alți ioni metalici, dar într-o concentrație mai mică, ioni care nu au influențat structura compusului sintetizat.

Sinteza hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$ s-a realizat prin metoda co-precipitarii la suprasaturație joasă.

a) Analiza prin difracție de raze X

Spectrul de difracție de raze X al compusului Mg_4Fe a evidențiat o singură fază cristalină, care a corespuns piroauritului. În difractograma compusului rezultat prin calcinare a fost identificată o fază cu cristalinitate redusă corespunzătoare MgO (periclas), cu cationii Fe^{3+} dispersați probabil în structură. Absența în difractograma compusului calcinat a unor faze cristaline ale Fe^{3+} este consecința raportului mare $Mg:Fe$ (4:1) cât și temperaturii relativ scăzute a activării termice. Este de așteptat ca proba calcinată, care are caracter predominant amorf, să dezvolte capacitate de adsorbție mai mare comparativ cu a hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$.

b) Analiza morfologică

Imaginile SEM ale celor doi compuși indică o structură aerată a unor particule cu aspect pufos aparținând Mg_4Fe - LDH, respectiv structura amorfă a probei calcinate la 450 °C.

Din spectrele EDX se pot observa picurile elementelor Mg și Fe caracteristice materialelor obținute prin sinteză, respectiv calcinare. Nu apar picuri caracteristice celorlalți cationi metalici prezenți în soluția de precursor, ceea ce confirmă faptul ca prezența lor nu afectează structura Mg_4Fe -LDH sintetizat.

5. Aplicarea hidroxidului dublu stratificat Mg_4Fe -LDH și a compusului calcinat în procesul de adsorbție a ionul Mo^{6+}

a) Studii la echilibru

Izotermele experimentale au arătat că, cu creșterea concentrației inițiale a soluțiilor de Mo^{6+} , gradul de ocupare a centrilor activi disponibili pentru adsorbție crește, și, prin urmare, valorile capacității de adsorbție ale celor doi compuși implicați în proces crește. Mg_4Fe a dezvoltat o capacitate experimentală maximă de adsorbție în procesul de îndepărtare a Mo^{6+} din soluții apoase de 39,9 mg/g. Datorită efectului de memorie, proba calcinată a prezentat o capacitate maximă experimentală de adsorbție sensibil mai mare ($q_{mexp.} = 52,8$ mg/g).

S-a concluzionat că adsorbția ionul Mo^{6+} din soluții apoase urmează izoterma Langmuir, adsorbția având loc în strat monomolecular pe suprafețele uniforme energetic ale materialelor Mg_4Fe -LDH și Mg_4Fe -450. Această concluzie derivă din valorile aproape unitare ale coeficienților de corelare obținuți prin aplicarea izotermei Langmuir și din faptul că nu există o diferență semnificativă între capacitatea maximă de adsorbție calculată și cea determinată experimental.

b) Studiul cinetic

Studiile cinetice, realizate la trei valori ale temperaturii, au urmărit evaluarea timpului optim necesar stabilirii echilibrului dintre ionul Mo^{6+} și adsorbantii studiați. Adsorbția ionul Mo^{6+} a avut loc destul de rapid în primele minute de contact între adsorbant și adsorbit, mai ales atunci când în proces a fost utilizată proba calcinată. După 60 de minute de agitare, capacitatea de adsorbție a crescut lent, astfel încât s-a considerat că echilibrul s-a realizat în 60 de minute pentru toate cele 3 temperaturi studiate și pentru ambele materiale adsorbante. Creșterea temperaturii a determinat o ușoară creștere a capacității de adsorbție a Mg_4Fe și Mg_4Fe -450.

Dintre modelele cinetice luate în studiu, s-a concluzionat că adsorbția ionul Mo^{6+} pe Mg_4Fe și, respectiv, Mg_4Fe -450, a fost cel mai bine descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi. În acest caz, pentru toate cele trei temperaturi studiate, s-au obținut coeficienți de corelare aproape unitari, iar capacitățile de adsorbție calculate au fost similare cu cele determinate experimental.

Procesul de adsorbție a Mo^{6+} pe materialele studiate a fost endoterm, datorită valorilor pozitive obținute pentru ΔH° și spontan deoarece energia liberă Gibbs a prezentat valori negative care au scăzut odată cu creșterea temperaturii.

c) Manifestarea efectului de memorie

După adsorbția ionului Mo^{6+} , cei doi adsorbantii au fost supuși analizei prin difracție de raze X. Materialul sintetizat, Mg_4Fe , nu a suferit nici o schimbare în structura cristalină după adsorbție, parametrii celulei unitare $a = 3,11$ Å și $c = 24,0$ Å fiind practic identici cu cei calculați înainte de adsorbție: $a = 3,11$ Å și $c = 23,9$ Å. Acest lucru a demonstrat ca adsorbția anionului molibdat a fost efectuată pe

suprafața LDH și nu prin schimb de anioni, cunoscut fiind faptul că anionul carbonat este cel mai dificil de înlocuit dintre anionii prezenți în straturile interlamelare ale hidroxizilor dubli stratificați.

Pe de altă parte, materialul calcinat, $Mg_4Fe-450$, și-a recăpătat structura de hidroxid dublu stratificat, toate picurile caracteristice ale piroauritului fiind prezente în difractogramă. Mai mult, valoarea mai mare a parametrului celulei unitare c după adsorbție ($c = 24,7 \text{ \AA}$) față de cel al materialului sintetizat Mg_4Fe ($c = 23,9 \text{ \AA}$) a sugerat faptul că adsorbția ionului Mo^{6+} pe materialul calcinat se realizează atât pe suprafața hidroxidului dublu stratificat, cât și în spațiul interlamelar, prin înlocuirea anionului carbonat.

LISTA LUCRĂRILOR

LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI

1. **Golban A.**, Cochechi L., Lazau R., Lupa L., Pode R., Iron ions reclaiming from sludge resulted from hot-dip galvanizing process, as Mg₃Fe-layered double hydroxide used in the degradation process of organic dyes, *Desalination Water Treatment*, 131 (2018) 317-327, **factor de impact: 1.317**
2. **Golban A.**, Lupa L., Cochechi L., Pode R., Synthesis of MgFe Layered Double Hydroxide from Iron-Containing Acidic Residual Solution and Its Adsorption Performance, *Crystals*, 9(10) (2019) 514-530, **factor de impact: 2.404**
3. **Golban A.**, Lupa L., Cochechi L., Pode R., Comparative studies regarding molybdate adsorption onto Mg_nFe-LDH obtained from reagent and waste sludge, *Environmental Engineering and Management Journal*, 19 (2) (2020) 235-245, **factor de impact: 1.186**
4. Cochechi L., Lupa L., Gheju M., **Golban A.**, Lazau R., Pode R., Zn-Al-CO₃ layered double hydroxides prepared from a waste of hot-dip galvanizing process, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20 (5) (2018) 1105-1012, **factor de impact: 2.429**

Factor de impact cumulat: **7,336**.

LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE BDI SAU PROCEEDINGS

1. Lupa L., **Golban A.**, Cochechi L., Pode R., Congo red removal from water by ZnAl-LDH obtained from zinc ash, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 17 (2017) 209-216.
2. Cochechi L., Lupa L., **Golban A.**, Pode R., Equilibrium of phenol and chromate adsorption on ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide, *Proceedings of the International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged*, 22 (2016) 99-102.

Activitatea de cercetare contractuală

1. Valorificarea eco-eficientă a deșeurilor de la zincarea termică sub formă de argile anionice aplicabile pentru eliminarea compușilor indezirabili din ape, *PNII-RU-TE-2014-4-0771*, Contract nr.128/01.10.2015 – membru în echipa de cercetare

IX. Bibliografie

1. Cavani F., Tifirò F., Vaccari A., Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173-301.
2. Popovici E., Seftel E., Materiale nanostructurate special: Argile anionice, Materiale nanostructurate, volum 3, (2007).
3. Seftel E.M., Popovici E., Mertens M., Van Tendeloo G., Cool P., Vansant E.F., The influence of the cationic ratio on the incorporation of Ti^{4+} in the brucite-like sheets of layered double hydroxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 12–17.
4. Yang K., Yan L., Yang Y., Yu S., Shan R., Yu H., Zhu B., Du B., Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms, *Separation and Purification Technology*, 124 (2014) 36-42.
5. Richetta M, Medaglia PG, Mattoccia A, Varone A, Pizzoferrato R, Layered Double Hydroxides: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications, *Journal of Material Sciences & Engineering*, 6:4 (2017) 1-9.
6. Theiss F.L., Couperthwaite S.J., Ayoko G.A., Frost R.L., A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 417 (2014) 356-368.
7. Chubar N., Gilmour R., Gerda V., Mičušík M., Omastova M., Heister K., Man P., Fraissard J., Zaitsev V., Layered double hydroxides as the next generation inorganic anionexchangers: Synthetic methods versus applicability, *Advances in Colloid and Interface Science*, 245 (2017) 62–80.
8. <https://en.wikipedia.org/wiki/Brucite>
9. Valente J. S., Hernandez-Cortez J., Cantu M. S., Ferrat G., López-Salinas E., Calcined layered double hydroxides Mg–Me–Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts, *Catalysis Today*, 150 (2010) 340-345.
10. Nava K.A., Carbajal Arizaga G.G., Bautista E., Rodriguez-Gonzales V., Dysprosium doped double layered hydroxide as an efficient catalyst for photooxidation of pharmaceutical pollutants, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000, (2020) 1-9.
11. Kamiyama N., Panomsuwan G., Yamamoto E., Sudare T., Saito N., Ishizaki T., Effect of treatment time in the $Mg(OH)_2/Mg-Al$ LDH composite film formed on Mg

alloy AZ31 by steam coating on the corrosion resistance, *Surface & Coatings Technology*, 286 (2016) 172–177.

12. Seftel E.M., Popovici E., Mertens M., De Witte K., Van Tendeloo G., Cool P., Vansant E.F., Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113 (2008) 296–304.

13. Sotiles A. R., Wypych F., First synthesis of a nanohybrid composed of a layered double hydroxide of Zn₂Al intercalated with SO₄²⁻/Na⁺/Ag⁺ and decorated with Ago nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 288 (2020) 121394.

14. Coheci L., Lupa L., Gheju M., **Golban A.**, Lazau R., Pode R., Zn–Al–CO₃ layered double hydroxides prepared from a waste of hot-dip galvanizing process, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20 (2018) 1105–1112.

15. Dib M., Ouchetto H., Akhramez S., Fadili H., Essoumhi A., Ouchetto K., Hafid A., Sajjeddine M., Khouili M., Preparation of Mg/Al-LDH nanomaterials and its application in the condensation of 3-amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one with aromatic aldehyde, *Materials Today: Proceedings*, 22 (2020) 104–107.

16. El Gaini L., Lakraimi M., Sebbar E., Meghea A., Bakasse M., Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO₃-calcined layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 627–632.

17. Beres A, Palinko I, Kiricsi I, Nagy J, Kiyozumi Y, Mizukami F., Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization, *Applied Catalysis A: General*, 192(2) (1999) 237–247.

18. Karami Z., Jouyandeh M., Alic J.A., Ganjalnia M.R., Aghazadeh M., Paran S.M.R., Naderi G., Puglia D., Saeg M.R., Epoxy/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites: Synthesis, characterization, and Excellent cure feature of nitrate anion intercalated ZnAl LDH, *Progress in Organic Coatings*, 136 (2019) 105218.

19. Goh K., Lim T., Dong Z., Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Research*, 42 (2008) 1343 – 1368.

20. Lv Z., Chen Q., Guo Y., Cd Al mixed metal oxides prepared by calcination of Cd Al layered double hydroxides: Synthesis and properties for humidity sensing, *Solid State Sciences*, 109 (2020) 106393.

21. Chubar N., Gerda V., Megantari O., Micušik M., Omastova M., Heister K., Man P., Fraissard J., Applications versus properties of Mg–Al layered double hydroxides provided by their synthesis methods: Alkoxide and alkoxide-free sol–gel syntheses and hydrothermal precipitation, *Chemical Engineering Journal*, 234 (2013) 284–299.

22. Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R., New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds - Characterisation and Properties of the Obtained Materials, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (1998) 1439-1446.
23. Li Y., Wang J., Li Z., Liu Q., Liu J., Liu L., Zhang X., Yu J., Ultrasound assisted synthesis of Ca-Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 218 (2013) 295-302.
24. Yasakau K.A., Kuznetsova A., Kallip S., Starykevich M., Tedim J., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L., A novel bilayer system comprising LDH conversion layer and sol-gel coating for active corrosion protection of AA2024, *Corrosion Science*, 143 (2018) 299-313.
25. Pinky S., N'guadi B.A., Angana B., Goswamee R.L., Iso-conversional kinetics study on thermal degradation of Ni-Al layered double hydroxide synthesized by 'soft chemical' sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics*, 186 (2017) 52-60.
26. Smalenskaite A., Vieira D.E.L., Salak A.N., Ferreira M.G.S., Katelnikovas A., Kareiva A., A comparative study of co-precipitation and sol-gel synthetic approaches to fabricate cerium-substituted Mg-Al layered double hydroxides with luminescence properties, *Applied Clay Science*, 143 (2017) 175-183.
27. Gonzalez A.R., Asencios Y.J.O., Assaf E.M., Assaf J.M., Dry reforming of methane on Ni-Mg-Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol-gel method from hydrotalcite-like precursors, *Applied Surface Science*, 280 (2013) 876- 887.
28. Chubar N.I., Samanidou V.F., Kouts V.S., Gallios G.G., Kanibolotsky V.A., Strelko V.V., Zhuravlev I.Z., Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (2005) 67-74.
29. Chubar N.I., Kanibolotskyya V.A., Strelko V.V., Gallios G.G., Samanidou V.F., Shaposhnikova T.O., Milgrandta V.G., Zhuravleva I.Z., Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 255 (2005) 55-63.
30. Chubar N.I., New inorganic (an)ion exchangers based on Mg-Al hydrous oxides: (Alkoxide-free) sol-gel synthesis and characterization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 357 (2011) 198-209.
31. Chubar N.I., Szlachta M., Static and dynamic adsorptive removal of selenite and selenate by alkoxide-free sol-gel-generated Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide: Effect of competing ions, *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 885-896.
32. Vishnuá Kamath P., Electrogeneration of base by cathodic reduction of anions: novel one-step route to unary and layered double hydroxides (LDHs), *Journal of Materials Chemistry*, 4 (1994) 1487-1490.

33. Scavetta E., Ballarin B., Gazzano M., Tonelli D., Electrochemical behaviour of thin films of Co/Al layered double hydroxide prepared by electrodeposition, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1027–1033.
34. Fang J., Li M., Li Q., Zhang W., Shou Q., Liu F., Zhang X., Cheng J., Microwave-assisted synthesis of CoAl-layered double hydroxide/graphene oxide composite and its application in supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 85 (2012) 248–255.
35. Guangtuan H., Li J., Lifeng S., Xing Y., Jing H., In situ electrochemical synthesis of Zn-Al layered double hydroxides for removal of strontium, *Colloids and Surfaces, A* 597 (2020) 124785.
36. Olya N., Ghasemi E., Ramezanzadeh B., Mahdavian M., Synthesis, characterization and protective functioning of surface decorated Zn-Al layered double hydroxide with SiO₂ nano-particles, *Surface & Coatings Technology*, 387 (2020) 125512.
37. Bergaya F., Lagaly G., Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, *Developments in Clay Science*, 1 (2006) 1-18.
38. Kovanda F., Jindová E., Lang K., Kubát P., Sedláková Z., Preparation of layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in LDH/poly(butyl methacrylate) nanocomposites, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 260–270.
39. Shamsayei M., Yamini Y., Asiabi H., Layer-by-layer assembly of layered double hydroxide/histidine/ δ -MnO₂ nanosheets: Synthesis, characterization, and applications, *Applied Clay Science*, 188 (2020) 105540.
40. Long J., Yang Z., Huang H., Zeng X., Self-assembly of exfoliated layered double hydroxide and graphene nanosheets for electrochemical energy storage in zinc/nickel secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 359 (2017) 111-118.
41. Pérez-Barrado E., Salagre P., Marsal L.F., Aguiló M., Cesteros Y., Díaz F., Pallarès J., Cucinotta F., Marchese L., Pujol M.C., Ultrasound-assisted reconstruction and delamination studies on CaAl layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 118 (2015) 116–123.
42. Miyata, S., Anion Exchange Properties of Hydrotalcite-like Compounds, *Clays and Clay Minerals*, 31(4) (1983) 305-311.
43. Hongo T., Tsunashima Y., Yamasaki A., Synthesis of Ca-Al layered double hydroxide from concrete sludge and evaluation of its chromate removal ability, *Sustainable Materials and Technologies*, 12 (2017) 23–26.
44. Santini T.C., Fey M.V., Synthesis of hydrotalcite by neutralization of bauxite residue mud leachate with acidic saline drainage water, *Applied Clay Science*, 55 (2012) 94–99.

45. Palmer S. J., Soisonard A., Frost R. L., Determination of the mechanism(s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio, *Journal of Colloid and Interface Science*, 329(2) (2009) 404-409.
46. Erickson K.L., Bostrom T.E., Frost R.L., A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM, *Materials Letters*, 59 (2-3) (2004) 226-229.
47. Lv, L., He J., Wei M., Evans D.G., Duan X., Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 119-128.
- 48 Rives, V., Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products *Materials Chemistry and Physics*, 75 (2002) 19-25.
49. Kowalik P., Konkol M., Kondracka M., Prochniak W., Bicki R., Wiercioch P., Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies, *Applied Catalysis A: General*, 464 (2013) 339-347.
50. Lin Y., Fang Q., Chen B., Metal composition of layered double hydroxides (LDHs) regulating ClO₄⁻ adsorption to calcined LDHs via the memory effect and hydrogen bonding, *Journal of Environmental Sciences*, 26 (2014) 493-501.
51. Hao M., Gao P., Yang D., Chen X., Xiao F., Yang S., Highly efficient adsorption behavior and mechanism of Urea- Fe₃O₄@LDH for triphenyl phosphate, *Environmental Pollution*, 267 (2020) 114142.
52. Karthikeyan P., Meenakshi S., Synthesis and characterization of Zn-Al LDHs/activated carbon composite and its adsorption properties for phosphate and nitrate ions in aqueous medium, *Journal of Molecular Liquids*, 296 (2019) 111766.
53. Hatami H., Fotovat A., Halajnia A., Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution, *Applied Clay Science*, 152 (2018) 333-341.
54. Yang K., Yan L., Yang Y., Yu S., Shan R., Yu H., Zhu B., Du B., Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms, *Separation and Purification Technology*, 124 (2014) 36-42.
55. Pode R., Popovici E., Cocheci L., Reisz E., Seftel E.M., Pode V., Sorption of phosphates and thiocyanates on isomorphic substituted Mg/Zn-Al-type hydrotalcites, *Journal of the Serbian Chemistry Society*, 73(8-9) (2008) 835-843.
56. Popovici E., Pode R., Reisz E., Cocheci L., Pode V., Seftel E.M., Adsorbția anionilor fosfat și tiocianat pe argila anionică Mg₃Al-HT, *Revista de Chimie*, 58(1) (2007) 13-15.

57. Pode R., Popovici E., Reisz E., Coheci L., Seftel E.M., Pode V., Sorption characteristics of phosphate and thiocyanate anions on multicomponent Mg/Ni-Al - type hydrotalcites, *Revista de Chimie*, 53(3) (2008) 207–215.
58. Turk T., Alp I., Deveci H., Adsorption of As(V) from water using Mg–Fe-based hydrotalcite (FeHT), *Journal of Hazardous Materials*, 171 (2009) 665–670.
59. Borges G.A., Ferreira G.M.D., Siqueira K.P.F., Dias A., Navarro K.O.N., Silva S.J.B., Rodrigues G.D., Mageste A.B., Adsorption of organic and inorganic arsenic from aqueous solutions using MgAl-LDH with incorporated nitroprusside, *Journal of Colloid and Interface Science*, 575 (2020) 194–205.
60. Gao X., Peng Y., Guo L., Wang Q., Guan C., Yang F., Chen Q., Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended red and calcareous soils, *Journal of Environmental Management*, 271 (2020) 111045.
61. Bessaies H., Iftekhhar S., Doshi B., Kheriji J., Ncibi M.C., Srivastava V., Sillanpaa M., Hamrouni B., Synthesis of novel adsorbent by intercalation of biopolymer in LDH for the removal of arsenic from synthetic and natural water, *Journal of Environmental Sciences*, 91 (2020) 246–261.
62. Hong J., Zhu Z., Lu H., Qiu Y., Synthesis and arsenic adsorption performances of ferric-based layered double hydroxide with α -alanine intercalation, *Chemical Engineering Journal*, 252 (2014) 267–274.
63. Wang S.L., Liu C.H., Wang M.K., Chuang Y.H., Chiang P.N., Arsenate adsorption by Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 79–85.
64. Theiss F.L., Couperthwaite S.J., Ayoko G.A., Frost R.L., A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 417 (2014) 356–368.
65. Wang H., Chen J., Cai Y., Ji Y., Liu L., Teng H., Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products, *Applied Clay Science*, 35 (2007) 59–66.
66. Lv L., He J., Wei M., Evans D.G., Duan X., Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 119–128.
67. Zhang T., Li Q., Xiao H., Lu H., Zhou Y., Synthesis of Li–Al layered double hydroxides (LDHs) for efficient fluoride removal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 11490–11498.
68. Yoshioka T., Kameda T., Miyahara M., Uchida M., Mizoguchi T., Okuwaki A., 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.

69. Lv L., Sunb P., Gub Z., Dub H., Panga X., Taaa X, Xua R., Xu L., Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO₃ layered double hydroxides as anion-exchanger, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 1444–1449.
70. Wu X., Wang Y., Xu L., Lv L., Removal of perchlorate contaminants by calcined Zn/Al layered double hydroxides: Equilibrium, kinetics, and column studies, *Desalination*, 256 (2010) 136–140.
71. Lin Y., Fang Q., Chen B., Perchlorate uptake and molecular mechanisms by magnesium/ aluminum carbonate layered double hydroxides and the calcined layered double hydroxides, *Chemical Engineering Journal*, 237 (2014) 38–46.
72. Cotruvo J., Bromide in Drinking-water, Background Document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Springer, Berlin, 2009.
73. Chen H., Xu Z., Wan H., Zheng J., Yin D., Zheng S., Aqueous bromate reduction by catalytic hydrogenation over Pd/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B*, 96 (2010) 307–313.
74. Guidelines for Drinking-water Quality, fourth ed. WHO Press, World Health Organization: Geneva, Switzerland, (2011) 381.
75. Bathija A., Bromate in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Springer, Berlin, 2004.
76. Lv L., Wang Y., Wei M., Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 1130–1137.
77. Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Hirotsu T., A New Method for Synthesis of Mg–Al, Mg–Fe, and Zn–Al Layered Double Hydroxides and Their Uptake Properties of Bromide Ion, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (14) (2008) 4905–4908.
78. Chitrakar R., Sonoda A., Makita Y., Hirotsu T., Synthesis and bromate reduction of sulfate intercalated Fe(II)–Al(III) layered double hydroxides, *Separation and Purification Technology*, 80 (3) (2011) 652–657.
79. Liang L., Li L., Adsorption behavior of calcined layered double hydroxides towards removal of iodide contaminants, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273 (2007) 221–226.
80. Toraiishi T., Nagasaki S., Tanaka S., Adsorption behavior of IO₃⁻ by CO₃²⁻ and NO₃⁻-hydrotalcite, *Applied Clay Science*, 22 (2002) 17–23.
81. Gheju M., Cromul și mediul înconjurător, Ed. Politehnica Timișoara, (2005).

82. Coheci L., Barvinschi P., Pode R., Seftel E.M., Popovici E., Chromium(VI) Ion Removal from Aqueous Solutions Using a Zn-Al-type Layered Double Hydroxide, *Adsorption Science & Technology*, 28(3) (2010) 267-279.
83. Coheci L., Lupa L., **Golban A.**, Pode R., Equilibrium of phenol and chromate adsorption on ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide, *Proceedings of the International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged*, 22 (2016) 99-102.
84. Kornaros M., Lyberatos G., Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter, *Review, Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 95-102.
85. Swaminathan K., Sandhya S., Sophia A.C., Pachhade K., A., Subrahmanyam Y.V., Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system, *Chemosphere*, 50 (5) (2003) 619-625.
86. Lu Y., Bin J., Laiang F., Faling L., Jiemei G., Fang W., Zhang X., High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr(VI) adsorption, *Chemosphere*, 152 (2016) 415-422.
87. Wang W., Zhou J., Achari G., Yu J., Cai W., Cr(VI) removal from aqueous solutions by hydrothermal synthetic layered double hydroxides: Adsorption performance, coexisting anions and regeneration studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457 (2014) 33-40.
88. Yuan X., Wang Y., Wang J., Zhou C., Tang Q., Rao X., Calcined graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal, *Chemical Engineering Journal*, 221 (2013) 204-213.
89. Jamil T.S., Ghafar H.H.A., Ibrahim H.S., El-Maksoud I.H.A., Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 1844-1851.
90. Li Y., Gao B., Wu T., Wang B., Li X., Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye reactive brilliant red k-2bp, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 1098-1104.
91. Liu Q.Q., Wang L., Xiao A.G., Gao J.M., Ding W.B., Yu H.J., Huo J., Ericson M., Templated preparation of porous magnetic microspheres and their application in removal of cationic dyes from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 586-592.
92. Lupa L., **Golban A.**, Coheci L., Pode R., Congo red removal from water by ZnAl-LDH obtained from zinc ash, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 17 (2017) 209-216.

93. Verma A.K., Dash R.R, Bunia P., A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *Journal Environmental Management*, 93(1) (2012) 154-168.
94. Rocha J.H.B., Solano A.M.S., Fernandes N.S., Silva D.R., Peralta-Hernandez H.M., Martínez-Huitle C.A., Electrochemical Degradation of Remazol RED BR and Novacron Blue C-D Dyes Using Diamond Electrode, *Electrocatalysis*, 3 (2012) 1-12.
95. Menezes dos Santos M.R., Gonçalves R.G.M., Constantino V.R.L., Marciano da Costa L., Mendes da Silva L.M., Tronto J., Pinto F.G., Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 80–81 (2013) 189–195.
96. Extremera R., Pavlovic I., Perez M.R., Barriga C., Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layer double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye, *Chemical Engineering Journal*, 213 (2012) 392-400.
97. Ahmed I.M., Gasser M.S., Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO₃layered double hydroxide (LDH), *Applied Surface Science*, 259 (2012) 650– 656.
98. Guo Y., Zhu Z., Qiu Y., Zhao J., Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect, *Chemical Engineering Journal*, 219 (2013) 69–77.
99. Lafi R., Charradi K., Djebbi M.A., Amara A.B.H., Hafiane A., Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 232–237.
100. Shan R., Yan L., Yang K., Yu S., Hao Y., Yu H., Du B., Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 252 (2014) 38–46.
101. Du Y., Zhou M., Lei L., Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 859–865.
102. Bertelli M., Selli E., Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO₂ and of H₂O₂ photolysis in the degradation of 2-chlorophenol, *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2006) 46–52.
103. Ng Y.S., Jayakumar N.S., Hashim M.A., Behavior of hydrophobic ionic liquids as liquid membranes on phenol removal: Experimental study and optimization, *Desalination*, 278 (2011) 250-258.
104. Nosrati S., Jayakumar N.S., Hashim M.A., Performance evaluation of supported ionic liquid membrane for removal of phenol, *Journal of Hazardous Materials*, 192 (2011) 1283-1290.

105. Balasubramanian A., Venkatesan S., Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing ionic liquid [BMIM]⁺[PF₆]⁻ in tributyl phosphate, *Desalination*, 289 (2012) 27-34.
106. Sukor N.F., Jusoh R., Kamarudin N.S, Abdul Halim N.A., Sulaiman A.Z., Abdullah S.B, Synergistic effect of probe sonication and ionic liquid for extraction of phenolic acids from oak galls, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 62 (2020) 104876.
107. Skoronski E., Fernandes M., Malaret F.J., Hallett J.P., Use of phosphonium ionic liquids for highly efficient extraction of phenolic compounds from water, *Separation and Purification Technology*, 248 (2020) 117069.
108. Valente J.S., Tzompantzi F., Prince J., Cortez J.G.H., Gomez R., Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 330-338.
109. Martino A., Iorio M., Prenzler P.D., Ryan D., Obied H.K., Arienzo M., Adsorption of phenols from olive oil waste waters on layered double hydroxide, hydroxialuminium-iron-co-precipitate and hydroxialuminium-iron-montmorillonite complex, *Applied Clay Science*, 80–81 (2013) 154-161.
110. He X., Wang B., Zhang Q., Phenols removal from water by precursor preparation for Mg-Al layered double hydroxide: Isotherm, kinetic and mechanism, *Materials Chemistry and Physics*, 221 (2019) 108–117.
111. De Martino A., Iorio M., Prenzler P.D., Ryan D., Obied H.K., Arienzo M., Adsorption of phenols from olive oil waste waters on layered double hydroxide, hydroxialuminium–iron-co-precipitate and hydroxialuminium–iron–montmorillonite complex, *Applied Clay Science*, 80–81 (2013) 154–161.
112. Lupa L., Cochechi L., Pode R., Hulka I., Phenol adsorption using Aliquat 336 functionalized Zn-Al layered double hydroxide, *Separation and Purification Technology*, 196 (2018) 82–95.
113. Comparellia R., Fanizzaa E., Currib M.L., Cozzolia P.D., Mascoloc G., Passinoc R., Agostiano A., Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals immobilized onto substrates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005) 81–91.
114. Sun Y., Wang L., Wang T., Liu X., Xu T., Wei M., Yang L., Li C., Improved photocatalytic activity of Ni₂P/NiCo-LDH composites via a Co-P bond charge transfer channel to degrade tetracycline under visible light, *Journal of Alloys and Compounds*, 852 (2021) 156963.
115. Akbarzadeh E., Rasteh M., Gholami M.R., Visible light photocatalytic performance of Ag₂O/ZnCr-LDH nanocomposite, *Chemical Physics Letters*, 751 (2020) 137558.

116. Gholami P., Khataee A., Soltani R.D.C., Dinpazhoh L., Bhatnagar A., Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@biochar nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials*, 382 (2020) 121070.
117. Chen S., Yang F., Cao Z., Yu C., Wang S., Zhong H., Enhanced photocatalytic activity of molybdenum disulfide by compositing ZnAl-LDH, *Colloids and Surfaces, A* 586 (2020) 124140.
118. Faust B.C., Hoigné J., Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, 24 (1) (1990) 79-89.
119. Pouloupoulos S.G., Arvanitakis F., Philippopoulos C.J., Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials*, B129 (2006) 64–68.
120. Rodriguez M.L., Timokhin V.I., Contreras S., Chamarro E., Esplugas S., Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-like' reagent, *Advances in Environmental Research*, 7(2) (2003) 583-595.
121. Pode R., Coheci L., Popovici E., Seftel E.M., Pode V., Degradation of *p*-Chlorophenol by Advanced Oxidation Processes, *Revista de Chimie*, 59(8) (2008) 902-910.
122. Mendoza-Damián G., Tzompantzi F., Mantilla A., Barrera A., Lartundo-Rojas L., Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixedoxides catalysts obtained from layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, 263 (2013) 67– 72.
123. Valente J.S., Tzompantzi F., Prince J., Cortez Jose G.H., Gomez R., Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 330–338.
124. Sahu R.K., Mohanta B.S., Das N.N, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnAlTi ternary layered double hydroxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013) 1263–1270.
125. Seftel E.M., Popovici E., Mertens M., De Witte K., Van Tendeloo G., Cool P., Vansant E.F., Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113 (2008) 296–304.
126. Valente J.S., Tzompantzi F., Prince J., Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (2011) 276–285.
127. Seftel E.M., Puscasu M.C., Mertens M., Cool P., Carja G., Assemblies of nanoparticles of CeO₂–ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel

photocatalytic systems for phenol degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 150– 151 (2014) 157– 166.

128. Mancipe S., Tzompantzi F., Gómez R., Photocatalytic degradation of phenol using MgAlSn hydrotalcite-like compounds, *Applied Clay Science*, 129 (2016) 71–78.

129. Morales-Mendoza G., Alvarez-Lemus M., López R., Tzompantzi F., Adhikari R., Lee S.W., Torres-Martínez L.M., Gómez R., Combination of Mn oxidation states improves the photocatalytic degradation of phenol with ZnAl LDH materials without a source of O₂ in the reaction system, *Catalysis Today*, 266 (2016) 62–71.

130. Wang X., Wua P., Lu Y., Huang Z., Zhu N., Lin C., Dang Z., NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G, *Separation and Purification Technology*, 132 (2014) 195–205.

131. Anghel M., Protecția anticorozivă prin zincare termică, Editura Tehnică, București (1992).

132. Swiecicki T., Zincarea oțelului cu zinc topit, (traducere din limba polonă), Editura Tehnică de Stat, (1952).

133. Smirnov A.V., Zincarea la cald, (traducere din limba rusă), Institutul de documentare tehnică, București, (1955).

134. American Galvanizers Association, Hot – dip galvanizing for corrosion protection of steel products, www.galvanizeit.org, (2000).

135. Rahrig P.G., Krzywicki J., *Modern Steel Construction*, (2005) 34.

136. American Galvanizers Association, Sustainable development & hot – dip galvanizing, www.galvanizeit.org, (2003).

137. European Standard, Hot dip galvanized coatings on fabricated iron and steel articles – Specifications and tests methods, EN ISO 1461, (1999).

138. Zinc coatings. Protecting Steel, International Zinc Association, www.zincworld.org, (2000).

139. Muthu N., Abdul F., Rosnah A., Yusuff B.M., Minimization of Spent Acid Waste from Galvanizing Plant in Malaysia, *Global Journal of Researches in Engineering Civil And Structural Engineering*, 13-6 (2013).

140. Tognacchini A., Rosenkranz T., Van der Ent A., Machinet G.E., Echevarria G., Puschenreiter M., Nickel phytomining from industrial wastes: Growing nickel hyperaccumulator plants on galvanic sludges, *Journal of Environmental Management*, 254 (2020) 109798.

141. Mymrine V., Ponte M.J.J.S, Ponte H.A., Kaminari N.M.S., Pawlowsky U., Solyon G.J.P., Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication, *Construction and Building Materials*, 41 (2013) 360–364.
142. Regel-Rosocka M., Cieszyńska A., Wiśniewski M., Methods of regeneration of spent pickling solutions from steel treatment plants, *Polish Journal of Chemical Technology*, 9 (2007) 42 – 45.
143. Archana A., Sahu. K.K., An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, *Journal of Hazardous Materials*, (2009) 61–75.
144. Regel-Rosocka M., A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 57–69.
145. Sönmez S., Aktas S., Açma E., A study on the treatment of wastes in hot dip galvanizing plants, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 42 3 (2003) 289-300.
146. Randazzo S., Caruso V., Ciavardelli D., Micale G., Morrealea M., Recovery of zinc from spent pickling solutions by liquid–liquid extraction using TBP, *Desalination and Water Treatment*, 157 (2019) 110–117.
147. Ulrich K., Treatment of spent pickling acids from hot dip galvanizing, *Resources, Conservation and Recycling*, 10 (1994) 145-151.
148. Remígio M., Machado M., Lurdes F., Gameiro M.A., Rodrigues M., Rosinda C., Ismael M., Teresa A., Jorge M.R., Recovery of hydrochloric acid from galvanizing industrial effluents, *Separation Science and Technology*, 52:8 (2017) 1333-1340.
149. Miesiac I., Utilization Methods of Spent Hydrochloric Acid from Hot Dip Zinc Galvanizing, *Polish Journal of Chemical Technology*, 4 (2003) 34.
150. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W., Recovery of Hydrochloric Acid from Metal Pickling Solutions by Membrane Distillation, *Separation and Purification Technology*, 591 (2001) 22 – 23.
151. Tomaszewska M., Membrane Distillation – Examples of Applications in Technology and Environmental Protection, *Polish Journal of Environmental Studies*, 9 (2000) 27.
152. Paquay E., Clarival A. M., Delvaux A., Degrez M., Hurwitz H. D.: Applications of Electrolysis for Acid Pickling Wastewater Treatment, *Chemical Engineering Journal*, 79 (2000) 197.
153. Miesiac I., Removal of Zinc(II) and Iron(II) from Spent Hydrochloric Acid by Means of Anionic Resins, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(4) (2005).

154. Carrillo-Abad J., García-Gabaldón M., Pérez-Herranz V., Treatment of spent pickling baths coming from hot dip galvanizing by means of an electrochemical membrane reactor, *Desalination*, 343 (2014) 38-47.
155. Decision No 1386/2013/EU of the European Parliament and of the Council of 20 November 2013 on a General Union Environment Action Programme to 2020 'Living well, within the limits of our planet'. *Official Journal of the European Union*, L354, 56, 171-200.
156. Rossini G., Bernardes A.M., Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 131 (2006) 210-216.
157. Turan M.D., Altundoğan H.S., Tümen F., Recovery of zinc and lead from zinc plant residue, *Hydrometallurgy*, 75 (2005) 169-176.
158. Stocks C., Wood J., Guy S., Minimisation and recycling of spent acid wastes from galvanizing plants, *Resources, Conservation and Recycling*, 444 (2005) 153-166.
159. Lupa L., Negrea P., Iovi A., Ciopec M., Motoc M., Zinc oxide obtaining from zinc ash, *Revista de Chimie*, 58 (2007) 1075-1079.
160. Lupa L., Iovi A., Negrea P., Negrea A., Szabo G., Recovery of zinc and iron from the sludge resulted during thermal zinc coating, *Environmental Engineering and Management Journal*, 5 (2006) 1099-1112.
161. Shiba N.C., Ntuli F., Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge, *Waste Management*, 60 (2016) 191-200.
162. Stylianou M.A., Kollia D., Haralambous K-J., Inglezakis V.J., Moustakas K.G., Loizidou M.D., Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge, *Desalination*, 215 (2007) 73-81.
163. Wang X., Chen J., Yan X., Wang X., Zhang J., Huang J., Zhao J., Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27 (2015) 368-372.
164. Deng J., Feng X., Qiu X., Extraction of heavy metal from sewage sludge using ultrasound-assisted nitric acid, *Chemical Engineering Journal*, 152 (2009) 177-182.
165. de Souza e Silva P.T., de Mello N.T., Duarte M.M.M., Montenegro M.C.B.S.M., Araújo A.N., de Barros Neto B., da Silva V.L., Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 128 (2006) 39-43.
166. Bajda T., Kłapyta Z., Adsorption of chromate from aqueous solutions by HDTMA-modified clinoptilolite, glauconite and montmorillonite, *Applied Clay Science*, 86 (2013) 169-173.

167. Li C., Xie F., Ma Y., Cai T., Li H., Huang Z., Yuan G., Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 823-833.
168. Su R., Liang B., Guan J., Leaching effects of metal from electroplating sludge under phosphate participation in hydrochloric acid medium, *Procedia Environmental Sciences*, 31 (2010) 361-365.
169. Andreola F., Barbieri L., Bondioli F., Cannio M., Ferrari A.M., Lancellotti I., Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges *Journal of Hazardous Materials*, 156 (2008) 466-471.
170. Kuan Y-C., Lee I-H., Chern J-M., Heavy metal extraction from PCB wastewater treatment sludge by sulfuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 881-886.
171. Amaral F.A.D., dos Santos V.S., Bernardes A.M., Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching, *Minerals Engineering*, 60 (2014) 1-7.
172. Chou J.D., Lin C.L., Wey M.Y., Chang S.H., Effect of Cu species on leaching behavior of simulated copper sludge after thermal treatment: ESCA analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 1106-1110.
173. Kinoshita T., Yamaguchi K., Akita S., Nii S., Kawaizumi F., Takahashi K., Hydrometallurgical recovery of zinc from ashes of automobile tire wastes, *Chemosphere*, 59 (2005) 1105-1111.
174. Silva J.E., Paiva A.P., Soares D., Labrincha A., Castro F., Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 120 (2005) 113-118.
175. Halli P., Hamuyuni J., Revitzer H., Lundstrom M., Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust, *Journal of Cleaner Production*, 164 (2017) 265-276.
176. Chen X., Cao L., Kang D., Li J., Li S., Wu X., Hydrometallurgical Processes for Valuable Metals Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries, *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries*, (2019).
177. Lv W., Wang Z., Cao H., Sun Y., Zhang Y., Sun Z, A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6 (2018) 1504-1521.
178. Zhang W., Xu C., He W., Li G., Huang J., A review on management of spent lithium ion batteries and strategy for resource recycling of all components from them, *Waste Management and Research*, 36 (2018) 99-112.

179. Ferreira O.L., Alves O.L., Gouveia D.X., Souza Filho A.G., de Paiva J.A.C., Mendez J.F., Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 3058-3069.
180. Suanon F., Sun Q., Dimon B., Mama D., Yu C., Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid, *Journal of Environmental Management*, 166 (2016) 341-347.
181. Menga Z., Zhang Y., Zhanga Q., Chena X., Komarnenib L.L.S., Lv F., Novel synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from zinc hydroxide, *Applied Surface Science*, 396 (2017) 799-803.
182. Murayama N., Maekawa I., Ushiro H., Miyoshi T., Shibata J., Valix M., Synthesis of various layered double hydroxides using aluminium dross generated in aluminium recycling process, *International Journal of Mineral Processing*, 110-111 (2012) 46-52.
183. Zhou H., Zhong G., Yan X., Su X., Lin Z., Synthesis of NiFeAl LDHs from electroplating sludge and Their excellent supercapacitor performance, *Journal of Hazardous Materials*, 404 (2021) 124113.
184. **Golban A.**, Laura Cocheci, Radu Lazău, Lavinia Lupa, Rodica Pode, Iron ions reclaiming from sludge resulted from hot-dip galvanizing process, as Mg₃Fe-layered double hydroxide used in the degradation process of organic dyes, *Desalination and Water Treatment*, 131 (2018) 317-327.
185. Musić S., Filipović-Vinceković N., Sekovanić L., Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(1) (2011) 89-94.
186. Balaban T., Banciu M., Pogany I.I., Applications of physical methods in organic chemistry, Scientific and Encyclopedic Publishing, (1983).
187. Umbreit M.H., J edrasiewicz A., Application of infrared spectrophotometry to the identification of inorganic substances in dosage forms of antacida group, *Acta Polonia ePharmaceutica-Drug Research*, 57(2) (2000) 83-91.
188. Elomaa H., Seisko S., Lehtola J., A study on selective leaching of heavy metals vs. iron from fly ash, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21 (2019) 1004-1013.
189. Tkac P., Paulenova A., Speciation of molybdenum (VI) in aqueous and organic phases of selected extraction systems, *Separation Science and Technology*, 43 (2008) 2641-2657.
190. **Golban A.**, Lupa L., Cocheci L., Pode R., Comparative studies regarding molybdate adsorption onto Mg_nFe-LDH obtained from reagent and waste sludge, *Environmental Engineering and Management Journal*, 19 (2020) 235-245.

191. Ahmed I.M., Gasser M.S., Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg-Fe-CO₃ layered double hydroxide (LDH), *Applied Surface Science*, 259 (2012) 650-656.
192. Vucelic M., Jones W., Moggridge G.D., Cation ordering in synthetic layered double hydroxides, *Clays and Clay Minerals*, 45(6) (1997) 803-813.
193. Wang L., Li J., Wang Y., Zhao L., Jiang Q., Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe₂O₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites, *Chemical Engineering Journal*, 181 (2012) 72-79.
194. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173-301.
195. Cochechi L., Barvinschi P., Pode R., Popovici E., Seftel E.M., Structural characterization of some Mg/Zn-Al type hydrotalcites prepared for chromate sorption from wastewater, *Chemistry Bulletin "Politehnica" University*, 55(1) (2010) 40-45.
196. Fahami A., Beall G., Structural and morphological characterization of Mg_{0.8}Al_{0.2}(OH)₂Cl_{0.2} hydrotalcite produced by mechanochemistry method, *Journal of Solid State Chemistry*, 233 (2016) 422-427.
197. Frost R.L., Spratt H.J., Palmer S.J., Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios, *Spectrochimica Acta A*, A72 (2009) 984-988.
198. Stoia M, Muntean C, Preparation, characterization and adsorption properties of MFe₂O₄ (M=Ni,Co,Cu) nanopowders, *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(6) (2015) 1247-1260.
199. Ou B., Wang H., Wu Y., Zhao S., Wang Z., Efficient removal of Cr (VI) by magnetic and recyclable calcined CoFe-LDH/g-C₃N₄ via the synergy of adsorption and photocatalysis under visible light, *Chemical Engineering Journal*, 380 (2020) 122600.
200. Ardau C., Frau F., Dore E., Lattanzi P., Molybdate sorption by Zn-Al sulphate layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 65-66 (2012) 128-133.
201. Paikaray S., Hendry M.J., Essilfie-Dughan J., Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides, *Chemical Geology*, 345 (2013) 130-138.
202. World Health Organization (WHO), *Guidelines for drinking water quality*, Fourth edition (2011).
203. Namasivayam C., Sengeetha D., Removal of molybdate from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1194-1200.

204. http://en.wikipedia.org/wiki/Congo_red

205. Xu Z.P., Jin Y., Liu S., Hao Z.P., Lu G.Q., Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 326 (2008) 522–529.

206. Haro N.K., Del Vecchio P., Marcilio N.R., Feris L.A., Removal of atenolol by adsorption - Study of kinetics and equilibrium, *Journal of Cleaner Production*, 154 (2017) 214-219.

207. Cong L., Jianping C., Potential role of intraparticle diffusion in dynamic partitioning of secondary organic aerosols, *Atmospheric Pollution Research*, 9 (2018) 1131-1136.

208. Xiaoliang L., Gaoling W., Juan X., Fuding T., Hongping H., Chenchen Q., Hui Y., Jianxi Z., Runliang Z., Zonghua Q., Jing Z., Adsorption isotherm, mechanism, and geometry of Pb(II) on magnetites substituted with transition metals, *Chemical Geology*, 470 (2017) 132-140.

209. Kumar K.V., Sivanesan S., Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method, *Journal of Hazardous Materials*, 123 (2005) 198.

210. Wang J., Xu J., Xia J., Wu F., Zhang Y., A kinetic study of concurrent arsenic adsorption and phosphorus release during sediment resuspension, *Chemical Geology*, 495 (2018) 67-75.

211. Johnson R.D., Arnold F.H., The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology*, 1247 (1995) 293-297.

212. Meroufel B., Benali O., Benyahia M., Benmussa Y., Zenasni M.A., Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Materials and Environmental Science*, 4 (2013) 482-491.

213. Afkhami A., Norooz-Asl R., Removal, preconcentration and determination of Mo(VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346 (2009) 52-57.

214. Koilraj P., Kannan S., Aqueous fluoride removal using ZnCr layered double hydroxides and their polymeric composites: Batch and column studies, *Chemical Engineering Journal* 234 (2013) 406-415.

215. Paikaray S.M., Hendry J., Essilfie-Dughan J., Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides, *Chemical Geology*, 345 (2013) 130–138.

216. Jiang P., Wu D., Lucy C.A., Determination of void volume in normal phase liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1324 (2014) 63-70.
217. Pourfaraj R., Fatemi S.J., Kazemi S.Y., Biparva P., Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow, *Journal of Colloid and Interface Science*, 508 (2017) 65-74.
218. Cochechi L., Lupa L., Lazau R., Voda R., Pode R., Zinc recovery from waste zinc ash—A new “green” route for the preparation of Zn-Al layered double hydroxide used for molybdate retention, *Journal of Alloys and Compounds*, 787 (2019) 332–343.
219. Abdelkadera B.N., Bentouami A., Derrichea Z., Bettahara N., de Menorval L.C, Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 169 (2011) 231-238.
220. Ayawei N., Angaye S.S., Wankasi D., Mg/Fe layered double hydroxide as a novel adsorbent for the removal of Congo red, *International Journal of Applied Science and Technology*, 7 (2017) 83–92.
221. Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3 (2012) 38–45.
222. Ertugay N., Malkoc E., Adsorption isotherm, kinetic, and thermodynamic studies for methylene blue from aqueous solution by needles of *Pinus sylvestris* L, *Polish Journal of Environmental Studies*, 23 (2014) 1995–2006.
223. Zhang L., Huang T., Zhang M., Guo X., Yuan Z., Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano- Al_2O_3 , *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 352–357.
224. Jenkins H.D.B., Roobottom H.K., Passmore J., Glasser L., Relationships among ionic lattice energies, molecular (formula unit) volumes, and thermochemical radii, *Inorganic Chemistry*, 38 (1999) 3609–3620.
225. **Golban A.**, Lupa L., Cochechi L., Pode R., Synthesis of MgFe Layered Double Hydroxide from Iron-Containing Acidic Residual Solution and Its Adsorption Performance, *Crystals*, 9 (2019) 514-530.

Listă Tabele

Tabel I.1. Razele ionice ale unor cationi divalenți și trivalenți

Tabel I.2. Influența raportului molar Mg:Al și a temperaturii de calcinare asupra capacității de reținere a anionului F^{-1}

Tabel I.3. Influența raportului M^{2+}/M^{3+} și a naturii cationului divalent asupra eficienței eliminării anionului ClO_4^{-} .

Tabel I.4. Comportamentul fotocatalitic al oxizilor micști utilizați în degradarea 2,4-DCP

Tabelul IV.1. Compoziția chimică a nămolului

Tabelul IV.2. Variația în timp a concentrației ionilor ferici, respectiv a gradului de extracție a acestora, folosind ca agent de extracție soluția de H_2SO_4

Tabelul IV.3. Variația în timp a concentrației ionilor ferici, respectiv a gradului de extracție a acestora, folosind ca agent de extracție soluția de HCl

Tabelul IV.4. Variația în timp a concentrației ionilor ferici, respectiv a gradului de extracție a acestora, folosind ca agent de extracție soluția de HNO_3

Tabelul IV.6. Variația în timp a concentrației ionilor de fier, respectiv a gradului de extracție funcție de excesul soluției de H_2SO_4 20%

Tabelul IV.7. Compoziția soluției de extracție.

Tabelul V.1. Valorile calculate ale unghiurilor 2θ , corespunzătoare planelor bazale și non-bazale ale probelor sintetizate și distanțele bazale corespunzătoare

Tabelul V.2. Parametrii de rețea ai hidroxizilor dubli stratificați sintetizați

Tabelul V.3. Parametrii de rețea și dimensiunea medie a cristalitelor corespunzătoare feritelor de magneziu obținute prin calcinarea la $900\text{ }^\circ\text{C}$ a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați

Tabelul V.4. Valori ale suprafeței specifice și volumului porilor corespunzătoare Mg_xFe -LDHs sintetizați și calcinați la $450\text{ }^\circ\text{C}$

Tabelul V.5. Valori ale rapoartelor molare Mg:Fe obținute prin analiza chimică și EDX, prezentate comparativ cu valorile teoretice

Tabelul VI.1. Dependența de pH a concentrației soluției de molibdat, respectiv a capacității de adsorbție în seria Mg_xFe_r .

Tabelul VI.2. Dependența de pH a concentrației soluției de molibdat, respectiv a capacității de adsorbție în seria Mg_xFe_n .

Tabelul VI.3. Dependența de pH a concentrației soluției de molibdat, respectiv a capacității de adsorbție în seria $Mg_xFe_r_{450}$.

Tabelul VI.4. Dependența de pH a concentrației soluției de molibdat, respectiv a capacității de adsorbție în seria $Mg_xFe_n_{450}$.

Tabel VI.5. Variația în timp a concentrației soluției de molibdat de amoniu, respectiv a capacității de adsorbție, la adsorbția pe hidroxizii dubli stratificați Mg_xFe_r .

Tabel VI.6. Variația în timp a concentrației soluției de molibdat de amoniu, respectiv a capacității de adsorbție, la adsorbția pe hidroxizii dubli stratificați Mg_xFe_n .

Tabel VI.7. Variația în timp a concentrației soluției de molibdat de amoniu, respectiv a capacității de adsorbție, la adsorbția pe hidroxizii dubli stratificați $Mg_xFe_r_{450}$.

Tabel VI.8. Variația în timp a concentrației soluției de molibdat de amoniu, respectiv a capacității de adsorbție, la adsorbția pe hidroxizii dubli stratificați $Mg_xFe_n_{450}$.

Tabelul VI.9. Parametrii cinetici rezultați din aplicarea modelelor cinetice privind adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Tabel VI.10. Date experimentale și de calcul privind dependența concentrației de echilibru de concentrația inițială a soluției de molibdat, în seria Mg_xFe_r .

Tabel VI.11. Date experimentale și de calcul privind dependența concentrației de echilibru de concentrația inițială a soluției de molibdat, în seria Mg_xFe_n .

Tabel VI.12. Date experimentale și de calcul privind dependența concentrației de echilibru de concentrația inițială a soluției de molibdat, în seria $\text{Mg}_x\text{Fe}_r_{450}$.

Tabel VI.13. Date experimentale și de calcul privind dependența concentrației de echilibru de concentrația inițială a soluției de molibdat, în seria $\text{Mg}_x\text{Fe}_n_{450}$.

Tabelul VI.14. Valorile R_L calculate pentru toate materialele și întreg intervalul de concentrații studiate

Tabelul VI.14. Parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Tabelul VI.15. Capacitățile de adsorbție ale diferiților adsorbânți dezvoltate în procesele de îndepărtare a ionilor Mo^{6+} din soluții apoase

Tabelul VI.16. Constante aparente de viteză pentru procesele de decolorare/degradare și coeficienții de corelare corespunzători

Tabelul VII.1. Caracterizarea fizico-chimică a soluției reziduale acide

Tabelul VII.2. Proprietățile fizice și chimice ale probelor studiate

Tabelul VII.3. Parametrii izotermelor de echilibru pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Tabelul VII.4. Parametrii cinetici pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Tabelul VII.5. Parametrii termodinamici pentru adsorbția anionului molibdat

Total: 37 tabele

Listă Figuri

Figura I.1. Structura cristalină a brucitului

Figura I.2. Reprezentarea schematică a structurii hidroxizilor dubli stratificați

Figura I.3. Proprietățile hidroxizilor dubli stratificați

Figura II.1. Etapele procesului de zincare termică și punctele de generare a deșeurilor

Figura IV.1. Difractograma de raze X a nămolului rezultat din procesul de zincare termică

Figura IV.2. Spectrul FTIR al nămolului rezultat din procesul de zincare termică

Figura IV.3. Curbele TG și DSC ale nămolului rezultat din procesul de zincare termică

Figura IV.4. Imaginea SEM a nămolului rezultat din procesul de zincare termică

Figura IV.5. Spectrul EDX al nămolului rezultat din procesul de zincare termică

Figura IV.6. Dependența gradului de extracție de concentrația soluției de H_2SO_4 și de durata procesului

Figura IV.7. Dependența gradului de extracție de concentrația soluției de HCl și de durata procesului

Figura IV.8. Dependența gradului de extracție de concentrația soluției de HNO_3 și de durata procesului

Figura IV.9. Dependența gradului de extracție a ionilor de Fe^{3+} funcție de natura agentului de extracție.

Figura IV.10. Dependența gradului de extracție de excesul soluției de H_2SO_4 și de durata procesului

Figura V.2. Spectrele de difracție de raze X ale hidroxizilor dubli stratificați $\text{Mg}_x\text{Fe-LDH}$, sintetizați și calcinați la 400, respectiv 900 °C

Figura.V.3. Dependența parametrului de rețea (a) de $\cos^2\theta/\sin\theta$

Figura V.4. Spectrele FTIR ale hidroxizilor dubli stratificați $\text{Mg}_x\text{Fe-LDH}$ sintetizați și calcinați

Figura V.5. Spectrele FTIR ale materialelor sintetizate din sursă secundară de fier comparativ cu cele sintetizate din reactivi chimici pentru aceeași valoare a raportului $\text{Mg}:\text{Fe}$

Figura V.6. Imaginile SEM ale $\text{Mg}_x\text{Fe-LDH}$ s sintetizați și a compușilor rezultați prin calcinare la 450 și 900 °C

Figura V.7. Analiza elementală a O, Mg și Fe obținută prin mapare EDX: a) Mg_2Fe_r și b) Mg_2Fe_n

Figura VI.1. Structura colorantului Roșu de Congo

Figura VI.2. Imaginea fotoreactorului utilizat

Figura VI.3. Efectul pH-ului inițial al soluțiilor de molibdat de amoniu asupra capacității de adsorbție a materialelor studiate

Figura VI.4. Evoluția în timp a capacității de adsorbție dezvoltată de materialele studiate.

Figura VI.5. Dependențele $\ln(q_e - q_t)$ funcție de t pentru adsorbția Mo^{6+}

Figura VI.6. Dependențele t/q_t funcție de t pentru adsorbția Mo^{6+}

Figura VI.7. Determinarea constantelor de viteză conform modelului cinetic Weber-Morris

Figura VI.8. Izotermele de echilibru pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VI.9. Izotermele Langmuir pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VI.10. Izoterma Freundlich pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VI.11. Izoterma Temkin pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VI.12. Izoterma Dubinin-Radushkevich pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VI.13. Difractogramele de raze X ale probelor studiate după adsorbția ionilor de Mo^{6+}

Figura VI.14. Spectrele UV-VIS ale soluțiilor cu conținut de CR la timpi diferiți de iradiere utilizând fotocatalizatorul Mg_3Fe_n .

Figura VI.15. Eficiența utilizării materialelor Mg_3Fe_r și Mg_3Fe_n în procesele de fotoliza, adsorbție și degradare fotocatalitică a colorantului Congo Red.

Figura VI.16. Eficiența de decolorare dezvoltată de materialele studiate în procesul de decolorarea CR din soluții apoase.

Figura VI.17. Aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru procesul de decolorare/degradare al CR pe fotocatalizatorul Mg_3Fe_r .

Figura VI.18. Aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru procesul de decolorare/degradare al CR în prezența fotocatalizatorului Mg_3Fe_n .

Schema II.2. Schema de flux pentru recuperarea și valorificarea ionilor de fier din nămolul rezultat în procesul de zincare termică sub formă de hidroxid dublu stratificat de tipul Mg_3Fe

Figura VII.1. Difractogramele de raze X ale compușilor $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ și $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$

Figura VII.2. Imaginile SEM și spectrele EDX ale compușilor: (a) Mg_4Fe ; (b) $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$.

Figura VII.3. Izoterma de echilibru pentru procesul de adsorbție a Mo^{6+} din soluții apoase

Figura VII.4. Reprezentările liniare ale izotermelor de echilibru pentru adsorbția anionului molibdat pe materialele studiate

Figura VII.5. Efectul timpului de contact asupra capacității de adsorbție a anionului molibdat la diferite valori ale temperaturii

Figura VII.6. Modelul cinetic de pseudo-ordin unu pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VII.7. Modelul cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VII.8. Modelul cinetic difuzia intra particulă pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VII.9. Reprezentarea grafică a ecuației lui Arrhenius pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VII.10. Reprezentarea izotermei Van't Hoff pentru adsorbția Mo^{6+} pe materialele studiate

Figura VII.11. Difractogramele de raze X ale compușilor $\text{Mg}_4\text{Fe-LDH}$ și $\text{Mg}_4\text{Fe-450}$ după adsorbția anionului molibdat

Total: 50 figuri

Listă cu abrevieri

LDH- hidroxid dublu stratificat;

HT- hidrotalcit;

XRD – difracție prin raze X;

RX – raze X;

SEM – microscopie electronică de scanare;

TEM – microscopie electronică prin transmisie;

EDX – spectroscopia de raze X cu dispersie de energie;

IR – infra-roșu;

CR- Congo Red;

AO10- Acid Orange 10.