

# **RECUPERAREA UNOR METALE DIN GRUPUL PLATINEI PRIN ADSORBȚIE PE MATERIALE CU FUNCȚIONALITATE DIRIJATĂ**

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

**Ing. Oana-Alexandra GRAD (căs. Buriac)**

Președintele comisiei:	Conf.univ.dr.ing. Cornelia MUNTEAN
Conducător științific:	Conf.univ.dr.ing Elvira-Mihaela CIOPEC
Referenți științifici:	Prof.univ.dr.ing. Catinca SECUIANU
	Prof.univ.dr.ing. Dănuț-Ionel VĂIREANU
	Prof.univ.dr.ing. Francisc PETER

Ziua susținerii tezei: 28 ianuarie 2022

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2021

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

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

## Cuvânt înainte

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

Doresc să îi mulțumesc din suflet conducătorului de doctorat **conf. dr. ing. Elvira-Mihaela Ciopec**, căreia, i se cuvin sentimente de recunoștință pentru împărtășirea cunoștințelor, îndrumarea, sprijinirea și susținerea acordată pe perioada studiului doctoral și a elaborării tezei.

De asemenea le aduc mii de mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare: doamnei, **prof. dr. ing. Adina Negrea**, **prof. dr. ing. Corneliu Mircea Davidescu** și **conf. dr. ing. Narcis Duțeanu**, respectiv domnului **prof. dr. ing. Petru Negrea** pentru susținerea, răbdarea, sfaturile și încurajările, în a scrie articole științifice, dar și pentru întreaga lor contribuție în formarea mea pe plan profesional, dar și în formarea mea ca om.

Doresc să le mulțumesc pentru sprijinul acordat, cunoștințele împărtășite și introducerea în tehnicile de analiză, domnului **C.S.II. dr. ing. Iosif Hulka** (Institutul de Cercetări pentru Energii Regenerabile-ICER), **C.S.II. dr. ing. Cătălin Ianăși** (Academia Română-filia Timișoara), doamnelor **șef lucrări dr. ing. Raluca Vodă**, **șef lucrări dr. ing. Cristina Paul** și domnului **prof. dr. ing. Ioan Grozav**.

Doresc să le mulțumesc colegilor, **dr. chim. biolog Nicoleta Nemeș**, **drd. ing. Maria Mihăilescu**, **drd. ing. Vasile Mînzatu**, cât și **drd. ing. Bogdan Pascu**.

Un rol foarte important în această perioadă l-a avut familia mea, cărora le mulțumesc că au fost alături de mine necondiționat, pentru sprijinul, susținerea și răbdarea acordată pe parcursul studiilor mele doctorale.

Timișoara, ianuarie 2022

**Oana-Alexandra Grad (căs. Buriac)**

Dedic această teză de doctorat părinților și soțului meu.

Grad (căș. Buriac), Oana-Alexandra

**RECUPERAREA UNOR METALE DIN GRUPUL PLATINEI PRIN ADSORBȚIE PE MATERIALE CU FUNCȚIONALITATE DIRIJATĂ**

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 200Z, 231 pagini, 100 figuri, 55 tabele.

ISSN:

ISBN:

Cuvinte cheie: adsorbție, paladiu, platină, ruteniu, silicat de magneziu, Amberlite XAD7, chitosan, eter dibenzo-18-coroană-6, eter dibenzo-30-coroană-10, recuperare

Rezumat,

Elementele din grupul platinei PGEs sunt utilizate într-o varietate de produse industriale și reactivi chimici, datorită proprietăților fizice și chimice unice. Acestea sunt necesare în numeroase aplicații comerciale, industriale și militare, dar și pentru o serie de tehnologii existente și emergente. Datorită utilizării pe scară largă a PGEs este importantă identificarea unor metode eficiente de recuperare. Recuperarea PGEs din produse secundare, deșeuri sau soluții industriale este impetuos necesară, deoarece resursele primare sunt în continuă epuizare, iar aplicațiile acestora sunt multiple și esențiale pentru mediul industrial, medical etc. Recuperarea se poate realiza prin topire, clorinare, dizolvare în acizi, preconcentrare cu ajutorul solvenților, co-precipitare, schimb ionic, adsorbție etc. Dintre acestea, adsorbția este una din metodele cele mai promițătoare, datorită simplității sale, a eficienței ridicate și a disponibilității pe scară largă. Materiale cu proprietăți adsorbante utilizate pentru recuperarea PGEs sunt: cărbunele activ, alumina, silicea, oxizi/hidroxizi ai metalelor, zeoliții, spuma poliuretanică, polimeri comerciali sau naturali modificați chimic sau biopolimeri etc.

În această teză s-a avut în vedere dezvoltarea unor materiale noi cu proprietăți adsorbante superioare pentru recuperarea prin adsorbție a PGEs din soluții apoase. Este necesar ca aceste materiale adsorbante obținute să se prezinte sub formă granulară, să prezinte capacități și selectivitate de adsorbție mare, rezistență fizică mare, să fie ieftine, să nu se dezintegreze în apă și să poată fi regenerate sau reutilizate.

Studiile au fost efectuate utilizând 3 suporturi cu 5 extractanți, prin funcționalizare prin impregnare, utilizând metoda uscată SIR (Solvent Impregnated Resin). Suporturile folosite au fost o rășină polimerică de forma esterilor acrilici, polară, macroporoasă (Amberlite XAD7); o matrice de silice cu structură tridimensională rigidă (silicatul de magneziu -  $MgSiO_3$ ) și un biopolimer obținut prin N-deacetilarea alcalină a chitinei (chitosanul). S-au utilizat 5 extractanți de natură organică, prietenoși cu mediul care sunt compuși chimici, ciclici, cu un inel format din mai multe grupări eterice. Extractanții utilizați au fost dizolvați în nitrobenzen.

Studiile de adsorbție au fost continuate cu 6 materiale (XAD7-DB18C6; XAD7-DB30C10; Ch-DB18C6; Ch-DB30C10;  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10) selectate, în special pentru eficiența lor, în ceea ce privește recuperarea prin adsorbție a ionilor metalici, dar și ținându-se cont de structura eterilor coroană studiați.

Materialele obținute au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR, microscopie electronică de baleiaj, SEM și spectrometrie de raze X cu dispersie de energie, EDX. A fost determinată suprafața specifică prin metoda BET și s-a stabilit  $pH_{pzc}$ -ul materialelor.

S-au studiat proprietățile adsorbante ale materialelor obținute asupra unor PGEs și anume: paladiu, platină și ruteniu și s-a pus în evidență mecanismul de adsorbție al acestora.

**CUPRINS**

Listă abrevieri .....	8
Listă tabele .....	10
Listă figuri .....	13
<b>INTRODUCERE.....</b>	<b>17</b>
<b>STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII .....</b>	<b>20</b>
<b>1. ELEMENTELE DIN GRUPUL PLATINEI.CONSIDERAȚII GENERALE .....</b>	<b>20</b>
1.1. Scurt istoric .....	20
1.2. Răspândire în natură .....	23
1.3. Proprietăți fizice și chimice .....	23
1.4. Metode de obținere .....	27
1.5. Efecte asupra mediului înconjurător. Toxicitate .....	29
1.6. Aspecte economice.....	32
<b>2. STUDII PRIVIND RECUPERAREA ELEMENTELOR DIN GRUPUL PLATINEI. 40</b>	
2.1. Metode de recuperare a metalelor din grupul platinei .....	40
2.1.1. Metode fizice/mecanice .....	41
2.1.2. Metode chimice .....	43
2.1.2.1. Precipitarea .....	46
2.1.2.2. Extracția cu solvenți.....	47
2.1.2.3. Schimbul ionic.....	48
2.1.2.4. Adsorbția.....	48
2.2. Materiale utilizate în procesul de adsorbție .....	57
2.2.1. Materiale cu proprietăți adsorbante de tip Amberlite XAD.....	58
2.2.2. Bioadsorbanți.....	60
2.2.3. Materiale pe bază de silice .....	60
2.3. Extractanți utilizați pentru îmbunătățirea proprietăților adsorbante a materialelor .....	61
2.4. Metode de impregnare/funcționalizare .....	63
<b>PARTEA A II-A . CONTRIBUȚII ORIGINALE.....</b>	<b>66</b>
<b>3. RECUPERAREA UNOR METALE DIN GRUPUL PLATINEI PRIN ADSORBȚIE PE MATERIALE CU FUNCȚIONALITATE DIRIJATĂ.....</b>	<b>66</b>
3.1. Modul de lucru.....	67
3.2. Obținerea materialelor.....	69

<b>4. CARACTERIZAREA MATERIALELOR.....</b>	<b>72</b>
4.1. Modul de lucru.....	72
4.2. Microscopie electronică de baleiaj, SEM .....	73
4.2.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 .	73
4.2.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului .....	73
4.2.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicatului de magneziu .....	74
4.3. Spectrometrie de raze X cu dispersie de energie, EDX .....	75
4.3.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășină de tip Amberlite XAD7 .	75
4.3.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului .....	75
4.3.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicatului de magneziu .....	76
4.4. Spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR.....	77
4.4.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 .	77
4.4.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului .....	78
4.4.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicatului de magneziu .....	80
4.5. Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET .....	81
4.5.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 .	81
4.5.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului .....	83
4.5.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicatului de magneziu .....	84
4.6. Determinarea punctului de sarcină nulă, $pH_{pZc}$ .....	85
4.6.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7 .	85
4.6.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului .....	86
4.6.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicatului de magneziu .....	87
4.7. Concluzii .....	89
<b>5. APLICAȚII ALE MATERIALELOR SINTETIZATE.....</b>	<b>90</b>
5.1. Recuperarea ionilor metalici din grupul platinei prin adsorbție în regim static. Mod de lucru.....	90
5.1.1. Recuperarea $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10.....	92
5.1.2. Recuperarea ionilor $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10.....	115
5.1.3. Recuperarea ionilor $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție pe materialele $MgSiO_3$ -DB18C6 și $MgSiO_3$ -DB30C10 .....	137
5.2. Concluzii .....	159
5.3. Recuperarea ionilor metalici din grupul platinei prin adsorbție în regim dinamic .....	160
5.3.1 Modul de lucru .....	161
5.3.2. Recuperarea ionilor $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție în regim dinamic, utilizând materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10.....	162
5.3.3. Recuperarea ionilor $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție în regim dinamic, utilizând materialele $MgSiO_3$ -DB18C6 și $MgSiO_3$ -DB30C10 .....	172
5.3.4. Concluzii.....	181

---

<b>6. OPTIMIZAREA PROCESULUI DE RECUPERARE PRIN ADSORBȚIE A IONILOR <math>Me^{n+}</math> PRIN DESIGN FACTORIAL</b> .....	<b>182</b>
6.1. Modul de lucru.....	182
6.2. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor Pt(IV) pe materialul XAD7-DB30C10.....	183
6.3. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10 prin design factorial .....	190
6.4. Optimizarea procesului de recuperare a ionilor Pt(IV) prin adsorbție pe materialul $MgSiO_3$ -DB30C10, prin design factorial .....	196
6.5. Concluzii .....	202
<b>7. MECANISMUL PROCESULUI DE RECUPERARE A <math>Me^{n+}</math> PRIN ADSORBȚIE</b>	<b>203</b>
7.1. Mecanismul procesului de recuperare a ionilor $Me^{n+}$ prin adsorbție, în cazul utilizării materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10.....	204
7.2. Mecanismul procesului de recuperare a $Me^{n+}$ prin adsorbție în cazul utilizării materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10.....	206
7.3. Mecanismul procesului de recuperare a ionilor $Me^{n+}$ prin adsorbție, în cazul utilizării materialelor $MgSiO_3$ -DB18C6 și $MgSiO_3$ -DB30C10.....	208
<b>8. CONCLUZII FINALE.CONTRIBUȚII ORIGINALE</b> .....	<b>210</b>
<b>BIBLIOGRAFIE</b> .....	<b>220</b>

**Listă abrevieri**

**1-Aza15C5** - eter 1-aza-15-coroană-5;  
**1-Aza18C6** - eter 1-aza-18-coroană-6;  
**A** - constanta Arrhenius (g·min/mg);  
**BET** - metoda Brunauer, Emmett, Teller pentru determinarea suprafeței specifice;  
**BJH** - metoda Barrett-Joyner-Halenda;  
**C<sub>0</sub>** - concentrația inițială de metal în soluție (mg/L);  
**CapAds** - capacitatea de adsorbție (mg/g)  
**Cca.** - circa;  
**C<sub>e</sub>** - concentrația la echilibru a metalului în soluție (mg/L);  
**Ch** - chitosan;  
**CO** - monoxid de carbon;  
**Co.** - Companie;  
**CO<sub>2</sub>** - dioxid de carbon;  
**Colab.** - colaboratori;  
**ConcPtInit** - concentrația inițială de Pt (mg/L);  
**c<sub>rez</sub>** - concentrația reziduală a metalului în soluție (mg/L);  
**DB18C6** - eter dibenzo-18-coroană-6;  
**DB24C8** - eter dibenzo-24-coroană-8;  
**DB30C10** - dibenzo-30-coroană-10;  
**DEHPA** - acid di-2-etilhexil fosforic;  
**DTMPA** - acid di-etilen-triamin-pentametil fosforic;  
**E<sub>a</sub>** - energia de activare (kJ/mol);  
**EDX** - spectrometrie de raze X cu dispersie de energie;  
**Elem.** - element;  
**FT-IR** - spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier;  
**H** - înălțimea stratului de material adsorbant;  
**HC** - hidrocarburi;  
**[(HL)<sub>n</sub>]<sub>r</sub>** - concentrația de extractant acid din suportul impregnat prin metoda uscată, SIR, (mol/kg);  
**[HL]<sub>r</sub><sup>a</sup>** - concentrația de extractant acid, mol/L din suportul impregnat prin metoda uscată;  
**[HL]** - concentrația extractantului în soluție, (mol/L);  
**[HL]<sub>r</sub>** - concentrația extractantului din porii suportului, (mol/kg);  
**ICP-MS** - spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv;  
**ICP-OES** - Spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv;  
**IUPAC** - Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată;  
**k<sub>1</sub>** - constanta de viteza de pseudo-ordin întâi (1/min);  
**k<sub>2</sub>** - constanta de viteza de pseudo-ordin doi (g/mg·min);  
**K<sub>a</sub>** - constanta de echilibru;  
**K<sub>d</sub>** - constanta de echilibru;  
**K<sub>D</sub>** - constanta de echilibru;  
**K<sub>diff 1</sub>** - constanta de difuzie pentru etapa 1;  
**K<sub>diff 2</sub>** - constanta de difuzie pentru etapa 2;  
**K<sub>F</sub>** - constanta capacității de adsorbție relative a adsorbantului;  
**K<sub>L</sub>** - constanta Langmuir;



**$K_n$**  – constanta de echilibru;  
 **$K_s$**  – constantă legată de capacitatea de adsorbție a materialului cu proprietăți adsorbante;  
**LCD** – afișaje cu cristale lichide;  
**m** - masa de material adsorbant utilizată (g);  
 **$Me^{n+}$**  - Pd(II), Pt(IV) și Ru(III);  
**min** - minute  
 **$MgSiO_3$** - silicat de magneziu;  
**MTZ** - zona transferului de masă;  
 **$n_F$**  - constanta caracteristică intensității de adsorbție;  
**NLDFT** - non-local density functional theory (teoria funcțională a densității nelocale);  
**NOx** – oxizi de azot;  
 **$n_s$** - factorul de eterogenitate;  
 **$P/P_0$**  – presiunea relativă;  
**PCB** – circuit imprimat;  
**PGEs** -elementele din grupul platinei;  
**pH<sub>f</sub>** – pH final;  
**pH<sub>i</sub>** – pH inițial;  
**pH<sub>pzc</sub>** - punct de sarcină nulă;  
**pZc** - potențialul de sarcină nulă  
 **$q_e$**  - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g);  
 **$q_{e,calc}$**  – capacitatea de adsorbție la echilibru calculată (mg/g);  
 **$q_{e,exp}$**  - capacitatea de adsorbție obținută experimental (mg/g);  
 **$q_L$**  - capacitatea maximă de adsorbție Langmuir (mg/g);  
 **$q_s$** - capacitatea maximă de adsorbție (mg/g);  
 **$q_t$**  - capacitatea de adsorbție la timpul t (mg/g);  
**R** - constanta ideala a gazelor (8.314 J/mol·K);  
 **$R^2$**  – coeficient de corelație;  
 **$R_L$**  - factor de separare;  
 **$R_S$**  - factorul de separare;  
**RSD** - Response Surface Design (proiectarea suprafeței de răspuns);  
**S:L** - raport solid:lichid;  
**SEM** - microscopie electronică de baleiaj;  
**SIR** - Solvent Impregnated Resin (Rășină impregnată cu solvent);  
**SOx** – oxizi de sulf;  
**T** - temperatura absolută (K);  
**t** - timpul de contact (min);  
**Temp** – temperatura (°C);  
**V** - volumul soluție de metal utilizată (L);  
**Wt (%)** – procent de masă;  
**XAD7**-rășină polimerică de tip Amberlite;  
 **$\Delta G^\circ$**  - variația standard a energiei libere Gibbs (kJ/mol);  
 **$\Delta H^\circ$**  - variația standard a entalpiei de adsorbție (kJ/mol);  
 **$\Delta S^\circ$**  - variația standard a entropiei de adsorbție (J/mol·K);

### Listă Tabele

- Tabelul 1.1.** Principalele proprietăți ale metalelor din grupul platinei;
- Tabelul 1.2.** Aplicații ale elementelor din grupul platinei;
- Tabelul 2.1.** Specile PGEs-urilor găsite în soluție apoasă de clor;
- Tabelul 2.2.** Proprietățile fizice ale unor rășini de tip Amberlite XAD;
- Tabelul 2.3.** Tipuri de extractanți;
- Tabelul 3.1.** Suporturile și extractanții utilizați pentru obținerea materialelor;
- Tabelul 3.2.** Influența raportului suport:extractant în sinteza materialelor asupra eficienței recuperării ionilor de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III);
- Tabelul 4.1.** Vibrațiile specifice ale grupărilor funcționale caracteristice Amberlite XAD7 și materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 4.2.** Vibrațiile specifice ale grupărilor funcționale caracteristice Ch și pentru materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Tabelul 4.3.** Vibrațiile specifice ale grupărilor funcționale caracteristice MgSiO<sub>3</sub> și pentru materialele MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;
- Tabelul 4.4.** Parametrii calculați, specifici izotemelor de adsorbție pentru XAD7, XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 4.5.** Parametrii calculați, specifici izotemelor de adsorbție pentru Ch, Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Tabelul 4.6.** Parametrii calculați, specifici izotemelor de adsorbție pentru MgSiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;
- Tabelul 4.7.** Datele experimentale privind determinarea p<sub>H<sub>pZc</sub></sub>-ului pentru materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 4.8.** Datele experimentale privind determinarea p<sub>H<sub>pZc</sub></sub>-ului pentru materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Tabelul 4.9.** Datele experimentale privind determinarea p<sub>H<sub>pZc</sub></sub>-ului pentru materialele MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;
- Tabelul 5.1.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a Me<sup>n+</sup> pentru materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.2.** Influența pH-ului soluției de Me<sup>n+</sup> asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.3.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.4.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.5.** Influența concentrației inițiale de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.6.** Influența concentrației inițiale a Me<sup>n+</sup> asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.7.** Parametrii cinetici pentru procesul de adsorbție a Me<sup>n+</sup> pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.8.** Energiile de activare pentru procesul de adsorbție a Me<sup>n+</sup> pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.9.** Parametrii termodinamici pentru adsorbția ionilor Me<sup>n+</sup> pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.10.** Parametrii izotermelor de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția ionilor Me<sup>n+</sup> pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Tabelul 5.11.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a Me<sup>n+</sup> pentru materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.12.** Influența pH-ului soluției de  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.13.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.14.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.15.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.16.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.17.** Parametrii cinetici pentru procesul de adsorbție a  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.18.** Energiile de activare pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.19.** Parametrii termodinamici pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.20.** Parametrii izotermelor de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția ionilor Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;

**Tabelul 5.21.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pentru materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.22.** Influența pH-ului soluției de ioni  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.23.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.24.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.25.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.26.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.27.** Parametrii cinetici pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.28.** Energiile de activare ale materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.29.** Parametrii termodinamici pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.30.** Parametrii izotermelor de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.31.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  din soluția apoasă de înălțimea stratului de material adsorbant și de secvența de volum prelevată, în cazul utilizării materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;

**Tabelul 5.32.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  de parametrii specifici procesului de adsorbție în regim dinamic a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;

**Tabelul 5.33.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  din soluția apoasă de înălțimea stratului de material adsorbant și de secvența de volum prelevată, în cazul utilizării materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 5.34.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  de parametrii specifici procesului de adsorbție în regim dinamic a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

**Tabelul 6.1.** Datele de intrare pentru optimizarea procesului de recuperare a ionilor de Pt(IV) prin adsorbție prin design factorial;

**Tabelul 6.2.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a platinei pe materialul XAD7-DB30C10;

**Tabelul 6.3.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a platinei pe materialul Ch-DB30C10;

**Tabelul 6.4.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Tabelul 6.5.** Corelarea capacității de adsorbție obținută prin optimizare cu design factorial cu cea obținută în regim static.

### Listă Figuri

- Figura 1.1.** Grupul elementelor platinei (PGEs);
- Figura 1.2.** Cerea de Pt, Pd și Rh în perioada 1975-2006 și distribuția pe sectoare economice în anul 2006;
- Figura 1.3.** Cererea de Pt, Pd și Rh în perioada 2006-2018 și distribuția pe sectoare economice în anul 2018;
- Figura 1.4.** Locații cu rezervele elementelor din grupul platinei, la nivelul anului 2010;
- Figura 2.1.** Clasificarea minereurilor din care se obțin metalele din grupul platinei;
- Figura 2.2.** Schema de recuperare a PGEs-urilor din catalizatori auto uzați;
- Figura 2.3.** Schema de extragere a PGEs-urilor din minereul sulfură de cupru și nichel;
- Figura 2.4.** Metoda clasică convențională de separare a PGEs-urilor;
- Figura 2.5.** Schema generală de extracție cu ajutorul solvenților a PGEs-urilor;
- Figura 2.6.** Principalii factori care influențează procesul de adsorbție;
- Figura 2.7.** Reprezentarea schematică a modelului izotermei Langmuir;
- Figura 2.8.** Reprezentarea schematică a modelului izotermei Freundlich;
- Figura 2.9.** Tipuri de materiale cu proprietăți adsorbante;
- Figura 2.10.** Complexarea ionului de potasiu cu eter 18-coroană-6;
- Figura 3.1.** Obținerea prin funcționalizare prin impregnare, a materialelor cu proprietăți adsorbante;
- Figura 3.2.** Influența raportului suport:extractant în sinteza materialelor asupra eficienței recuperării ionilor de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III);
- Figura 4.1.** Morfologia suprafeței Amberlite XAD7 (a), XAD7-DB18C6 (b) respectiv XAD7-DB30C10;
- Figura 4.2.** Morfologia suprafeței Ch, (a), Ch-DB18C6, (b) respectiv Ch-DB30C10 (c);
- Figura 4.3.** Morfologia suprafeței MgSiO<sub>3</sub> (a), MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 (b) respectiv, MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 (c);
- Figura 4.4.** Spectrul EDX și cuantificarea suprafeței XAD7 (a), XAD7-DB18C6 (b), respectiv XAD7-DB30C10 (c);
- Figura 4.5.** Spectrul EDX și cuantificarea a suprafeței Ch (a), Ch-DB18C6 (b) respectiv Ch-DB30C10 (c);
- Figura 4.6.** Spectrul EDX și cuantificarea suprafeței MgSiO<sub>3</sub> (a), MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 (b), respectiv, MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 (c);
- Figura 4.7.** Spectrele FT-IR pentru rășina Amberlite XAD7, respectiv materialul XAD7-DB18C6 (a) și XAD7-DB30C10 (b);
- Figura 4.8.** Spectrele FT-IR pentru Ch respectiv materialele Ch-DB18C6 (a) și Ch-DB30C10 (b);
- Figura 4.9.** Spectrele FT-IR pentru MgSiO<sub>3</sub>, respectiv materialele MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 (a) și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 (b);
- Figura 4.10.** Determinarea suprafeței specifice rășinii Amberlite XAD7 și a materialelor XAD7-DB18C6 (a) și XAD7-DB30C10 (b);
- Figura 4.11.** Determinarea suprafeței specifice a chitosanului (Ch), respectiv a materialelor Ch-DB18C6 (a) și Ch-DB30C10 (b);
- Figura 4.12.** Determinarea suprafeței specifice a MgSiO<sub>3</sub>, respectiv a materialelor MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 (a) și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 (b);
- Figura 4.13.** pH<sub>pzc</sub>-ul materialelor XAD7-DB18C6 (a) și XAD7-DB30C10 (b);
- Figura 4.14.** pH<sub>pzc</sub>-ul materialelor Ch-DB18C6 (a) și Ch-DB30C10 (b);
- Figura 4.15.** pH<sub>pzc</sub>-ul materialelor MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 (a) și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 (b);

- Figura 5.1.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a  $Me^{n+}$  pentru materialele XAD7-DB18C6 (a) și XAD7-DB30C10 (b);
- Figura 5.2.** Influența pH-ului soluției de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 (a) și XAD7-DB30C10 (b);
- Figura 5.3.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB30C10 și XAD7-DB30C10;
- Figura 5.4.** Influența concentrației inițiale a  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Figura 5.5.** Modelele cinetice de pseudo-ordin unu pentru adsorbția  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Figura 5.6.** Modelele cinetice de pseudo-ordin doi pentru adsorbția  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Figura 5.7.** Modelele pentru difuzia intraparticulă pentru adsorbția  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Figura 5.8.** Ecuația Arrhenius pentru adsorbția a  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Figura 5.9.** Dependența  $\ln K_d$  funcție de  $1/T$  pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialul XAD7-DB18C6 respectiv XAD7-DB30C10;
- Figura 5.10.** Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Figura 5.11.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pentru materialele Ch-DB18C6 (a) și Ch-DB30C10 (b);
- Figura 5.12.** Influența pH-ului soluției de ioni  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Figura 5.13.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Figura 5.14.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Figura 5.15.** Modelele cinetice de pseudo-ordin unu pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Figura 5.16.** Modelele cinetice de pseudo-ordin doi pentru adsorbția  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Figura 5.17.** Modelele pentru difuzia intraparticulă pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Figura 5.18.** Ecuația Arrhenius pentru adsorbția ionilor Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe materialele Ch-DB18C6 respectiv Ch-DB30C10;
- Figura 5.19.** Dependența  $\ln K_d$  funcție de  $1/T$  pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialul Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Figura 5.20.** Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a ionilor Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Figura 5.21.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pentru materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 (a) și  $MgSiO_3$ -DB30C10 (b);
- Figura 5.22.** Influența pH-ului soluției de ioni  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;
- Figura 5.23.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;
- Figura 5.24.** Influența concentrației inițiale a ionilor de  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;
- Figura 5.25.** Modelele cinetice de pseudo-ordin unu pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;

- Figura 5.26.** Modelele cinetice de pseudo-ordin doi pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10;
- Figura 5.27.** Modelele pentru difuzia intraparticulă pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;
- Figura 5.28.** Ecuația Arrhenius pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 respectiv  $MgSiO_3$ -DB30C10;
- Figura 5.29.** Dependența  $\ln K_d$  funcție de  $1/T$  pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;
- Figura 5.30.** Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;
- Figura 5.31.** Reprezentarea schematică a procesului de adsorbție a ionilor metalici din soluție apoasă în regim dinamic;
- Figura 5.32.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  din soluția apoasă de înălțimea stratului de material adsorbant și de secvența de volum prelevată, în cazul utilizării materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Figura 5.33.** Ciclurile de adsorbție-desorbție, în cazul utilizării materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10;
- Figura 5.34.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  din soluția apoasă de înălțimea stratului de material adsorbant și de secvența de volum prelevată, în cazul utilizării materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;
- Figura 5.35.** Ciclurile de adsorbție-desorbție pentru materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10;
- Figura 6.1.** Schema de optimizare a procesului de recuperare a Pt(IV) prin adsorbție prin factorial design;
- Figura 6.2.** Efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-DB30C10;
- Figura 6.3.** Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-DB30C10;
- Figura 6.4.** Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a materialului XAD7-DB30C10;
- Figura 6.5.** Curbele de nivel (a) și curbele de suprafață (b) a materialului XAD7-DB30C10;
- Figura 6.6.** Optimizarea globală a procesului de adsorbție a Pt(IV) a materialului XAD7-DB30C10;
- Figura 6.7.** Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a Pt(IV) a materialului XAD7-DB30C10;
- Figura 6.8.** Interacțiunile dintre variabilele de intrare a materialului XAD7-DB30C10;
- Figura 6.9.** Curbele de contur (a) și suprafață (b) pentru timp și concentrația inițială de Pt(IV) în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a materialului XAD7-DB30C10;
- Figura 6.10.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Pt(IV) pe materialul XAD7-DB30C10;
- Figura 6.11.** Efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe Ch-DB30C10;
- Figura 6.12.** Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a Ch-DB30C10;
- Figura 6.13.** Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a materialului Ch-DB30C10;
- Figura 6.14.** Curbele de nivel (a) și curbele de suprafață (b) a materialului Ch-DB30C10;

**Figura 6.15.** Optimizarea globală a procesului de adsorbție a platinei pe materialul Ch-DB30C10;

**Figura 6.16.** Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10;

**Figura 6.17.** Interacțiunile dintre variabilele de intrare a Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10;

**Figura 6.18.** Curbele de contur (a) și Curbele de suprafață (b) pentru timp și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a materialului Ch-DB30C10;

**Figura 6.19.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Ch-DB30C10;

**Figura 6.20.** Efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Figura 6.21.** Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Figura 6.22.** Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Figura 6.23.** Curbe de nivel (a) și curbele de suprafață (b) a materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Figura 6.24.** Optimizarea globală procesului de adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Figura 6.25.** Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Figura 6.26.** Interacțiunile dintre variabilele de intrare a materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Figura 6.27.** Curbele de contur (a) și Curbele de suprafață (b) pentru timpul și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Figura 6.28.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție pentru MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;

**Figura 7.1.** Mecanismul de recuperare a ionilor Me<sup>n+</sup> prin adsorbție pe materialul XAD7-DB18C6;

**Figura 7.2.** Mecanismul de recuperare a ionilor Me<sup>n+</sup> prin adsorbție pe materialul XAD7-DB30C10;

**Figura 7.3.** Mecanismul de recuperare a ionilor Me<sup>n+</sup> prin adsorbție pe materialul Ch-DB18C6;

**Figura 7.4.** Mecanismul de recuperare a ionilor Me<sup>n+</sup> prin adsorbție pe materialul Ch-DB30C10;

**Figura 7.5.** Mecanismul de recuperare a ionilor Me<sup>n+</sup> prin adsorbție pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6;

**Figura 7.6.** Mecanismul de recuperare a ionilor Me<sup>n+</sup> prin adsorbție pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10;



## INTRODUCERE

Elementele din grupul platinei (PGEs) – platina, paladiul, rodiul, ruteniul, iridiul și osmiul – sunt metale cu proprietăți fizice și chimice similare și au tendința de a se găsi împreună în natură. PGEs sunt necesare pentru o multitudine de aplicații industriale moderne, dar sunt exploatate în foarte puține locuri. Disponibilitatea și accesibilitatea PGEs ar putea fi perturbate de evenimente economice, politice, de mediu și sociale.

PGEs prezintă o multitudine de aplicații industriale. Sunt utilizate pentru fabricarea sistemelor de conversie catalitică utilizate în vederea reducerii emisiilor de monoxid de carbon, hidrocarburi sau oxizi de azot din gazele de eșapament a autovehiculelor. Industria chimică necesită site catalitice din platină sau aliaje platină-rodiu pentru obținerea oxizilor de azot în procesul de obținere a acidului azotic, materie primă utilizată pentru fabricarea îngrășămintelor și a explozivilor. În industria petrochimică sunt utilizați catalizatori pe bază de platină pentru rafinarea țițeiului și pentru a produce compuși aromatici și benzine cu cifră octanică ridicată.

Aliajele PGEs sunt extrem de dure, având totodată și o foarte bună durabilitate, ceea ce le face să fie cele mai utilizate materiale pentru producția de creuzete industriale utilizate la fabricarea produselor chimice. PGEs sunt utilizate în industria producătoare de sticlă și a fibrelor de sticlă, cât și la fabricarea afișajelor pentru ecranele plate sau a celor cu cristale lichide. PGEs sunt utilizate la hard disk-uri de calculator, circuite integrate hibride, condensatori ceramici multistrat, termocuple, termorezistențe etc.

În afară de aplicațiile lor industriale, PGEs sunt utilizate și în domenii precum sănătate, bunuri de consum, sau finanțe. De exemplu, pot fi utilizate în implanturile medicale, cum ar fi stimulatoarele cardiace, sau în compoziția medicamentelor utilizate pentru combaterea cancerului. Aliajele platinei sunt o alegere ideală pentru bijuterii datorită culorii lor albe și a rezistenței la înnegrire. Platina, paladiul și rodiul, sub formă de monede și lingouri, sunt utilizate ca resurse de investiții și diverse instrumente financiare.

PGEs sunt printre cele mai rare metale. Crusta superioară a Pământului conține aproximativ 0,0005 ppm de platină. În minereuri concentrațiile de PGEs variază între 5 și 15 ppm. Există peste 100 de minerale diferite care conțin cel puțin un metal nativ din PGEs.

Ca urmare a faptului că aceste metale se găsesc în cantități relativ mici în natură, dar și a faptului că resursele primare sunt în continuă epuizare, iar aplicațiile acestora sunt multiple și esențiale pentru mediul industrial, medical etc., identificarea unor noi soluții de recuperare a acestor metale este impetuos necesară. Recuperarea PGEs din produse secundare, deșeuri sau soluții industriale se poate realiza prin topire, clorinare, dizolvare în acizi, preconcentrare cu ajutorul solvenților, co-precipitare, schimb ionic, adsorbție etc.

Datorită complexității variantelor în care se găsesc PGEs în natură sau în deșeurile industriale, a dificultăților în ceea ce privește dezvoltarea metodelor fiabile de recuperare a acestora, în special în cazul probelor care le conțin în amestec, cercetarea avansată se concentrează asupra aplicării la scară largă a diverselor materiale cu proprietăți adsorbante, în vederea recuperării/preconcentrării PGEs prin adsorbție. Dintre aceste materiale cu proprietăți adsorbante, cele mai utilizate sunt

cărbunele activ, alumina, silicea, oxizi/hidroxizi ai metalelor, zeoliții, spuma poliuretanică, polimeri comerciali sau naturali modificați chimic, sau biopolimeri etc.

În această teză de doctorat, s-a avut în vedere obținerea unor materiale cu proprietăți avansate utilizate pentru recuperarea prin adsorbție a PGEs din soluții apoase. Acestea trebuie să aibă o rezistență ridicată la abraziune, o stabilitate termică ridicată și un diametru mic al porilor, ceea ce are ca rezultat o suprafață expusă mai mare și, prin urmare, capacitate mare de adsorbție. De asemenea, materialele cu proprietăți adsorbante trebuie să fie ieftine, selective și ușor de regenerat.

Pentru a obține materiale cu proprietăți adsorbante avansate este necesar ca materialul considerat suport să fie inert, cu o bună stabilitate chimică pentru a putea fi funcționalizat cu diferite grupări pendante, cum ar fi N, P, S, sau -COOH.

În acest studiu, s-au avut în vedere, eterii coroană ca extractanți. Aceștia sunt compuși chimici, ciclici, care au un inel format din mai multe grupări eterice. Cei mai comuni eteri coroană sunt oligomerii ciclici ai oxidului de etilenă, unitatea care se repetă fiind etilenoxidul ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ). Cei mai importanți eteri ai acestei serii sunt tetramerul ( $n = 4$ ), pentamerul ( $n = 5$ ) și hexamerul ( $n = 6$ ). Eterii coroană leagă puternic anumiți cationi, formând chelați. Atomii de oxigen sunt bine poziționați pentru a se coordina cu un cation situat în interiorul inelului, în timp ce exteriorul inelului este hidrofob.

În cadrul acestei teze de doctorat s-au sintetizat 75 materiale. Acestea au fost obținute prin funcționalizare prin impregnare, utilizând metoda uscată - SIR (Solvent Impregnated Resin), a 3 suporturi solide (Amberlite XAD7, chitosan și silicat de magneziu) cu 5 eteri coroană (eter dibenzo-18-coroană-6, DB18C6; eter dibenzo-30-coroană-10, DB30C10; dibenzo-24-coroană-8, DB24C8; 1-aza-15-coroană-5, 1-Aza15C5 și 1-aza-18-coroană-6, 1-Aza18C6), variindu-se raportul suport: extractant. Dizolvarea extractanților s-a efectuat în nitrobenzen.

Scopul obținerii acestor materiale a fost de a recupera cu eficiență cât mai mare trei dintre elementele din grupul platinei (PGEs), ruteniu (Ru) platină, Pt(IV) și paladiu Pd(II). Aceste metale sunt metale prețioase din punct de vedere economic și importante din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice. Aplicațiile lor sunt variate și de mare actualitate. Rezervele mondiale de elemente din grupul platinei sunt în continuă scădere, ceea ce face ca recuperarea acestora din produse secundare sau deșeuri industriale să devină o necesitate.

Studiile de adsorbție au fost continuate cu 6 materiale (XAD7-DB18C6; XAD7-DB30C10; Ch-DB18C6; Ch-DB30C10;  $\text{MgSiO}_3$ -DB18C6 și  $\text{MgSiO}_3$ -DB30C10) selectate, în special pentru eficiența lor, în ceea ce privește recuperarea prin adsorbție a ionilor metalici, dar și ținându-se cont de structura eterilor coroană studiați.

Materialele obținute au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR, microscopie electronică de baleiaj, SEM și spectrometrie de raze X cu dispersie de energie, EDX. A fost determinată suprafața specifică prin metoda BET și s-a stabilit  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ -ul materialelor.

Pentru recuperarea Ru(III), Pt(IV) și Pd(II) din soluții apoase, s-au efectuat studii de adsorbție în regim static, respectiv dinamic. Pe baza datelor experimentale au fost stabiliți parametrii optimi ai procesului de adsorbție: raportul solid:lichid, pH-ul, timpul de contact, temperatura, concentrația de echilibru și capacitatea maximă de adsorbție. Totodată s-au efectuat studii de regenerare a materialelor cu proprietăți adsorbante, efectuându-se studii de desorbție. S-a stabilit numărul de cicluri de adsorbție-desorbție. Pornind de la datele experimentale obținute, s-au efectuat studii termodinamice și cinetice și s-au propus mecanisme pentru procesele

de adsorbție. Pentru a determina factorii de control care influențează procesul de adsorbție s-au efectuat modelări prin experimente de design factorial. Acești factori prezintă o influență semnificativă asupra procesului de adsorbție, iar pe baza designului factorial s-au optimizat parametrii procesului de adsorbție. Experimentele realizate pentru răspunsul modelului matematic au urmărit factorii semnificativi de control ai procesului, stabilindu-se comportamentul neliniar al capacității de adsorbție și a permis o mai bună optimizare a procesului de adsorbție, cu scopul de a-l maximiza. S-au determinat interacțiunile posibile între factorii de control, deoarece astfel de interacțiuni ar putea masca efectul principal. Acest studiu permite proiectarea experimentelor la scară industrială. Atunci când mai multe variabile influențează o anumită caracteristică a unui proces, cea mai bună strategie este aceea de a proiecta un experiment, astfel încât la finalul acestuia să se poată trage concluzii fiabile și eficiente din punct vedere economic.

Totodată s-au propus mecanisme specifice procesului de recuperare, prin adsorbție a Ru(III), Pt(IV) și Pd(II).

## STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII

### 1. Elementele din grupul platinei. Considerații generale

#### 1.1. Scurt istoric

Cele mai vechi dovezi în ceea ce privește existența **platinei** sunt furnizate de un etui de aur acoperit cu inscripții heroglifice care datează din secolul VII î.Hr și care a fost păstrat în muzeul Luvru. În jurul anului 1900, Marcelin Berthelot (1827 -1907) a investigat etuiul și a descoperit că unele dintre gravurile care se credeau a fi argint erau de fapt din platină.

În antichitate, pentru extragerea aurului se utiliza tehnica spălării nisipurilor din râu și odată cu extragerea aurului se extrăgea și platina sub forma unor grăunți, care ulterior se utilizau la fabricarea prin topire a aliajelor aur-platină.

În timpul căutării aurului, în Lumea Nouă (teritoriul geografic care cuprinde America de Nord, America de Sud, Oceania, inclusiv Australia), în zona actuală a Columbiei, spaniolii au găsit adesea platină aluvionară („placer”), acest fapt fiind atestat în cartea scrisă de Julius Caesar Scaliger (1484 - 1558) în anul 1557, „On Subtlety” [1-2].

Este general acceptat faptul că prima descriere a „platinei”, apărută în Europa, a fost realizată de un tânăr ofițer naval spaniol, Antonio de Ulloa, a cărui lucrare celebră „Relación del Viaje a la América Meridional” a fost publicată în 1748 [3]. Metalurgia primară a platinei care trebuia să fi fost stabilită mult mai devreme, pare să fi fost păstrată secretă față de alte țări europene. Manuscrisele descoperite în Arhivele columbiene atestă faptul că metodele cunoscute de purificare erau legate de descrierea procesului de fabricație primitiv [4].

Platina a început să fie prelucrată pentru a produce bijuterii și ustensile, după ce s-a aflat că metalul poate fi topit și turnat prin alierea cu alte metale pentru a scădea punctul de topire.

Spaniolii au numit metalul „platină”, pornind de la diminutivul „plata” (argint), ca fiind un termen derogativ datorită descoperirii ei în cantități mici sau sub formă de granule mici. Termenii „aur alb” și „argint greu” au fost termeni utilizați ulterior pentru a denumi platina.

Data descoperirii platinei a fost adesea dezbătută, dar opinia actuală favorizează afirmația lui Antonio de Ulloa [3], față de o scrisoare a lui Charles Wood, prin intermediul căreia comunică el, în 1741, existența platinei [5-6]. Wood poate fi considerat adevăratul descoperitor al platinei, după ce a prezentat o lucrare în 1750 la Societatea regală intitulată „Several Papers Concerning a New Semi-Metal called

Platina” [5]. În acea perioadă, au fost efectuate cercetări fundamentale ale chimiei platinei (solubilitate în apa regală, precipitare prin adăugare de clorură de amoniu, fuziune prin adăugare de arsen, cuplare cu plumb etc.) de către William Watson (1715 - 1787), W. Lewis (1708 - 1781) și alții [7]. Acești cercetători, inclusiv Wood, au colaborat adesea. Cercetarea de această dată, a avut ca obiectiv principal identificarea și separarea platinei și a aurului, deși, la început, se credea că platina și aurul erau contaminate cu alte elemente.

În anul 1900, au fost descoperite bijuterii din platină în Ecuador, bijuterii care aparțineau Imperiului Inca din vremurile precolumbiene, imperiu în care era cunoscută tehnica metalurgiei pulberilor.

De asemenea, la începutul acestui secol, într-o publicație puțin cunoscută, un istoric peruvian pe nume Luis Ulloa a atribuit descoperirea platinei lui José Sánchez, un spaniol care lucrase la Casa de la Moneda de Santa Fe de Bogota [8]. Din păcate, Luis Ulloa nu a susținut această atribuire cu nicio dovadă bibliografică. Cu toate acestea, din detaliile sale biografice, nu există nicio îndoială că era extrem de informat despre arhivele din Columbia, Ecuador și Peru și, prin urmare, nu ar fi surprinzător, dacă ar fi știut despre existența documentelor referitoare la descoperirea platinei, care au fost datate, simultan cu sosirea în America de Sud a lui Antonio de Ulloa.

Într-o lucrare publicată în 1985 [9] Espinosa Baquero, un autor spaniol-american, a reprodus un manuscris de a lui José Sánchez de la Torre y Armas [10]. Această lucrare a inclus reproducerea într-un document, datat în anul 1726, prin care se menționează separarea aurului și platinei. Este foarte probabil că este manuscrisul la care a făcut referire anterior Luis Ulloa, atunci când a atribuit descoperirea platinei lui Sánchez.

Manuscrisul lui Sánchez a fost studiat de Espinosa Baquero și, de asemenea, de Luis Fermín Capitán [11], dar interpretările lor despre procedura de separare a platinei au fost diferite.

Din punct de vedere istoric, semnificația diferitelor afirmații referitoare la descoperirea platinei, care rezultă din scrierile lui Ulloa, Wood și chiar Sánchez, au fost complicate de faptul că au considerat doar metalul nativ, „platina”, fără să țină cont de faptul că metalul ar fi putut fi impurificat.

De o importanță și mai mare este faptul că articolele fabricate din platină existau încă din prima parte a secolului al XVIII-lea, dar acestea necesitau rafinare sau purificare, deoarece nu existau mijloace de topire, presare la cald sau procese de sinterizare [12].

În anul 1802, William Hyde Wollaston (1766 - 1828) a descoperit **paladiul** (inițial cunoscut și sub denumirea de „argint nou”). El a examinat reziduurile rămase după dizolvarea platinei în apă regală. A izolat paladiul printr-o serie de reacții chimice, încălzind în cele din urmă cianura de paladiu pentru a extrage paladiul metalic. W.H.Wollaston și-a împărtășit descoperirea într-un mod neconvențional.

Acesta a lăsat o cantitate de metal de vânzare la un dealer de minerale din Gerrard Street, Londra și a postat în mod anonim anunțuri în tot orașul, descriind proprietățile noului metal. Au apărut suspiciuni cu privire la această metodă neobișnuită de anunț și Richard Chenevix, un chimist celebru la acea vreme, a declarat că paladiu este un aliaj de platină-mercur [13]. Ca răspuns, W.H.Wollaston a oferit în mod anonim o recompensă de douăzeci de guinee oricui ar putea produce artificial paladiu. Nimeni nu a pretins vreodată acești bani.

În 1805, W.H.Wollaston a vorbit în fața Societății Regale din Londra despre proprietățile paladiului și despre cum ar putea fi izolat de platină. Și-a terminat discuția specificând faptul că este descoperitorul paladiului. El a explicat că a rămas

## 22 Elemente din grupul platinei. Considerații generale - 1

---

anonim, astfel încât să aibă timp să înțeleagă și să explice toate proprietățile metalului înainte de a-și preciza numele [14]. Elementul poartă numele asteroidului recent descoperit, Pallas. Numele asteroidului se referă la vechea zeiță greacă a înțelepciunii [15].

**Rodiul** a fost descoperit de William Hyde Wollaston, chimist englez, în anul 1803, la scurt timp după descoperirea paladiului. El a obținut rodiu dintr-un eșantion de minereu de platină care a fost obținut din America de Sud. După îndepărtarea platinei și paladiului din probă, a rămas cu o pulbere de culoare roșu închis. Pulberea s-a dovedit a fi clorură de sodiu și rodiu ( $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). W.H. Wollaston a obținut rodiu din pulbere tratându-l cu hidrogen gazos. Rodiul tinde să apară împreună cu depunerile de platină și se obține în primul rând ca subprodus al mineritului și rafinării platinei. Rodiul este de asemenea, obținut ca produs secundar al exploatarei miniere de nichel din regiunea Sudbury din Ontario, Canada [16].

În anul 1844, Karl Karlovitch Klaus (1796 - 1864), pe atunci profesor necunoscut la Universitatea din Kazan, a raportat descoperirea unui nou metal platinic pe care l-a numit **ruteniu**, „afer Ruthenia”, denumirea latină pentru Rusia. Pe lângă studierea caracteristicilor ruteniului, Klaus a efectuat o investigație largă asupra rodiului, iridiului, osmiului și, într-o măsură mai mică, a paladiului și a platinei. Astfel, el poate fi considerat creatorul chimiei elementelor din grupul platinei și cel care a introdus conceptul de structură a „sărurilor și bazelor duble” ale platinei, și care a fost dezvoltat aproximativ patruzeci de ani mai târziu de Alfred Werner. Totodată, asemănările și diferențele dintre elementele din triadele: ruteniu-rodiu-paladiu și osmiu-iridiu-platină, a oferit astfel justificarea ca Dmitri Ivanovici Mendeleev să includă toate cele șase metale din grupul platinei în grupele 7, 8 și 9 ale sistemului periodic. Ultima lucrare descoperită a fost lucrarea lui Karl Karlovitch Klaus care a încheiat „epoca investigării metalelor din grupul platinei”, în special a ruteniului [17-19]. După studiile efectuate de Karl Karlovitch Klaus, studiul ruteniului în Rusia a încetat până în anii 30', când a fost reluat de către profesorul Orest Evgenyevitch Zvyagintsev (1894-1967) și continuat de elevul său, Nikolay Mihailovici Sinitsyn (1931-1992). Într-adevăr, în perioada 1930- 1990, au fost publicate în jur de 400 de lucrări, inclusiv 11 monografii, despre ruteniu și altele metale din grupul platinei [17].

În anul 1803, Smithson Tennant (1761 - 1815) a descoperit **iridiu**. A fost descoperit, asemănător cu modul în care a fost descoperit paladiul, în reziduul rămas în urma dizolvării platinei brute în apă regală. Numele „Iridiu” provine din cuvântul latin „iris”, care înseamnă curcubeu, deoarece multe dintre sărurile sale sunt foarte colorate. S-au găsit cantități anormal de mari de iridiu în roci care datează de la limita dintre perioadele Cretacic-Terțiar (acum 65 de milioane de ani). Acest lucru a condus la o opinie larg răspândită că o cometă care conținea iridiu a lovit Pământul în acel moment, ducând la dispariția dinozaurilor și a multor alte forme de viață [20].

Principala utilizare a iridiului este ca material de creștere a durtății aliajelor de platină. Împreună cu osmiu, formează un aliaj care este utilizat pentru construcția sistemului de basculare, pentru construcția rulmenților și pentru construcția mecanismului de la busolă.

## 1.2. Răspândire în natură

Platina, împreună cu celelalte metale din grupul platinei, este prezentă la nivel scăzut în litosferă, având o concentrație medie între 0,001–0,005 mg Pt/kg [21].

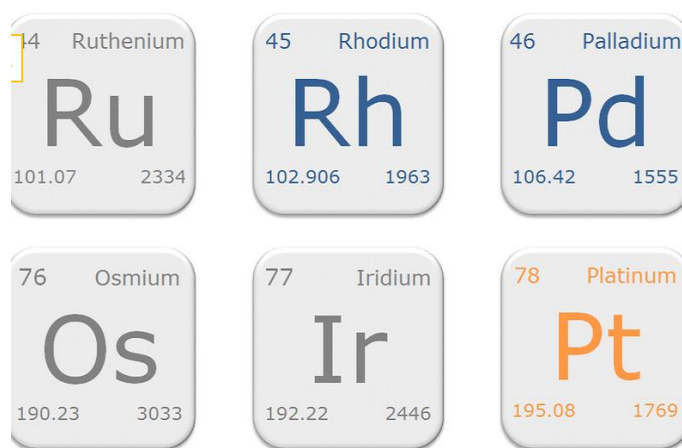
Rezervele de paladiu de pe Terra sunt foarte mici. Conținutul de paladiu din scoarța terestră este de  $1 \times 10^{-12}$  % [22]. Este adesea dispersat împreună cu alte PGEs-uri în diferite minerale ale zăcămintului aluvionar și zăcămintului de nisip din Munții Urali, Australia, Etiopia și America de Sud și de Nord. De asemenea, se găsește și în zăcămintele de nichel-cupru din Africa de Sud, Ontario și Siberia [23].

Rodiul se găsește în depozite rare sub formă de metal necombinat, de exemplu în Montana, SUA și în minerale rare. Metalul, disponibil în comerț, vine ca produs secundar al rafinării anumitor minereuri de cupru și nichel care pot conține până la 0,1% rodiu. Cea mai mare cantitate de rodiu provine din Africa de Sud și Rusia, iar producția mondială este de aproximativ 16 t/an. Rezervele estimate sunt de 3.000 t [24].

Iridiul se găsește în aliajele naturale cu platină și osmiu în depozitele aluvionare. Din punct de vedere comercial, iridiul este recuperat ca produs secundar din industria minieră a nichelului.

## 1.3. Proprietăți fizice și chimice

Elementele din grupul platinei, abreviat PGEs (Platinum Group Elements), sau metalele din grupul platinei, abreviat PGMs (Platinum Group Metals), situate în grupele 8, 9 și 10, perioadele 5 și 6 din sistemul periodic al elementelor, sunt șase elemente metalice grupate împreună în sistemul periodic (**Figura 1.1.**) [25].



**Figura 1.1.** Grupul elementelor platinei (PGEs) [25]

## 24 Elemente din grupul platinei. Considerații generale - 1

---

Aceste metale au proprietăți fizice și chimice similare și tind să apară împreună în aceleași zăcămintele minerale, fiind concentrate la adâncimi mari ale Pământului, dar și în mantaua lui [26].

Cu toate acestea, pe baza comportamentului în sistemul geologic, ele pot fi subdivizate în elementele grupului platinei, care la rândul lui este subdivizat în grupul iridiului (IPGE: Os, Ir, Ru) și grupul paladiului (PPGE: Rh, Pt, Pd) [27].

Configurațiile electronice ale metalelor din grupul platinei pornesc de la structurile gazelor rare kripton respectiv xenon. Există doi orbitali de valență: un orbital s și un orbital d. Datorită diferenței mici de energie dintre straturile de valență, învelișul de electroni este completat diferit, astfel încât, la unele elemente, unul sau doi electroni de pe stratul 5s sau 6s este preluat de straturile 4d sau 5d [28]. În stările de oxidare de la +2 la +8, elementele din grupul platinei formează combinații de tipul compuși binari/compuși coordinativi [29].

Diferențele foarte mici dintre masele atomice ale elementelor din grupul platinei sunt explicate de ocuparea completă cu electroni a stratului  $4f^{14}$  specific elementelor „grele” Os, Ir, Pt. Datorită structurii electronice a acestor elemente, determinată și de fenomenele relativiste, s-au remarcat diferențe în activitățile catalitice ale acestor elemente. Acest fapt este susținut și de scindarea orbitalilor p și d, producând modificarea nivelelor de energie, în comparație cu elementele „ușoare” ale grupului platinei (Ru, Rh, Pd).

Alte proprietăți tipice ale acestor elemente sunt: (i) activitate catalitică ca urmare a ușurinței de a schimba valența, (ii) formarea de compuși intermediari, (iii) culoarea, (iv) paramagnetismul ca urmare a electronilor neîmperecheați și (v) tendința puternică de a forma complecși.

Toate elementele din grupul platinei au mai mulți izotopi stabili care apar în mod natural ( $^{190}\text{Pt}$ ,  $^{192}\text{Pt}$ ,  $^{193}\text{Pt}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$ ,  $^{198}\text{Pt}$  [30];  $^{100}\text{Pd}$ ,  $^{102}\text{Pd}$ ,  $^{103}\text{Pd}$ ,  $^{104}\text{Pd}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{107}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$ ,  $^{110}\text{Pd}$  [30];  $^{188}\text{Ir}$ ,  $^{189}\text{Ir}$ ,  $^{190}\text{Ir}$ ,  $^{191}\text{Ir}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  [30];  $^{96}\text{Ru}$ ,  $^{97}\text{Ru}$ ,  $^{98}\text{Ru}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{100}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{104}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  [30];  $^{184}\text{Os}$ ,  $^{185}\text{Os}$ ,  $^{187}\text{Os}$ ,  $^{188}\text{Os}$ ,  $^{189}\text{Os}$ ,  $^{190}\text{Os}$ ,  $^{191}\text{Os}$ ,  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{193}\text{Os}$ ,  $^{194}\text{Os}$  [30], cu excepția rodiului, care are doar unul ( $^{103}\text{Rh}$ ) [30].

Alte proprietăți de menționat sunt: (i) puncte de topire ridicate, (ii) presiune de vapori joasă, (iii) conductivitate termică scăzută și rezistivitate electrică ridicată, respectiv (iv) un coeficient de dilatare termică scăzut [7]. Punctele de topire variază între  $1552^\circ\text{C}$  –  $3050^\circ\text{C}$ , cel mai ușor topindu-se Pd și cel mai greu Os.

Elementele din grupul platinei în stare compactă sunt alb-argintii, cristalizează în structură cubică cu fețe centrate, numai Ru și Os cristalizează în rețeaua hexagonală compactă. În stare pulverulentă sunt negre.

În  **Tabelul 1.1.** sunt prezentate principalele proprietăți ale elementelor din grupul platinei [29].



**Tabelul 1.1.** Principalele proprietăți ale metalelor din grupul platinei

Elementul	Ruteniu	Rhodi	Paladiu	Osmiu	Iridiu	Platina
Simbolul	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>
Număr atomic, Z	44	45	46	76	77	78
Configurația electronică	[Kr]4d <sup>7</sup> 4s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	[Xe]5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Densitatea la 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	12,30	12,42	11,97	22,70	22,42	21,45
Masa atomică	101,07	102,9	106,04	190,20	192,22	195,09
Raza metalică (Å)	1,34	1,34	1,37	1,35	1,36	1,39
Duritatea (Mohs)	6,4	6,0	4,8	7,0	6,25	-
Energia de ionizare (Kj/mol)						
I <sub>I</sub>	710,6	720	804	840	900	870
I <sub>II</sub>	1617	1744	1874	1640	1543,8	1791
I <sub>III</sub>	2746	2996	3177	2412,1	2605	2754,6
I <sub>IV</sub>	4488,5	4402,6	3763	3859,4	3763	3968,4
Electronegativitatea (după Pauling)	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Potențialul normal, 25°C (E°- M <sup>2+</sup> /M) (E°- M <sup>3+</sup> /M <sup>2+</sup> ) (V)	0,45 -	0,60 0,70	0,83 -	0,70 -	- 1,0	1,2 -
Punctul de topire (°C)	2310	1960	1552	3050	2443	1769
Punctul de fierbere (°C)	3727	3729	3127	4230	4130	3827

**Platina** este un metal alb, moale, care este maleabil și ductil. Nu este atacat de oxigen, dar reacționează cu fluorul la 500°C și cu clorul la 1500°C. Platina este mult mai rezistentă la atacul acizilor, dar nu și la atacul apei regale. Este atacată ușor de alcalii topite și se combină cu siliciul, fosforul, arsenul și plumbul [29]. Este unul din cele mai dense metale – de aproape două ori mai dens decât plumbul – și foarte stabil, lucru care îi conferă proprietăți anticorozive excelente.

Platina este adesea utilizată în bijuterii, pentru aspectul său atractiv (argintiu), precum și în aplicații medicale, electronice și chimice datorită proprietăților sale chimice și fizice unice. Este un bun conductor de electricitate, este maleabil și ductil (se poate prelucra în foi sau fire foarte subțiri). Datorită proprietăților conductoare, platina este utilizată la fabricarea electrozilor pentru stimulatoarele cardiace, implanturile de retină, având numeroase aplicații în

industria farmaceutică, fapt pentru care cererea acestui metal este în continuă creștere în industria medicală [31].

Rezistența platinei la coroziune și stabilitatea la temperaturi ridicate o face catalizatorul ideal în reacții chimice. Datorită acestui aspect, platina este utilizată în industria autovehiculelor. Convertorii catalitici reduc emisiile nocive, declanșând reacții care transformă peste 90% din hidrocarburi în compuși mai puțin nocivi.

Platina metalică este considerată un metal compatibil biologic pentru că este non-toxică, stabilă și nu reacționează negativ în contact cu țesutul uman. Cercetări recente au arătat că platina pare să inhibe dezvoltarea unor celule canceroase [31].

Complexul Bushveld din Africa de Sud este cel mai mare producător de platină, furnizând 75% din cererea de pe piață, urmată de Rusia (25 t) și Zimbabwe (7,8 t) [32].

**Paladiul** este un metal alb, care este maleabil și ductil. Nu este oxidat în aer la temperatura camerei, dar când este încălzit puternic formează PdO. Este atacat de  $F_2$  și  $Cl_2$ ; se dizolvă în  $HNO_3$  și  $HCl$  în prezența oxigenului. Este atacat de alcalii topite, când este încălzit puternic. Paladiul poate absorbi cantități mari de hidrogen.

**Rodiul** este un metal dur, alb-argintiu. El reacționează cu  $O_2$  destul de greu la  $100^\circ C$  și la cald reacționează cu  $Cl_2$ , formând  $RhCl_3$ . Este insolubil în acizi, iar în apă regală se dizolvă numai în stare fin pulverizată. Se dizolvă în  $KHSO_4$  topit precum și în  $KOH$  topit, în prezența unui agent oxidant.

Rodiul este inflamabil, dacă granule sau pulberile de rodiu ajung în contact cu aerul. Reacționează cu difluorura de oxigen provocând pericol de incendiu.

**Ruteniul** face parte din grupul metalelor platinice, acesta fiind un metal rar, reprezentând a  $4 \cdot 10^{-3}$  parte dintr-un milion din scoarța terestră. Ruteniul este considerat ca fiind cel de-al șaselea metal prețios în scoarța terestră. Ca și celelalte metale din grupul platinei, ruteniul este obținut din minereuri de platină. Ruteniul mai este obținut și prin procesul de purificare a minereului numit osmiridiu. Este un metal dur, lucios, de culoare alb-argintiu. La temperatura camerei, ruteniul nu își pierde luciul, deoarece este nereactiv, prezentând un comportament paramagnetic. La o temperatură mai ridicată, de aproximativ  $800^\circ C$ , ruteniul reacționează cu oxigenul și se oxidează. De asemenea, reacționează și cu halogenii la temperaturi ridicate. În ceea ce privește dizolvarea, ruteniul nu se dizolvă în acizi sau amestecuri de acizi, fiind stabil [33], el se dizolvă în  $Na_2O_2$ ,  $NaClO_3$  și apă regală.

Ruteniul este un metal alb, care prezintă patru forme alotrope. El reacționează cu oxigenul la temperaturi înalte formând oxizi, iar cu clorul formează cloruri. Este insolubil în acizi minerali.

**Iridiul** natural este un amestec de doi izotopi:  $^{191}Ir$  și  $^{193}Ir$  cu abundențe naturale de 37,3% și respectiv 62,7%.

Iridiul este un metal alb-strălucitor, care se oxidează foarte greu atunci când este încălzit în aer. Este foarte inert din punct de vedere chimic. Este rezistent la coroziune și la acizi, fiind insolubil în acizi, inclusiv în apă regală, fiind atacat doar de clor și doar prin încălzire puternică. Ca și rodiul, reacționează cu  $KHSO_4$  și  $KOH$  numai în topitură și în amestec cu  $NaNO_3$ . Iridiul poate fi atacat de săruri topite precum  $NaCl$  și  $NaCN$ .

Iridiul este, în general, considerat ca fiind al doilea cel mai dens element, după osmiu.

**Osmiul** se oxidează foarte greu în aer la temperatura camerei, dar mult mai repede dacă este încălzit. Metalul în stare compactă nu este atacat de apa regală și nici de alți acizi. Prin topirea sa cu un amestec de peroxid de sodiu și hidroxid de sodiu se formează osmiat de sodiu.

Tetroxidul de osmiu,  $\text{OsO}_4$ , este extrem de toxic, are un miros neplăcut caracteristic, așa că Tennant a numit elementul după cuvântul grecesc pentru miros, „osme”. Pulberea de osmiu în atmosferă formează tetroxidul de osmiu ( $\text{OsO}_4$ ) cu miros înțepător, foarte toxic, care poate provoca leziuni pulmonare, cutanate și oculare.

Osmiul este un metal rar, lucios, foarte dur, fragil, alb-albăstrui. Este cel mai dens dintre toate elementele. Osmiul are cel mai ridicat punct de topire și cea mai scăzută presiune a vaporilor din grupul platinei.

#### 1.4. Metode de obținere

Posibilitățile de prelucrare a platinei au fost recunoscute de experți din alte țări europene, datând-o înainte de călătoria din Antonio de Ulloa în America de Sud. Acestea sunt prezentate într-o scrisoare trimisă de William Watson către Georg Mattias Bose, din 15 ianuarie 1751, scrisoare care este inclusă într-o recenzie făcută de M. Morin [34] prin intermediul căreia, cu referire la „platină afirmă următoarele,“: „Nu se poate forja, dar a fost deja găsit în America modul de turnare a săbiilor”. Pe de altă parte, în 1750 William Watson avea deja menționat în tratatele sale filozofice idei precum: „Dar spaniolii au un mod de a o topi, fie singură, fie prin intermediul unui flux; și turnată în săbii, pumnale, catarama, cutii pentru tabac și alte ustensile” [5].

Franz Karl Achard (1753 - 1821) a descoperit metoda de oxidare a unui aliaj ușor fuzibil platină - arsen, prin eliminarea arsenului. Astfel, în anul 1784, Franz Karl Achard a produs primul creuzet de platină. De menționat faptul că, până în jurul anului 1800, au fost descoperite majoritatea aliajelor metalice care conțineau până la 80% Pt [34-35].

Pare incontestabil faptul că platina pură ar putea fi „topită”, deși acest lucru poate însemna „forjat la cald”, dar rezultatul pentru prima medalie turnată, prin metoda menționată, nu a fost excelent. Meșterul care a efectuat „topirea” a fost Francisco de Benito, acesta fiind persoana care grava pentru Casa de la Moneda de Santa Fe. Potrivit lui Manjarrés [36], Junta de Comercio a cerut informații despre metoda folosită de Benito, căruia i se acordase un premiu pentru descoperirea procedurii pe care i se recomandase să o țină secretă.

Medaliile au rezultat din renașterea interesului pentru platină de către Junta de Comercio, care știa de directiva Santa Fe privind platina. Conform lui Manjarrés, această directivă impunea ca platina care era separată de aur în Casas de la Moneda să fie aruncată în râuri, deoarece era imposibil să se topească, dar mai ales pentru a evita utilizarea frauduloasă a acesteia. Viceregele a încurajat experimentarea cu platină, astfel că în anul 1774 a raportat faptul că, deși nu se știa cum să topească platina, acest lucru se realizase ca urmare a experimentelor efectuate; ca dovadă a acestui lucru, a trimis medaliile care purtau portretul regelui, conform relatărilor lui Jose Celestino Mutis [35, 37].

În 1823, Johann Wolfgang Doebereiner (1780 - 1849) a utilizat platina ca și catalizator pentru sinteza gazului de sinteză. În 1810, metoda inventată de William Hyde Wollaston a fost acceptată, astfel, dizolvarea materiei prime în apă regală, urmată de o precipitare ca hexacloroplatinatului de amoniu,  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  și urmată de o încălzire, toate aceste etape conducând la formarea buretelui de platină. În 1817 Johnson Matthey & Co., Londra, a pus bazele tehnologiei moderne de recuperare a platinei prin metoda inventată de William Hyde Wollaston [38].

## 28 Elemente din grupul platinei. Considerații generale - 1

Până la începutul secolului al XIX-lea, aproape toată platina obținută provenea din zona acum cunoscută sub numele de Columbia. În aceea perioadă s-au extras cca. 1 t de platină /an. Alexander Von Humboldt a fost cel mai desăvârșit descoperitor și dezvoltator al depozitelor de metal nobil din Noua Granadă (1819) și descoperitor al noului depozit de platină în Urali. În anul 1819, platina a fost extrasă din aur aluvionar, dar la scurt timp, producția principală a fost schimbată, urmărindu-se obținerea de platină cu un conținut scăzut de aur. În 1825, Rusia a devenit principalul producător de platină. Introducerea monedelor de platină în Rusia, în perioada 1828 – 1845, a necesitat o creștere a producției, care a ajuns în anul 1843 la 3,5 t Pt [39].

Aproape tot minereul rusesc de platină a fost utilizat pentru monede (aproximativ 15 t). Tehnologia de extracție și de tratare a depozitelor de platină au ajuns la un standard ridicat. După închiderea rafinării din Sankt Petersburg, care a fost asociată cu monetăria locală și care produceau un metal cu cca. 97% platină, 1,2% iridiu, 0,5% ruteniu, 0,25% paladiu, 1,5% fier, și 0,4% cupru, rafinarea și prelucrarea minereului de platină rusesc s-a efectuat în Europa de Vest. S-au creat noi companii pentru rafinarea și prelucrarea platinei, ca exemplu: Desmoutis, Paris (1822); Baker & Co., New York (din 1904: Engelhard, Newark, New Jersey); Heraeus, Hanau (1851); Siebert, Hanau (1881); din 1930 parte din Degussa, Frankfurt; J. Bishop & Co., Malverne, Pennsylvania și altele [7].

Industria platinei s-a dezvoltat puternic după anul 1880 datorită cerințelor din industria electrică, stomatologică și tehnologiei chimice, consumatorul principal fiind Statele Unite. În anul 1913, producția anuală de platină brută a atins 7 t. În acel moment, Rusia a început să se facă mai puțin dependentă de celelalte țări, prin faptul că a construit o rafinărie modernă de platină și un punct de topire la Ekaterinburg (azi Sverdlovsk). Totuși, rezultatul unei atitudini ideologice negative față de metalele nobile și o estimare falsă a importanței lor economice, producția de platină a fost abandonată după Revoluția Rusă. Rezultatul a fost că, după Primul Război Mondial, Columbia a devenit din nou marele producător de platină. Materiile prime erau exclusiv din depozite aluvionare, extragerea efectuându-se prin spălarea nisipului aurifer, așa cum se întâmplă și astăzi. Aproape toată platina brută columbiană a fost rafinată în Statele Unite [7].

În anul 1925, a fost reluată producția în Urali. Au fost descoperite noi depozite aluvionale în Siberia. De asemenea, mineritul platinei brute a devenit important. Astăzi, o mare parte din elementele din grupul platinei furnizate de Comunitatea Statelor Independente-CSI (formată din 10 foste republici federale ale Uniunii Sovietice) sunt din depozitele de sulfură de nichel. Câteva decenii, Uniunea Sovietică a fost una dintre cele mai mari producătoare de metale din grupul platinei, în special paladiu [7].

În timpul Primului Război Mondial, cererea de nichel a crescut, iar Canada a devenit un important producător de paladiu și platină, deoarece minereurile de nichel conțineau metale din grupa platinei. Din 1890, aceste minereuri au fost extrase de către Mond Nickel Co. (din 1961, INCO, Londra), ulterior s-a aliat cu International Nickel Co. of Canada. Tot din anul 1925, elementele din grupul platinic au fost produse în propria rafinărie din Acton, Londra. Un alt producător important de platină este Falconbridge Nickel Mines din Toronto [7].

După primul război mondial, cererea la nivel mondial crește și nemaifiind satisfăcută de Rusia și ceilalți producători, a fost necesar să se dezvolte noi surse.

Astfel, în Africa de Sud, cei care găseau noi surse erau foarte bine răsplătiți. Platina și osmiridiul (aliaj al osmiului cu iridiul) au fost descoperite la Black Reef (1888), Witwatersrand (1892), Great Dyk (Rhodesia, 1918) și mai târziu la Waterberg. Un studiu geologic a lui Bushveld de J. Merensky a avut un mare succes, ducând la descoperirea platinei în dune de tip conductă (1924) și ulterior în depozite stratiforme cunoscute sub numele de reciful Merensky (1925), fiind considerat cel mai mare depozit de platină din lume [7].

Această descoperire a produs cea mai mare revoltă pe piața mondială. Aceasta s-a produs în timpul unei perioade de cerere ridicată (în principal pentru catalizatori utilizați la oxidarea amoniacului), când prețul platinei a crescut, rezultatul fiind apariția a aproximativ 50 de companii producătoare. Tehnologiile folosite pentru extragerea rocii primare de platină provenită din depozitele sud-africane și topirea minereului au întâmpinat probleme complet noi. Dificultăți tehnice au dus la scăderea prețului platinei. Cea mai mare companie supraviețuitoare a fost Rustenburg Platinum Mines Ltd în 1931, a cărui producție a ajuns la 3 t/an în timpul celui de-al Doilea Război Mondial [7].

După cel de-al Doilea Război Mondial, Uniunea Africii de Sud (Republica Africa de Sud) a devenit principala sursă producătoare de platină. Din 1969, toată rafinarea platinei brute provenită din Africa de Sud este realizată de Johnson Matthey în Anglia, chiar dacă Matthey Rustenburg rafinau atunci cantități considerabile de material produs în Rustenburg. Recent, în Africa de Sud au apărut producători noi, ca de exemplu, Impala Platinum, Western Platinum (o filială a companiei Lonrho și Falconbridge) și Anglo-Transvaal Consolidated Investment (Anglovaal) și filiala sa Minele de platină Atok [7].

## 1.5. Efecte asupra mediului înconjurător. Toxicitate

Datorită numeroaselor aplicații ale PGEs-urilor, producția globală a crescut exponențial în ultimele decenii, iar ciclul lor bio-geo-chimic este deseori perturbat de acțiunile antropice [40].

Numerose studii au arătat că PGEs-urile se acumulează în țesuturile organismelor vii, constituind un mare risc pentru acestea (poluarea resurselor de apă, drenarea acidă a apei, degradarea mediului, reacții alergice, dermatite, astm, greață, pierderea auzului, nefrotoxicitate, etc.) [41-46].

În conformitate cu o serie de experți, PGEs-urile sunt emise în mediu, majoritar sub formă metalică, prezentând o toxicitate scăzută. Totuși unele dintre ele sunt convertite în formă solubilă, devenind bioactive și prezentând o amenințare pentru organismele vii. Litosfera este unul dintre factorii de mediu cel mai susceptibil la contaminarea cu PGEs-uri [47]. Activitățile antropice au cauzat creșterea concentrației PGEs-urilor în sol, în special în apropierea drumurilor. Mobilitatea elementelor platinice în sol depinde de mai mulți factori cum ar fi pH-ul, potențialul redox sau salinitatea. Mecanismul de transformare a PGEs-urilor în forme bioactive sunt de obicei asociate cu reacții chimice de oxidare, complexare cu liganzi organici prezenți în sol sau reacții biochimice efectuate de către bacterii.

Ecosistemele acvatice pot fi afectate de poluarea cu PGEs-uri provenite din emisia gazelor de eșapament de la autovehicule. Cea mai mare contaminare a apei cu PGEs-uri a fost detectată în vecinătatea șoselelor (50 ng/L), iar cea mai mică contaminare a fost detectată în rocile sedimentare. Concentrația de PGEs-uri în râuri variază în general de la 0,4 la 10,8 ng/L [41,48]. Deși concentrația elementelor din grupul platinei din ecosistemele acvatice este relativ scăzută în

### 30 Elemente din grupul platinei. Considerații generale - 1

---

comparație cu a altor componente, PGEs-urile pot afecta în mod apreciabil ecosistemul acvatic datorită capacității lor de a se bioacumula.

Emisiile care conțin pulberi de PGEs-uri, provenite de la transportul rutier, eliberate în atmosferă, pot ajunge la nivelul solului pe distanțe de câteva sute de kilometri cu ajutorul factorilor climatici [49].

Se consideră că PGEs-urile au foarte puține atribute negative în comparație cu proprietățile lor specifice și capacitatea lor de a reduce cu succes emisiile toxice din evacuările gazelor de eșapament ale autovehiculelor [50].

Elementele din grupul platinei extrase în timpul procesului de exploatare și topire pot avea, de asemenea, un impact semnificativ asupra mediului. De exemplu, în Zimbabwe, un studiu a arătat că mineritul PGEs-urilor a cauzat riscuri semnificative pentru mediu, cum ar fi poluarea surselor de apă, drenarea acidă a apei și degradarea mediului [51].

Cu toate acestea, efectele negative ale utilizării lor trebuie luate în considerare în ceea ce privește impactul asupra mediului înconjurător. De exemplu, platina metalică nu este considerată reactivă din punct de vedere chimic și alergică, fiind considerată relativ inertă, deoarece atunci când este emisă de către catalizatorii autovehiculelor, aceasta este sub formă metalică/oxidată [41]. Cu toate acestea, platina se poate solubiliza din praful rutier, poate intra în surse de apă, în sol și chiar se poate acumula în organisme [41]. Bioacumularea elementelor din grupul platinei în diferite specii de animale, dar în special în pești, poate prezenta un risc semnificativ pentru sănătate, atât pentru oameni, cât și pentru biodiversitate [48].

Un alt risc în ce privește toxicitatea **platinei** este expunerea la săruri halogenate de platină, deoarece pot provoca reacții alergice, astm și dermatite [48].

Consumul de medicamente cu conținut de platină trebuie de asemenea, reevaluat, deoarece pe termen lung, unele dintre efectele secundare ale acestor medicamente sunt reprezentate de greață, pierderea auzului și nefrotoxicitate [48]. Manipularea acestor medicamente de către profesioniști, cum ar fi asistenții medicali, au dus, de asemenea, la unele efecte secundare, inclusiv modificări cromozomiale și căderea părului [52].

Compușii cu platină, în special sărurile solubile, sunt toxice, iar expunerea industrială cronică la aceștia duc la dezvoltarea unui sindrom cunoscut sub numele de "platinoză", caracterizat prin hipersensibilitate respiratorie și cutanată.

În urma unor analize de sânge și urină a unor angajații expuși la producția și reciclarea catalizatorilor auto pe bază de platină, s-au găsit concentrații de 100 de ori mai mari de metal decât în cazul pacienților neexpuși. Cea mai mare toxicitate asupra organismului uman, o reprezintă sărurile de platină halogenate, care provoacă reacții alergice ca astm și dermatite. Aceste săruri pot fi: tetracloroplatinat de amoniu (II) și hexacloroplatinat de amoniu (IV), utilizate la producerea catalizatorilor industriali.

În 1990 Autoritatea de Sănătate și Securitate din Marea Britanie întocmește o listă în care sunt enumerate simptomele la expunerea cu săruri de platină: lăcrimarea ochilor, strănut, constricție toracică, respirație șuierătoare, dispnee, tuse, leziuni ale pielii, eczeme, urticarii și inflamarea mucoasei.

Răspunsul alergic la sărurile platinei crește odată cu numărul de atomi de clor. Complecșii nehalogați și neutri (de exemplu, cisplatina) nu sunt alergeni.

Unii complecși ai platinei, utilizați ca agenți de tratament tumoral, sunt mutageni și sunt suspectați ca fiind agenți carcinogeni la om. Aplicarea cisplatinei ca agent anticanceros a fost asociată cu dezvoltarea sistematică unor reacții de hipersensibilitate anafilactică și cutanată la unii pacienți [41].

Proprietățile farmacodinamice, precum și proprietățile toxice ale cisplatinei se datorează structurii sale plane specifice, care este excepțională în comparație cu alți compuși ai platinei. Acest lucru este valabil în special pentru efectele secundare nefro-, mielo- și oto-toxice observate la pacienții tratați cu doze terapeutice [53].

Expunerea la **paladiu**, respectiv compuși ai acestuia, pot proveni din industria minieră, topitorie, rafinărie, reciclări ale paladiului, industria chimică, fabricarea de catalizatori, industria electronică și fabricarea de instrumente optice și bijuterii. Expunerea la sărurile de paladiu se datorează în principal producerii de catalizatori, proceselor de galvanizare sau proceselor chimice de obținere.

Expunerea în general a populației la paladiu are loc prin aer, mâncare și apă. Una dintre principalele expuneri a populației cu paladiu are loc prin efectuarea de lucrări dentare ce conțin acest metal. Mai multe studii efectuate pe pacienții ce aveau aceste lucrări dentare, au confirmat faptul că aceștia au prezentat o sensibilitate la paladiu. O altă sursă de expunere a populației la paladiu sunt bijuteriile. Piercing-ul este considerat un factor de risc asociat cu dezvoltarea sensibilității la acest metal, câteva date din literatură indicând faptul că persoanele care au mai multe piercing-uri sunt mult mai expuși clorurii de paladiu conform testărilor alergologice epicutanate [23]. Oamenii mai pot fi expuși paladiului prin inhalarea particulelor în suspensie provenite de la convertoarele catalitice ale autovehiculelor.

O altă cale de expunere la paladiu și la compușii lui, este expunerea profesională în cadrul industriilor de minerit, procesare, reciclare, rafinare și fabricarea de catalizatori. Din această clasă de expunere profesională fac parte și muncitorii din industria chimică și electronică precum și cei din fabricarea bijuteriilor. Personalul medical din domeniul stomatologic este expus la paladiu în timpul prelucrării aliajelor dentare. Principalele căi de pătrundere a paladiului în organism sunt prin piele și inhalare.

Clorura de paladiu este toxică dacă este înghițită, inhalată sau absorbită prin piele. Aceasta a provocat leziuni ale măduvei, ficatului și rinichilor în studiile efectuate pe animalele de laborator. Cu toate acestea, clorura de paladiu a fost prescrisă anterior ca tratament pentru tuberculoză în proporție de 0,065 g/zi (aproximativ 1 mg/kg corp) fără prea multe reacții adverse. S-a demonstrat că paladiul și compușii săi pot provoca tulburări de sensibilizare, astm și efecte dermatologice [23]. Principalele manifestări ale alergiei la paladiu sunt: dermatita de contact (pe mâini sau alte suprafețe ale corpului), erupții de tip „lichen plan cutanat”, stomatită, arsuri la nivelul cavității bucale [54].

Toți compușii de **rodiu** trebuie considerați ca fiind foarte toxici și cancerigeni. Compușii cu rodiu colorează pielea foarte puternic.

Rodiul poate fi absorbit în organism prin inhalarea aerosolului său. Rodiul este un metal prea rar pentru a se putea evalua cantitatea acestuia în soluri sau în apele naturale și, prin urmare, se poate presupune că efectul său asupra mediului este nul. Testele efectuate pe plante au arătat că rodiul are cea mai mică toxicitate dintre metalele din grupul metalelor platinice [24].

**Tetraoxidul de ruteniu**  $\text{RuO}_4$  este deosebit de toxic și exploziv. Metalul produce pete la nivelul pielii, se acumulează în oase, având un efect posibil cancerigen [55].

**Iridiul** este considerat că are toxicitate scăzută, dar sub formă de praf poate fi iritant și se poate aprinde ușor [20].

## 1.6. Aspecte economice

Cercetători precum Michael Zientek și colaboratorii săi au relatat faptul că PGEs-urile prezintă aplicații în numeroase tehnologii [48, 56]. Datorită proprietăților lor fizice și chimice unice PGEs-urile sunt utilizate într-o varietate de produse industriale și reactivi chimici [57]. De asemenea, elementele din grupul platinei sunt necesare într-o varietate de aplicații comerciale, industriale și militare, dar și pentru o serie de tehnologii existente și emergente.

Pentru a evidenția importanța deosebită a elementelor din grupul platinei în industria actuală, în **Tabelul 1.2.** sunt prezentate succint câteva dintre aplicațiile PGEs-urilor conform datelor existente pe site-ul Agenției de Protecție a Mediului din SUA [58].

**Tabelul 1.2.** Aplicații ale elementelor din grupul platinei

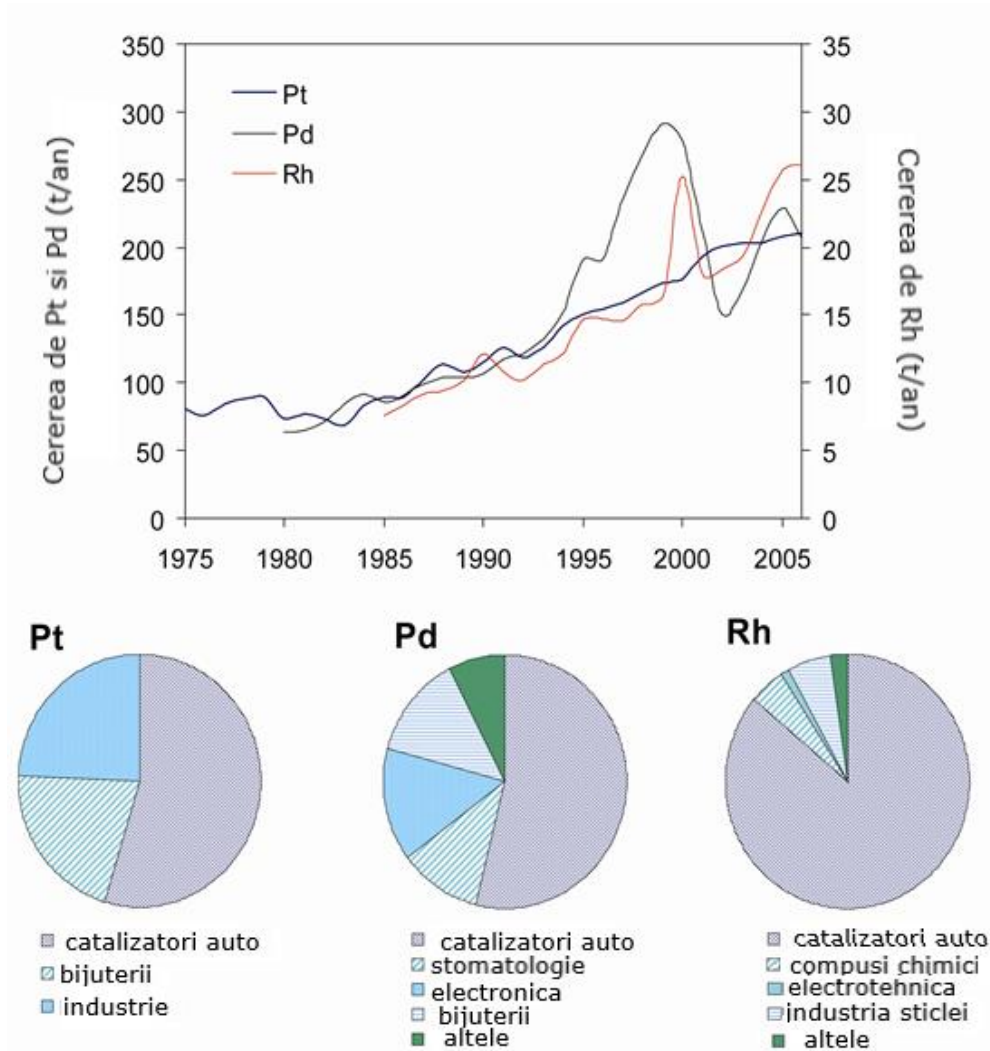
Element	Aplicațiile principale
Ru	<ul style="list-style-type: none"> <li>- hard disk-uri pentru computere</li> <li>- proteze, coroane și punți dentare</li> <li>- pile de combustie</li> <li>- bijuterii</li> </ul>
Os	- detecția amprentelor în criminalistică, microbiologie
Rh	<ul style="list-style-type: none"> <li>- catalizatori auto</li> <li>- aparate mamografice</li> <li>- creuzete</li> <li>- aliaje metalice</li> <li>- electrozi</li> <li>- sticlă</li> <li>- fabricarea de acid azotic</li> <li>- termocuple</li> </ul>
Ir	<ul style="list-style-type: none"> <li>- creuzete</li> <li>- aliaje metalice</li> <li>- proteze, coroane și punți dentare</li> <li>- electrozi</li> <li>- implanturi</li> <li>- bijuterii</li> <li>- aparate de neuromodulare</li> <li>- stimulatoare cardiace și defibrilatoare</li> <li>- rafinarea petrolului</li> </ul>



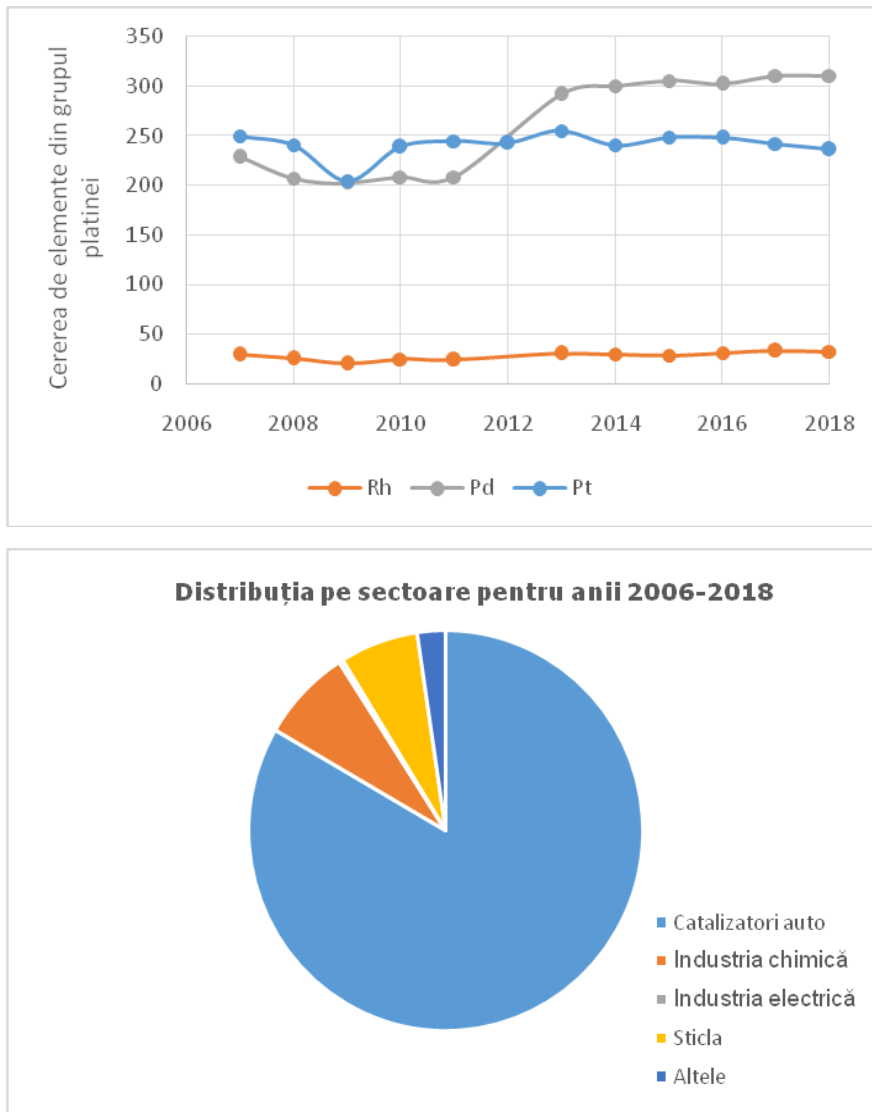
Tabel 1.2. Continuare

Element	- Aplicații principale
Pd	<ul style="list-style-type: none"> <li>- catalizatori auto</li> <li>- tratament anticanceros</li> <li>- fabricarea de medicamente anti-cancer</li> <li>- condensatori ceramici (echipamente de radiodifuziune, telefoane mobile, computere, produse electronice de iluminat și circuite electrice de tensiune mare)</li> <li>- proteze, coroane și punți dentare</li> <li>- electrozi</li> <li>- pile de combustie</li> <li>- purificarea hidrogenului</li> <li>- bijuterii</li> <li>- fabricarea acidului azotic și alți catalizatori chimici</li> <li>- rafinarea petrolului</li> <li>- fotografie</li> <li>- tratamentul apei</li> </ul>
Pt	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fabricarea turbinelor de avion</li> <li>- catalizatori auto</li> <li>- tratament anticanceros</li> <li>- fabricarea de medicamente anti-cancer</li> <li>- condensatori ceramici (echipamente de radiodifuziune, telefoane mobile, computere, produse electronice de iluminat și circuite electrice de tensiune mare)</li> <li>- hard disk-uri pentru computere</li> <li>- creuzete</li> <li>- aliaje metalice</li> <li>- electrozi</li> <li>- pile de combustie</li> <li>- sticlă</li> <li>- implanturi</li> <li>- bijuterii</li> <li>- submarine, nave de război, autovehicule militare</li> <li>- aparate de neuromodulare</li> <li>- fabricarea acidului azotic și alți catalizatori chimici</li> <li>- stimulatoare cardiace și defibrilatoare</li> <li>- rafinarea petrolului</li> <li>- fotografie</li> <li>- senzori</li> <li>- termocuple</li> <li>- producerea de adeziv siliconic</li> </ul>

În **Figurile 1.2.** și **1.3.** este prezentată succint cererea la nivel mondial de elemente din grupul platinei.

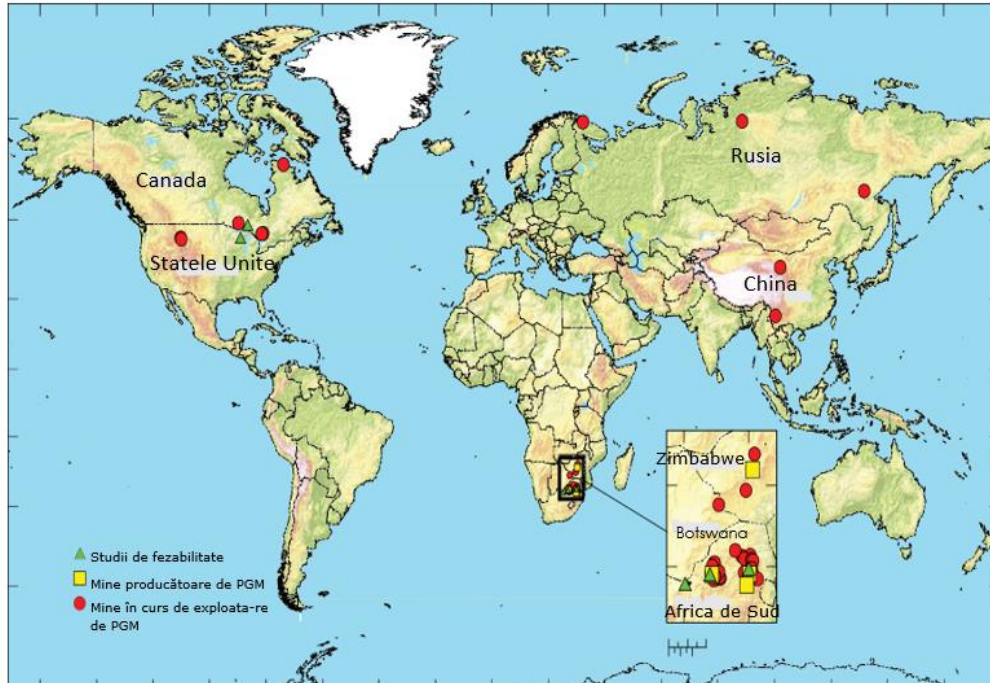


**Figura 1.2.** Cererea de Pt, Pd și Rh în perioada 1975-2006 și distribuția pe sectoare economice în anul 2006 [59]



**Figura 1.3.** Cererea de Pt, Pd și Rh în perioada 2006-2018 și distribuția pe sectoare economice în anul 2018 [60]

Rezervele mondiale de minerale din grupul platinei, la nivelul anului 2010, sunt prezentate în **Figura 1.4** [61].



**Figura 1.4.** Locații cu rezervele elementelor din grupul platinei, la nivelul anului 2010 [60-62]

Rezervele naturale de PGEs-uri sunt rare și răspândite pe scară largă: rezervele globale totale sunt de aproximativ 31.000 tone. Dintre acestea, rezervele totale de Pt sunt de 14.000 tone [63]. Concentrația PGEs-urilor în scoarța terestră este de aproximativ 0,001% și se găsesc în mare parte în țări ca Africa de Sud și Rusia [64-65].

Statele Unite ale Americii importă PGEs-uri în principal din Canada, Rusia, Africa de Sud și Zimbabwe pentru a satisface cererea în continuă creștere pentru aceste elemente, care prezintă o varietate mare de aplicații specializate și de înaltă tehnologie. Sursele de PGEs se schimbă continuu, de exemplu în anul 2009 Africa de Sud și Rusia dețineau 89% din producția de platină și 82% din producția de paladiu. În Canada și Rusia se poate considera faptul că producția de PGEs-uri este realizată din produsele secundare rezultate în urma proceselor de extracție a cuprului și nichelului. Producția de PGEs în aceste țări este afectată de factorii economici, factorii de mediu, factorii politici și respectiv de factorii tehnologici [61]. Cu toate acestea, producția la nivel mondial de PGEs a crescut constant începând cu anii '70, acestea fiind utilizate din ce în ce mai mult în diverse aplicații [59].

Recuperarea PGEs-urilor din steril, cât și reciclarea PGEs-urilor din convertoarele catalitice, componentele electronice și bijuterii au prezentat o evoluție pozitivă încă din anul 1995, astfel încât, la nivel mondial în anul 2010, PGEs-urile reciclate/recuperate din aceste produse au reprezentat aproximativ 30% din producția de platină la nivel mondial și 29% din producția de paladiu [61].

Recesiunea globală din anii 2008 și 2009 a scăzut temporar cererea de PGEs-uri și a restricționat explorarea și dezvoltarea exploatarea miniere de PGEs-uri, cel puțin până în anul 2010. Legislația care a reglementat structura sectorului minier

a afectat mineritul în Rusia, Africa de Sud și Zimbabwe. Începând cu anii 80', ca urmare a standardelor stricte din China sau India, privind emisiile vehiculelor, s-a impus obligativitatea utilizării dispozitivelor de control a poluării, cum ar fi convertoarele catalitice care conțin PGEs-uri [61].

Cantitatea de platină la nivel mondial, exprimată în termeni de platină metalică recuperabilă, a crescut în perioada 1995-2010 cu 77 t în Africa de Sud, 9 t în Zimbabwe, 6 t în Rusia, 2 t în Botswana și 2 t în Canada. În aceeași perioadă, cantitatea de paladiu la nivel mondial a crescut cu 44 t în Africa de Sud, 22 t în Rusia, 8 t în Canada, 8 t în Statele Unite, 7 t în Zimbabwe și 3 t în Botswana. Cantitatea de platină la nivel mondial a crescut în continuare în perioada 2011-2015, cu 24 t în Africa de Sud, 9 t în Rusia, 3 t în Canada și 2 t în Zimbabwe. De asemenea, se așteaptă ca, la nivel mondial, cantitatea de paladiu să crească încă cu 16 t în Rusia, 14 t în Africa de Sud, 4 t în Zimbabwe și 1 t în Canada, deoarece exploatarea minieră, cât și capacitatea de procesare sau extins [61].

Din 1993 până în prezent toate autovehiculele produse trebuie să fie echipate cu catalizatori, care reduc emisiile de monoxidul de carbon (CO), hidrocarburi (HC) și oxidul de azot ( $\text{NO}_x$ ) sub nivelul maxim impus prin legislație, pentru a se conforma Standardului și Directivei Europene 94/12/CEE, privind calitatea aerului înconjurător [66]. Principalele componente active în oxidarea monoxidului de carbon (CO) și hidrocarburi (HC), respectiv reducerea oxizilor de azot ( $\text{NO}_x$ ) în azot ( $\text{N}_2$ ), sunt platina, paladiul și rodiul prezente în convertoarele catalitice [67].

Producția primară a metalelor din grupul platinei generează o cantitate mare de deșuri miniere, consumă o cantitate mare de energie și apă, producând și gaze potențial periculoase ca  $\text{CO}_2$  și  $\text{SO}_x$ . Separarea și rafinarea fiecărui element din grupul platinei consumă cantități semnificative de apă și substanțe acide care poluează, atât apa, cât și solul [68]. În prezent, din producția globală de PGEs, 40% Pt, 58% Pd și 83% Rh sunt utilizate în industria automobilelor pentru fabricarea convertorilor catalitici [69]. Energia necesară pentru rafinarea Rh este de 683.000 MJ/kg, pentru Pt este de 243.000 MJ/kg, iar pentru Pd este de 72.700 MJ/kg, care sunt cu mult mai mari decât energia necesară obținerii oțelului (35 MJ/kg) [70].

PGEs-urile prezintă, de asemenea, unele dezavantaje, cum ar fi prețul ridicat, cât și neregenerarea lor, ceea ce provoacă un impact negativ asupra mediului. Datorită acestor cauze, a crescut interesul recuperării acestor elemente din deșuri, cum ar fi catalizatorii uzați [71-77]. Dintre PGEs-uri, paladiul este cel mai utilizat în fabricarea catalizatorilor autovehiculelor pentru reducerea gazelor de eșapament a motoarelor pe benzină [78]. Convertori catalitici uzați au un conținut între 2-10 g/kg PGEs, o valoare destul de ridicată în comparație cu minereul primar care conține aproximativ 0,01 g/kg PGEs [73,79].

În prezent, separarea și recuperarea unei cantități semnificative de PGEs-uri din produsele uzate (resurse secundare) au devenit o necesitate în întreaga lume. O furnizare stabilă a PGEs-urilor este esențială. Mai mult, prețurile PGEs-urilor pe piața mondială fluctuează funcție de cererea acestora [78]. Reciclarea PGEs-urilor este importantă pentru asigurarea lor în lanțul de producție și menținerea unei economii circulare [70].

În procesul clasic de recuperare a PGEs-urilor, acestea sunt extrase din deșuri prin: topirea lor simultan cu obținerea altor metale cum ar fi cupru, sau dizolvarea cu acizi puternici [80]. Metodele de extracție pot fi clasificate în trei grupe: metode hidrometalurgice, metode de volatilizare și metode pirometalurgice [81].

Premiul Nobel câștigat de Heck, Suzuki și Negishi în 2010 a atras atenția asupra explorării și înțelegerii potențialelor aplicații ale paladiului. Paladiul este utilizat la scară largă în industrie și în laboratoarele de cercetare datorită proprietăților sale fizio-chimice specifice ca, rezistență ridicată la acizi, temperatură și coroziune. Cererea pentru paladiu este în continuă creștere, în special pentru utilizarea lui ca material catalitic, urmată de industria electronică (circuite integrate), obținerea de aliaje cu diferiți componenți, respectiv agent de albire pentru bijuterii. Paladiul este de asemenea utilizat ca și rezistor de supratensiune, care protejează echipamentele de telecomunicații de avariile provocate de tensiunile mari. Nanostructurile de paladiu și complecși de Pd(II) au atras foarte multă atenție în ultima decadă, în numeroase aplicații în cataliză, medicină și echipamente electrice [22].

O creștere semnificativă a utilizării industriale a paladiului în ultimii 20 de ani au dus la creșterea concentrației metalului în mediu, în special în praful rutier, aerian, sol și ape subterane. Răspândirea poluării cu paladiu în mediul înconjurător, a fost confirmată în numeroase studii, care atestă faptul că, paladiul a fost identificat în zăpada alpină și zăpada din Groenlanda, respectiv în diverse orașe ale lumii [23].

Majoritatea rodiului (85%) este utilizat la fabricarea convertoarelor catalitice pentru mașini, sub formă de aliajele cu platină și iridiu, oferind rezistență îmbunătățită la temperaturi ridicate și rezistență la oxidare. Aceste aliaje sunt utilizate la fabricarea cuptoarelor, penița stiloului, acele fonografului, termocuple pentru temperaturi ridicate și firele pentru rezistențe (PT100, PT1000), electrozii pentru bujiile aeronavelor, rulmenții și contactele electrice. Metalul în sine, este folosit pentru placarea bijuteriilor și a reflectoarelor, datorită strălucirii și rezistenței sale. Este, de asemenea, un catalizator extrem de util într-o serie de procese industriale, cum ar fi procesul BP-Monsanto (metodă industrială pentru fabricarea acidului acetic prin carbonilarea catalitică a metanolului) [24,82].

Ruteniul este utilizat atât în industria electronică, cât și în industria chimică. În industria electronică este utilizat la fabricarea cipurilor electronice [83]. Din punct de vedere chimic, este utilizat ca anod pentru producerea clorului în celule electrochimice. Ruteniul este utilizat ca material pentru creșterea durității atunci când este amestecat cu alte metale pentru a forma aliaje. Această caracteristică a ruteniului este utilizată la obținerea bijuteriilor pe bază de paladiu, cât și a penițelor stilourilor. Formarea unui aliaj ce conține ruteniu și titan, îmbunătățește rezistența la coroziune a aliajului. Aliajele de ruteniu își găsesc de asemenea, aplicație în fabricarea motoarelor cu reacție [84].

Ruteniul își găsește de asemenea utilitatea în medicină. De exemplu izotopul  $^{106}\text{Ru}$  este utilizat în radioterapia celulelor maligne ale ochilor [85].  $\text{RuO}_4$  este utilizat în criminalistică, deoarece reacționează cu orice grăsime sau substanță grasă eliberată de glanda sebacee a organismului, dând o culoare neagră sau maronie [84]. Complecși ruteniului tind să absoarbă lumina din spectrul vizibil. Datorită acestei proprietăți, ruteniul este utilizat în fabricarea de celule solare pentru producerea de energie solară [86]. Vaporii de ruteniu se depun relativ ușor pe suprafața unui substrat solid având proprietăți magneto-rezistive, proprietate utilizată pentru realizarea unui strat superficial pentru obținerea platanelor unităților de hard disk [87].

Principala utilizare a iridiului este ca material de creștere a durității aliajelor de platină. Împreună cu osmiu, formează un aliaj care este utilizat pentru construcția sistemului de basculare, pentru construcția rulmenților și pentru construcția mecanismului de la busolă. Iridiul este utilizat la fabricarea creuzetelor și

a altor echipamente utilizate la temperaturi ridicate. Este, de asemenea, utilizat pentru a realiza contacte electrice de mare capacitate. Iridiul a fost folosit la fabricarea kilogramului standard internațional, care este un aliaj de 90% platină și 10% iridiu [20].

Osmiul este utilizat în principal aliat cu alte metale din grupul platinei pentru a produce aliaje foarte dure. Un aliaj de 90% platină și 10% osmiu este utilizat în implanturile chirurgicale, cum ar fi stimulatoare cardiace și valve mecanice pentru inimă. Tetroxidul de osmiu este utilizat în microscopie ca substanța de contrast pentru țesutul gras și pentru detectarea amprentelor digitale. Din punct de vedere comercial, osmiul este recuperat ca produs secundar al rafinării nichelului [88].

## 2. Studii privind recuperarea elementelor din grupul platinei

### 2.1. Metode de recuperare a metalelor din grupul platinei

Cea mai importantă sursă naturală de PGEs-uri sunt minereurile provenite din exploatările miniere [89]. Cu toate acestea, concentrația PGEs-urilor în majoritatea minereurilor nu permit exploatarea eficientă a acestora din punct de vedere economic. În general minereurile cu PGEs-uri sunt clasificate în trei categorii:

- **Minereuri cu elemente dominante din grupul platinei** – aceste minereuri sunt exploatare pentru conținutul lor primar de PGEs-uri, asociate cu alte metale cum ar fi cupru, nichel sau cobalt (produse secundare). Valoarea economică a acestora este mai ridicată decât cea a produselor secundare.
- **Minereuri dominante de cupru-nichel** - în care conținutul de cupru și nichel este dominant, iar PGEs-urile sunt obținute ca și produse secundare, având un preț mai mic decât cele principale.
- **Minereuri amestecate (diverse)**- care conțin o concentrație mică de PGEs-uri în comparație cu cele două menționate anterior, neavând niciun avantaj economic.

În **Figura 2.1** este prezentă clasificarea minereurilor din care se extrag elementele din grupul platinei.



**Figura 2.1.** Clasificarea minereurilor din care se obțin metalele din grupul platinei[63,90]



PGEs-urile joacă un rol important în societatea modernă, fiind legate în mod indispensabil de evoluțiile tehnologice și de viața de zi cu zi. PGEs-urile pot fi recuperate prin procese hidrometalurgice, pirometalurgice, electrometalurgice, biometalurgice și combinații ale acestora [91].

Utilizarea metodelor clasice de purificare a minereurilor în vederea extragerii PGEs-urilor depind de diferențele de reactivitate chimică și solubilitatea compușilor prezenți în minereul brut. Ca urmare a acestui dezavantaj aceste abordări au cedat în favoarea noilor tehnologii cum ar fi extracția cu solvenți [52].

Separarea prin extracție cu solvenți începe cu dizolvarea probei. Dacă se utilizează apa regală, se obțin complecși clorurați. Funcție de detaliile procesului, care sunt adesea secrete comerciale, PGEs-urile individuale sunt obținute sub forma unor compuși fie slab solubili ( $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2$ ), fie volatili ( $\text{OsO}_4$  și  $\text{RuO}_4$  și  $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ) [92].

Cantități semnificative din cele trei metale din grupul platinei - ruteniu, rodiu și paladiu - se formează ca produse de fisiune în reactoarele nucleare. Odată cu creșterea prețurilor și creșterea cererii globale, a apărut ca sursă alternativă, recuperarea lor din combustibilul nuclear uzat [93].

### 2.1.1. Metode fizice/mecanice

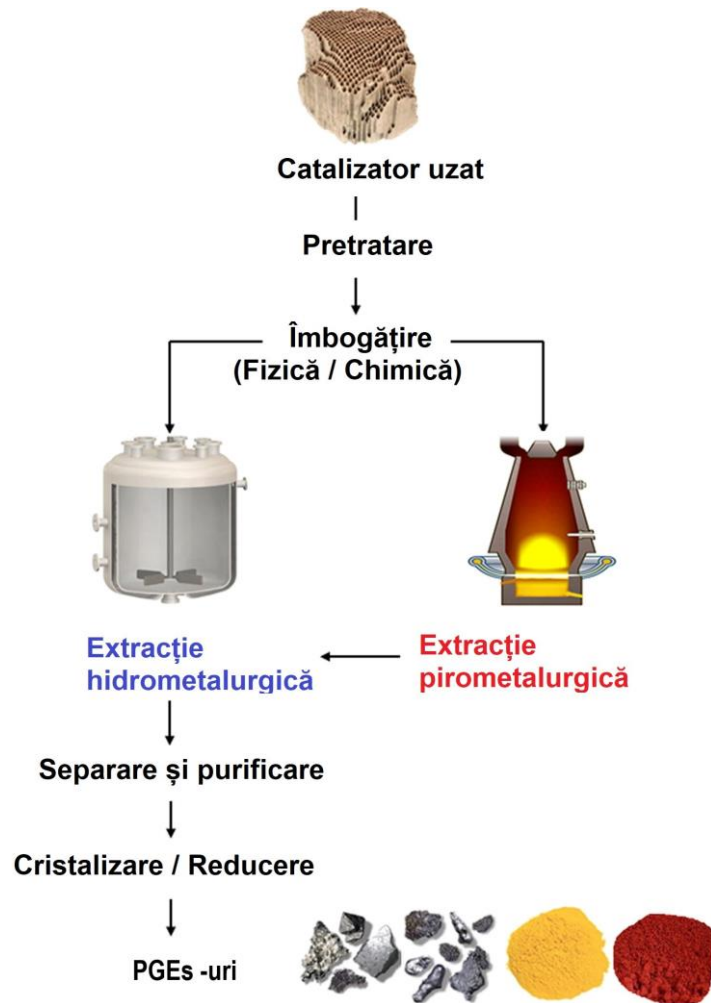
Prelucrarea mecanică este necesară înainte de recuperarea PGEs-urilor, aceasta presupunând trei etape principale: (i) dezmembrarea; (ii) reducerea dimensiunii; (iii) separarea fizică.

Componentele și dispozitivele diferite (materialele plastice, ceramica, condensatoarele, bateriile, LCD-urile sau PCB-urile etc) pot fi separate selectiv prin dezmembrare manuală sau automată. Acest proces poate elimina componentele periculoase și poate crește concentrația PGEs-urilor.

Gradul de reducere a dimensiunii depinde de tehnologiile de recuperare. Numeroase metode de separare au fost dezvoltate pentru separarea fizică a metalelor și maselor plasticelor, precum: separarea gravitațională, separarea magnetică, separarea electrostatică sau separarea cu ajutorul curenților turbionari [94].

Catalizatorii auto uzați reprezintă o resursă promițătoare, datorită conținutului de PGEs-uri ridicat, având mai puține impurități decât minereurile naturale; prin urmare, procesele de recuperare/regenerare joacă un rol important.

În principiu, recuperarea PGEs-urilor din catalizatorii auto uzați include mai multe etape, cum ar fi: (i) pretratarea (colectarea, depozitarea, măcinarea și prelevarea de probe), (ii) îmbogățirea (fizică/chimică), (iii) extracția (hidrometalurgică/pirometalurgică), (iv) separarea și purificarea, și (v) cristalizarea/reducerea finală la produse metalice (**Figura 2.2.**) [95].



**Figura. 2.2.** Schema de recuperare a PGEs-urilor din catalizatori auto uzați

### 2.1.2. Metode chimice

Datorită proprietăților fizice și chimice remarcabile ale acestor elemente, dar și datorită faptului că resursele naturale de PGEs-uri sunt limitate, este impetuos necesară recuperarea acestora.

**Procesul metalurgic** este de obicei utilizat pentru concentrarea PGEs-urilor urmat de procese de rafinare și recuperare. Procesul metalurgic include concasarea, dozarea, granularea, topirea, separarea etc. Acest proces implică temperaturi ridicate necesare pentru topirea minereului brut, ceea ce implică costuri ridicate [96].

**Procesul hidrometalurgic** implică dizolvarea cu ajutorul unor acizi specifici și a soluțiilor alcaline, în prezența unor agenți oxidanți ca  $O_2$ ,  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2O_2$  etc. [96].

Combinarea acizilor tari cu substanțele cu caracter puternic oxidant este necesară în procesul de levigare, în vederea obținerii unor complecși solubili ai PGEs. După procesul de extracție, soluția mamă poate fi tratată diferit în funcție de tehnologia disponibilă, cât și în funcție de concentrația metalelor a căror recuperare este urmărită. O opțiune este cementarea cu un metal mai puțin nobil. O altă alternativă este extracția cu un solvent, prin intermediul căreia se concentrează soluția mamă și permite separarea PGEs-urilor. Frația brută de PGEs poate fi recuperată fără alte procese intermediare prin cemetare sau precipitare [97].

În **Figura 2.3.** este prezentată schema de extragere a PGEs-urilor din minereul de sulfură de cupru și nichel.

Pentru a avea o separare/extracție cât mai eficientă a PGEs-urilor din minereuri este necesar să se cunoască câteva aspecte chimice ale acestora:

1. *Caracterul nobil al metalului*- face referire la inerția lor ridicată față de mediul în care se dizolvă toate metalele;
2. *Formarea cloro-complecșilor*- ca și alte metale tranzitionale PGEs-urile formează complecși cu o varietate de liganzi diferiți (**Tabelul 2.1.**);

**Tabelul 2.1.** Specile PGEs-urilor găsite în soluție apoasă de clor

Ruteniu		Rodiu		Paladiu	
Ru(III)	$[RuCl_6]^{3-}$ $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ $[RuCl_4(H_2O)_2]^{-}$ $[RuCl_3(H_2O)_3]$	Rh(III)	$[RhCl_6]^{3-}$ $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ $[RhCl_4(H_2O)_2]^{-}$	Pd(II)	$[PdCl_4]^{2-}$
Ru(IV)	$[RuCl_6]^{2-}$ $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ $[Ru_2OCl_8(H_2O)_2]^{2-}$	Rh(IV)	$[RhCl_6]^{2-}$	Pd(IV)	$[PdCl_6]^{2-}$
Osmiu		Iridiu		Platină	
Os(IV)	$[OsCl_6]^{2-}$	Ir(III)	$[IrCl_6]^{3-}$ $[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$ $[IrCl_4(H_2O)_2]^{-}$	Pt(II)	$[PtCl_4]^{2-}$
		Ir(IV)	$[IrCl_6]^{2-}$	Pt(IV)	$[PtCl_6]^{2-}$

#### 44 Studii privind recuperarea elementelor din grupul platinei – 2

---

3. *Reacția de substituție a ligandului*- reactivitatea PGEs-urilor depinde de starea de oxidare a metalului și de natura ligandului utilizat;

4. *Tetraoxizi volatili*- ruteniul și osmiul formează tetraoxizi volatili, în condiții de oxidare puternică, care permit separarea ușoară a acestora prin distilare;

5. *Schimbul ionic*- tendința pentru formarea perechilor de ioni între complexul cloro-metalic a PGEs-ului și schimbătorul de ioni anionic în mediul apos este:

$[MCl_6]^{2-} > [MCl_4]^{2-} > [MCl_6]^{3-} >$  speciile apoase. Această ordine este legată de teoria densității de sarcină, când speciile cu densitatea de sarcină mai mare (care au mai multe grupări OH- sau molecule de H<sub>2</sub>O legate în complexul aquaionic duc la creșterea inerției cinetice în momentul când are loc schimbul dintre aquaioni și grupările funcționale).

Schimbătorii de ioni anionici sunt clasificați în două categorii și anume (i) extractanți de tip baze tari și (ii) extractanți de tip baze slabe. Bazele tari sunt protonate mult mai rapid decât bazele slabe, ceea ce înseamnă că se pot comporta ca schimbători de ioni chiar și la concentrații foarte mici ale acidului.

6. *Starea de oxidare*- poate avea efect asupra procesului de separare a metalului. De exemplu precipitarea sau schimbul ionic pentru îndepărtarea metalului M(IV), complexarea pentru îndepărtarea Pd(II) și distilarea pentru îndepărtarea M(VIII) [92].

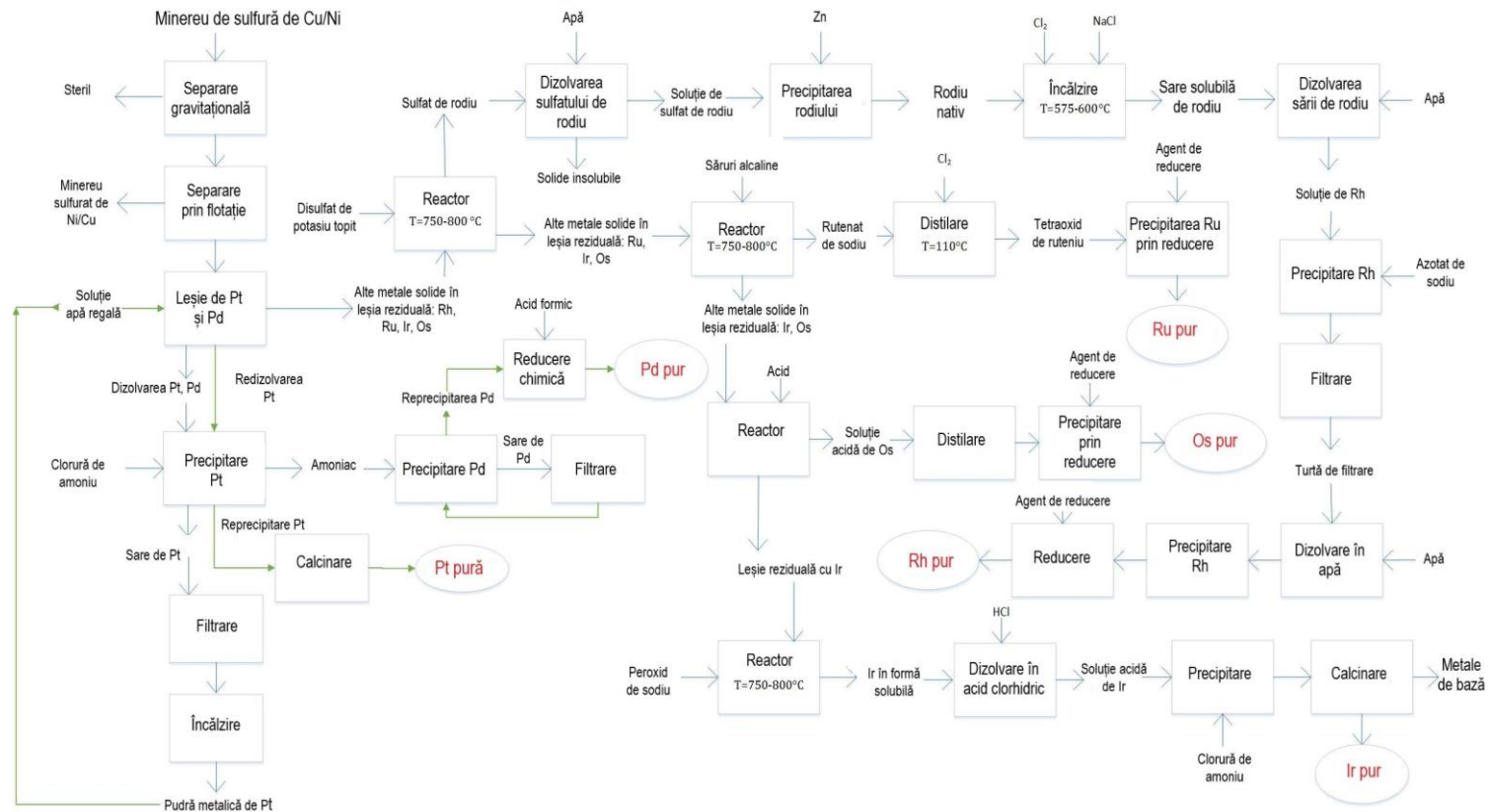
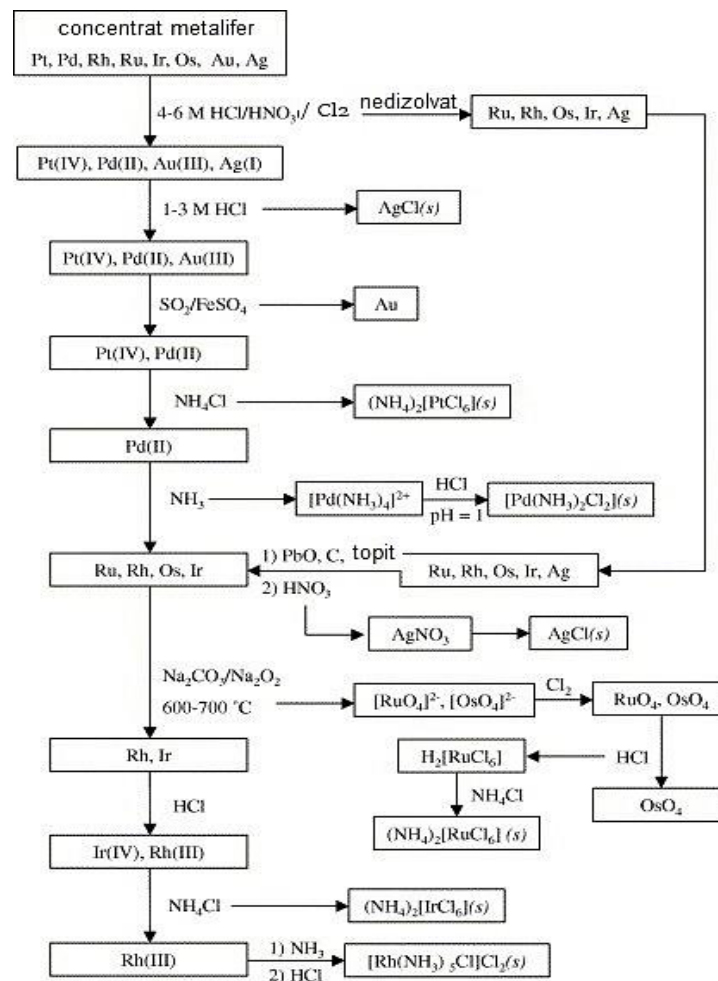


Figura 2.3 Schema de extragere a PGE-urilor din minereul sulfură de cupru și nichel

### 2.1.2.1. Precipitarea

Până pe la mijlocul anului 1970, pentru separarea PGEs-urilor au fost utilizate o serie de reacții de precipitare. În **Figura 2.4.** este prezentată clasică metodă de separare a PGEs-urilor, utilizată de către International Nickel Co. (INCO) [92,98].



**Figura 2.4.** Metoda convențională de separare a PGEs-urilor [92,98]

În condițiile de oxidare, în cazul primei levigări, sunt dizolvate: peste 90% Pt, între 70% - 80% Pd și 10% -20% din metalele insolubile [99]. Acest lucru duce la o separare grosieră între PGEs-urile primare și PGEs-urile insolubile. În vederea simplificării schematice a metodei convenționale de separare a PGEs-urilor sunt prezentate doar operațiile primare. Cu toate acestea, din cauza cantităților semnificative de contaminanți în PGEs-uri (primare, respectiv insolubile), sunt necesare numeroase etape intermediare și de recirculare. Selectivitatea relativ

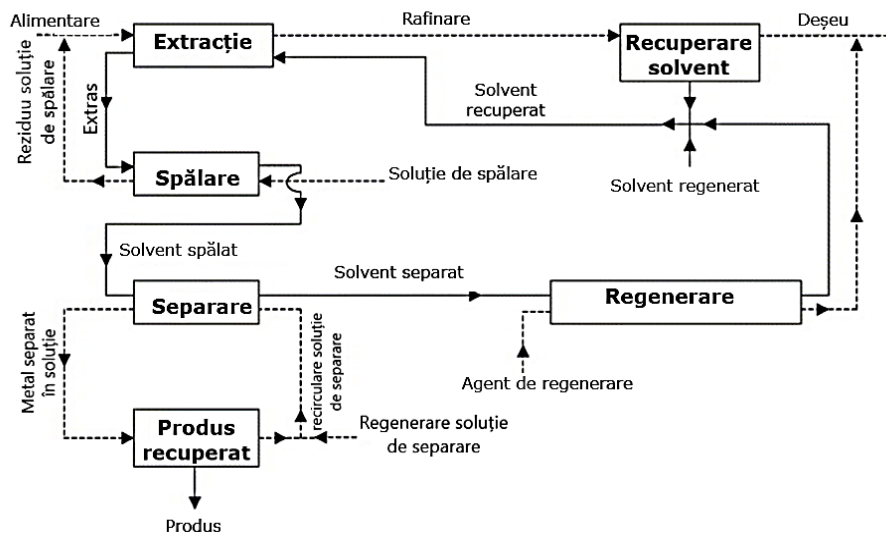
scăzută a fost obținută pentru mai multe etape de precipitare, datorându-se interferențelor dintre reacțiile de precipitare și antrenare a soluției asociată cu separarea solid-lichid. Numeroasele operațiuni ale precipitării și fluxurile de reciclare au dus la perioade lungi de rafinare și au făcut ca procesul de rafinare să fie intensiv [92].

### 2.1.2.2. Extracția cu solvenți

Procesul de extracție cu solvenți implică trei etape principale:

- (i) Extragerea selectivă a metalului;
- (ii) Spălarea pentru îndepărtarea metalului co-extras;
- (iii) Separarea pentru îndepărtarea metalului de partea organică.

În **Figura 2.5.** este prezentată schema generală de extracție cu ajutorul solvenților a PGEs-urilor [100].



**Figura 2.5.** Schema generală de extracție cu ajutorul solvenților a PGEs-urilor[100]

Extracția cu ajutorul solvenților oferă numeroase avantaje față de precipitare și anume: (i) selectivitate mare datorită solventului utilizat pentru extracție; (ii) puritate mai ridicată a metalului; (iii) prin utilizarea extracției în mai multe etape se realizează o îndepărtare mai bună a metalului [92].

Extracția cu solvenți în general este utilizată pentru recuperarea PGEs-urilor provenite din soluțiile de leșiere a catalizatorilor uzați sau alte surse secundare, utilizând extractanți specifici, aceștia în general incluzând grupări cu sulf, fosfor și azot [101-102].

Un proces eficient de rafinare a PGEs-urilor prin extracția cu solvenți are mai multe avantaje față de procesul convențional de precipitare. Timpii de procesare sunt reduși datorită numărului mai mic de etape implicate în procesul de separare. Metoda de extracție cu solvent poate fi semi-automată, ceea ce duce la posibilitatea unui control analitic instrumental complex, reducând cerințele de muncă asociate proceselor convenționale. Cu toate acestea, este un proces mult mai complex decât precipitarea selectivă și ca atare, nu este atât de flexibilă în ceea ce privește materia

primă. Este necesară o supraveghere atentă, iar proveniența materiei prime trebuie să fie specificată cu mare atenție. Dacă nu se cunoaște proveniența materiei prime, este obligatoriu ca aceasta să treacă printr-un proces de pretatare [103].

### 2.1.2.3. Schimbul ionic

Schimbul ionic este recunoscut ca o metodă alternativă pentru separarea, purificarea și recuperarea PGEs-urilor. Acest proces implică un schimb reversibil de ioni între faza lichidă și cea solidă în timpul a două procese secvențiale: adsorbția/încărcarea cu metal și eluția. Adsorbția/încărcarea cu metal este interpretată ca un proces de extracție prin care ionii metalici ținți din soluție sunt schimbați cu ionii mobili din schimbătorul de ioni. Eluția devine un factor principal în procesul de schimb ionic. Schimbătorii de ioni sunt clasificați în două categorii: (i) anorganici: minerale alumino-silicate, zeoliți și (ii) sintetici/organici: rășini, membrane, cărbuni etc.

Rășinile schimbătoare de ioni prezintă un interes crescut datorită proprietăților lor excelente și anume: (i) capacitate mare de adsorbție, (ii) stabilitate mecanică și (iii) rată de schimb ridicată.

Ele sunt stabile în diferiți solvenți ceea ce asigură un cost scăzut din punct de vedere al procesului, sunt ușor de manipulat, fiind materiale reciclabile și disponibile în numeroase forme comerciale.

Rășinile schimbătoare de ioni sunt capabile, în special, să formeze legături cu ionii metalici, chiar și într-o soluție în care concentrația ionului metalic este scăzută, putând fi astfel benefice pentru separarea PGEs-urilor din soluții [104]. Mai multe studii au prezentat separarea Pt, Pd și Rh, utilizând diferite rășini comerciale schimbătoare de ioni, cum ar fi rășini de tip Amberlite (IRA-63, IRA-93, IRA-400 și IRA-420) [105], rășini Amberlyst (A29 și A21) [106], rășini Lewatit (Monoplus MP600 și TP214) [107-108], rășini Purolite (A-400TL, S-985 și S-940) [109-110], rășini Dowex (MSA-1 și MSA-2) [110], etc.

### 2.1.2.4. Adsorbția

Adsorbția este un proces de separare în care un component sau un flux de componente dintr-un amestec gazos sau dintr-o soluție se rețin pe suprafața unui solid (adsorbant). Este una dintre metodele de separare care prezintă eficiență ridicată, disponibilitate la scară largă fiind de asemenea și foarte ușor de operat.

Adsorbția poate fi de *natură fizică*, atunci când adsorbatul aderă la suprafața solidului datorită forțelor fizice sau de *natură chimică*, atunci când adsorbatul aderă la suprafața solidului prin formarea legăturilor chimice.

Adsorbția fizică este determinată de forțele Van der Waals, care sunt forțe de atracție slabe, datorită interacțiunilor electrostatice care apar între molecule. Dacă moleculele de adsorbant sunt atrase de suprafața solidului cu o energie mică, acestea disipă o căldură ca urmare a apariției unei vibrații în rețeaua cristalină a solidului, putând fi astfel reținute la suprafață.

Adsorbția chimică implică forțe mai puternice între adsorbit și suprafața adsorbantului, prin care se formează legături chimice (de obicei covalente). Chemosorbția depinde de prezența unei bariere energetice existente la suprafața materialului adsorbant. Dacă energia acestei bariere este mai mare decât energia moleculelor libere, atunci adsorbatul va forma o legătură chimică cu adsorbitul [111].

Separarea prin adsorbție are loc prin trei mecanisme distincte:



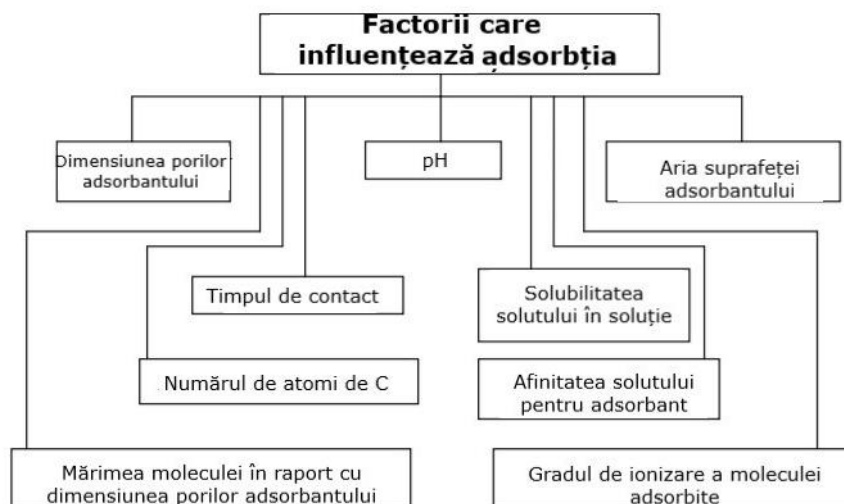
- (i) *separare prin mecanism steric*- în care dimensiunile porilor materialului adsorbant trebuie să fie suficient de mari ca să permită moleculelor mici să intre în interiorul materialului, iar pe cele mari să le rețină la suprafață.
- (ii) *separare prin mecanism de echilibru*- materialul adsorbant să prezinte selectivitate pentru diferite specii ionice care vor fi puternic adsorbite.
- (iii) *separare prin mecanism cinetic*- care se bazează pe viteza diferită de difuzie a diferitelor specii reținute în porii materialului adsorbant, astfel se poate controla timpul de contact, dar și selectivitatea materialului adsorbant față de speciile ionice [112].

Cea mai importantă proprietate a materialului adsorbant este structura poroasă, cu cât materialul este mai poros, cu atât suprafața de contact crește, iar capacitatea materialului de a reține metalul este mai ridicată. Adsorbantul trebuie să aibă proprietăți mecanice bune, ca de exemplu rezistență la uzură, dar să fie și ușor regenerat. Pentru recuperarea ionilor metalici sau îndepărtarea poluanților cu ajutorul materialelor cu proprietăți adsorbante, acestea trebuie alese funcție de suprafața de contact și de volumul porilor. Regenerarea materialului cu proprietăți adsorbante trebuie făcută cu mare atenție, astfel încât să nu fie afectate proprietățile mecanice și adsorbative ale acestuia [113].

#### **Factori care influențează procesul de adsorbție**

În procesul de adsorbție intervin o serie de factori care necesită a fi optimizați pentru a avea o adsorbție cât mai eficientă. Unii dintre acești factori sunt descriși de proprietățile fizico-chimice ale materialelor adsorbante, pH-ul soluției, temperatură, influența ionilor co-existenți, concentrația inițială a metalului în soluție, timp de contact, caracteristica suprafeței adsorbantului, doza de adsorbant etc.

Cei mai importanți factori care influențează procesul de adsorbție sunt redați în **Figura 2.6.** [113].



**Figura 2.6.** Principalii factori care influențează procesul de adsorbție

### **a.pH-ul soluției**

Reprezintă un factor care are o influență majoră asupra capacității de adsorbție. Materialele cu proprietăți adsorbante prezintă comportament diferit în mediul de reacție, pH-ul având efect asupra eficienței de îndepărtare a metalului din soluție. Modificarea pH-ului afectează nu numai gradul de protonare, ci și chimia metalului, cum ar fi specia și grupările funcționale prezente pe suprafața sau în structura/textura materialului cu proprietăți adsorbante [114].

PGEs-urile pot fi adsorbite cu randamente bune la un pH situat în intervalul 1-4 [115-118]. În soluție acidă grupările funcționale ale materialului cu proprietăți adsorbante sunt protonate, având astfel loc adsorbția anionilor metalici prin atracție electrostatică și schimb ionic. Creșterea pH-ului poate conduce la hidroliza speciilor cationice a ionului metalic, care sunt mai greu de adsorbit [119].

### **b.Temperatura**

Temperatura este un parametru important în procesul de adsorbție, deoarece temperatura poate influența capacitatea de adsorbție a adsorbantului [114], natura adsorbantului, mobilitatea ionilor metalici la interfața solid/lichid [120]. Când temperatura crește, rata de difuzie a moleculelor adsorbite crește la granița dintre stratul exterior și porii interni ai particulelor adsorbantului, ceea ce duce la o scădere a vitezei de curgere a soluției. Spontaneitatea procesului de adsorbție depinde de valorile pozitive și negative ale entropiei și ale energiei libere Gibbs.

O valoare pozitivă a entropiei, însă una negativă a energiei libere Gibbs, indică faptul că viteza procesului de adsorbție crește la interfața solid/lichid, fiind un proces spontan. Valoarea negativă a entropiei, dar pozitivă a energiei libere Gibbs, arată faptul că procesul de adsorbție este unul nesontan, procesul la interfața solid/lichid fiind unul lent.

Temperatura este responsabilă de comportamentul adsorbantului în soluție și de disponibilitatea centrilor activi pe suprafața materialului adsorbant. Aceasta înseamnă că, dacă temperatura soluției crește, interacțiunile electrostatice ale ionilor în soluție scad și, prin urmare, crește mobilitatea lor față de adsorbant și viceversa [121].

### **c. Influența ionilor competitivi**

Îndepărtarea eficientă a ionilor metalici din soluție este influențată de prezența ionilor co-existenți în soluție (ex:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , și cationi), conducând la o adsorbție competitivă la suprafața adsorbantului [122]. Efectul ionilor competitivi în procesul de adsorbție depinde de natura intrinsecă a suprafeței adsorbantului, pH-ul soluției, proprietățile chimice ale metalului, etc. [123].

### **d. Influența suprafeței specifice și mărimea particulelor adsorbantului**

Separat de proprietățile adsorbantului în soluție, natura intrinsecă a adsorbantului joacă un rol important în procesul de adsorbție. Mărimea particulelor adsorbante influențează capacitatea de adsorbție. Cu cât particulele adsorbantului sunt mai mari, suprafața specifică a acestuia este mai mică și viceversa [121]. Porii pot fi clasificați în micropori cu dimensiuni  $<0,2$  nm, mezopori cu dimensiuni între 2

și 50 nm și macropori cu dimensiuni >50 nm [112]. În general gradul de adsorbție este proporțional cu suprafața specifică, fiind acea porțiune din suprafața totală disponibilă procesului de adsorbție.

#### **e. Influența timpului de contact asupra procesului de adsorbție**

Timpul de contact are efect semnificativ asupra procesului de adsorbție, el guvernând performanța acestuia. Poate influența eficiența economică a procesului și de asemenea cinetica procesului de adsorbție [121,123].

#### **Parametri cinetici, termodinamici și de echilibru asociați procesului de adsorbție**

Pentru a stabili și înțelege mecanismul de adsorbție a PGEs-urilor din soluții apoase este necesar să fie studiate modelele cinetice, termodinamice și de echilibru. Modelele izotermelor de adsorbție furnizează informații despre modul cum interacționează suprafața materialului cu ionii metalici prezenți în soluție, cât și cantitatea de ioni metalici adsorbiți de către materialul cu proprietăți adsorbante. Aceste modele ne furnizează informații despre mecanismul interacțiunilor stabilite între adsorbit și adsorbant [124].

Adsorbția poate fi de tip monostrat sau multistrat. Conform literaturii de specialitate există mai multe izoterme de adsorbție. Studiile cinetice ajută la înțelegerea mecanismului de desfășurare a procesului de adsorbție, a reacțiilor chimice, a vitezei de reacție și a coeficientului de transfer de masă, precum și la stabilirea condițiilor optime necesare procesului de adsorbție. Modelele cinetice cele mai comune sunt ecuațiile de pseudo-ordin-unu și pseudo-ordin-doi [114].

Parametri termodinamici implicați în procesul de adsorbție sunt entalpia standard, energia liberă standard Gibbs și entropia standard. Acești parametri dau informații despre schimbările energetice, care au loc în timpul procesului de adsorbție [125].

#### **a. Capacitatea de adsorbție**

Capacitatea de adsorbție reprezintă cantitatea de adsorbit preluată de către adsorbant, pe unitatea de masă (sau volum) a adsorbantului. Ecuația care descrie capacitatea de adsorbție la echilibru este:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

unde:  $q_e$  - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g)  
 $C_0$  - concentrația inițială a metalului în soluție (mg/L)  
 $C_e$  - concentrația la echilibru a metalului în soluție (mg/L)  
 $V$  - volumul soluție de metal utilizată (L)  
 $m$  - masa de material adsorbant utilizată (g)

Datorită simplității și a costului relativ mic, procesul de adsorbție este considerat ca fiind potrivit pentru decontaminarea apelor și a soluțiilor uzate sau pentru recuperarea unor compuși utili. Selectarea materialului cu proprietăți adsorbante depinde de concentrația și natura compușilor și a matricii soluției, eficiența procesului și capacitatea de adsorbție a acestuia [126].

### b. Ecuațiile cinetice

Eficiența procesului de adsorbție depinde de modul cum se comportă materialul cu proprietăți adsorbante din punct de vedere cinetic și termodinamic. Un material solid cu o capacitate de adsorbție mare, dar cu o viteză de reacție mică, nu este o alegere bună, deoarece necesită un timp mai îndelungat de pătrundere a moleculelor adsorbite în interiorul particulelor adsorbantului. Pe de altă parte, nici un adsorbant cu o viteză de reacție mare, dar cu o capacitate de adsorbție mică, nu este benefic, întrucât necesită o cantitate mare de adsorbant, ceea ce ar duce la costuri suplimentare. Adsorbantul care prezintă o capacitate de adsorbție ridicată, cât și o viteză de reacție mare este materialul ideal pentru procesul de adsorbție [112].

Studiile cinetice dau informații despre condițiile optime, despre mecanismul de adsorbție și despre viteza procesului de adsorbție (procese de transfer de masă și reacții chimice).

Modelele cinetice cel mai des utilizate pentru a descrie procesul de adsorbție sunt modelul cinetic de pseudo-ordin unu (modelul Lagergren) și modelul cinetic de pseudo-ordin doi (modelul Ho și McKay) [127]. Aceste modele cinetice sunt descrise de următoarele ecuații:

- *ecuația cinetică de pseudo-ordin unu* (modelul Lagergren)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.2)$$

- *ecuația cinetică de pseudo-ordin doi* (modelul Ho și McKay)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2.3)$$

unde:  $q_e$  - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g)  
 $q_t$  - capacitatea de adsorbție la timpul  $t$  (mg/g)  
 $k_1$  - constanta de viteză de pseudo-ordin unu (1/min)  
 $k_2$  - constanta de viteză de pseudo-ordin doi (g/mg·min)  
 $t$  - timpul de contact (min)

Prin reprezentarea grafică a dependenței liniare  $\ln(q_e - q_t)$  funcție de  $t$ , se obține o dreaptă, din a cărei pantă se calculează constanta de viteză de pseudo-ordin unu,  $k_1$  și capacitatea de adsorbție,  $q_{e,calc}$ .

În cazul modelului cinetic de pseudo-ordin doi se reprezintă grafic dependența liniară  $t/q_t$  funcție de  $t$ . Din panta dreptei obținute se calculează capacitatea de adsorbție,  $q_{e,calc}$  și constanta de viteză de pseudo-ordin doi,  $k_2$ .

Cu ajutorul parametrilor cinetici calculați se poate stabili modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție a adsorbitului pe materialul cu proprietăți adsorbante funcție de valoarea coeficienților de corelație,  $R^2$ . Valoarea coeficientului de corelație trebuie să fie cât mai apropiată de 1, pentru ca un anumit model să fie atribuit procesului de adsorbție studiat.

Această corelare este influențată de pH-ul, temperatura și reacțiile care au loc în timpul procesului de adsorbție [128-130].

### c. Difuzia intraparticulată

Se cunoaște faptul că pașii de adsorbție pe materiale poroase poate fi descrisă de un mecanism de trei etape consecutive: (i) transportul ionilor a căror adsorbție se urmărește din volumul lichidului până la nivelul interfeței material adsorbant/soluție; (ii) transportul adsorbatului de la interfață în interiorul porilor acestuia (difuzie intraparticulată) și (iii) reținerea adsorbatului în interiorul porilor adsorbantului prin adsorbție fizică sau fizico-chimică [131-132].

Pentru a distinge dacă difuzia prin film sau difuzia intraparticulată reprezintă etapa determinantă de viteză, datele experimentale obținute din studiile cinetice sunt fitate utilizând modelul Weber și Morris:

$$q_t = k_{dif} \cdot t^{0.5} + C \quad (2.4)$$

unde:  $q_t$  - capacitatea de adsorbție la timpul  $t$ ;

$k_{dif}$  - constanta de viteză a difuziei intraparticulare ( $\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{-0.5}$ );

$C$  - o constantă corelată cu grosimea filmului de lichid care înconjoară particulele de adsorbant.

Pentru ca difuzia intraparticulată să reprezinte singura etapa determinantă de viteză este necesar ca reprezentarea grafică a dependenței lui  $q_t$  în funcție de  $t^{0.5}$  să fie o curbă cu o liniaritate cât mai bună, care trece prin origine ( $C = 0$ ). În caz contrar, atât difuzia intraparticulată cât și difuzia prin film influențează cinetica adsorbției. O valoare negativă a lui  $C$  indică, de asemenea, faptul că și difuzia prin film influențează cinetica adsorbției.

### d. Determinarea parametrilor termodinamici ai procesului de adsorbție

Evaluarea valorii energiei de activare ( $E_a$ ) ne oferă informații despre modalitatea de desfășurare a procesului de adsorbție, acesta putând fi fizic sau chimic [133].

Energia de activare a procesului de adsorbție se calculează cu ajutorul ecuației lui Arrhenius, prin utilizarea constantei de viteză  $k_2$ , obținută din modelul cinetic care descrie procesul de adsorbție studiat:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.5)$$

unde:  $k_2$  - constanta de viteză ( $\text{g}/\text{min} \cdot \text{mg}$ )

$A$  - constanta Arrhenius ( $\text{g} \cdot \text{min}/\text{mg}$ )

$E_a$  - energia de activare ( $\text{kJ}/\text{mol}$ )

$T$  - temperatura absolută (K)

$R$  - constanta ideală a gazelor ( $8.314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$ )

Prin reprezentarea grafică a  $\ln k_2$  în funcție de  $1/T$  se obține o dreaptă din a cărei pantă se calculează energia de activare a adsorbantului. Pentru a elucidă mecanismul de adsorbție, utilizând ecuația Gibbs-Helmholtz, se calculează valoarea energiei libere Gibbs (ecuația 2.6) [134]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.6)$$

unde:  $\Delta G^\circ$  - variația energiei libere Gibbs standard (kJ/mol)  
 $\Delta S^\circ$  - variația entropiei de adsorbție standard (J/mol·K)  
 $\Delta H^\circ$  - variația entalpiei de adsorbție standard (kJ/mol)  
 $T$  - temperatura absolută (K)

Cu ajutorul ecuației van't Hoff (ecuația 2.7), se determină valorile entalpiei și entropiei standard, asociate procesului de adsorbție. Cei doi parametri sunt obținuți din panta drepte, respectiv din ordonata la origine a dependenței liniare dintre  $\ln K_d$  și  $1/T$ .

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.7)$$

unde:  $K_d$  - constanta de echilibru  
 $\Delta S^\circ$  - variația entropiei de adsorbție standard (J/mol·K)  
 $\Delta H^\circ$  - variația entalpiei de adsorbție standard (kJ/mol)  
 $T$  - temperatura absolută (K)  
 $R$  - constanta ideală a gazelor (8,314 J/mol·K)

Constanta de echilibru a procesului de adsorbție reprezintă raportul dintre capacitatea de adsorbție la echilibru,  $q_e$  și concentrația de echilibru,  $C_e$  (ecuația 2.8).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.8)$$

Energia necesară pentru punerea în contact a adsorbitului cu suprafața adsorbatului este redată de valoarea pozitivă a entalpiei standard ( $\Delta H^\circ$ ). Afinitatea manifestată de către adsorbant față de adsorbiți este pusă în evidență prin apariția unor interacțiuni de natură electrostatică sau complexare, fiind un proces endoterm ( $\Delta H^\circ < 50$  kJ/mol, fizic-sorbție) sau prin apariția unor legături chimice, fiind un proces exoterm ( $\Delta H^\circ > 50$  kJ/mol, chemosorbție) [120].

Valoarea negativă a variației energiei libere Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , obținută din datele experimentale, indică faptul că procesul de adsorbție este un proces spontan și natural.

Viteza procesului de adsorbție la interfața adsorbant/soluție este redată de valoarea pozitivă a variației entropiei procesului de adsorbție,  $\Delta S^\circ$ .

Toate moleculele posedă o anumită cantitate de energie, care poate fi sub formă de energie cinetică/potențială. Energia de activare, poate fi interpretată ca fiind valoarea minimă a energiei cinetice pe care reactanții trebuie să o aibă pentru a putea avea loc transformările chimice, astfel încât, adsorbția la interfața lichid/solid să devină posibilă.

Pentru a înțelege mecanismul de adsorbție este necesar să se determine forțele intermoleculare care determină desfășurarea procesului [135].

#### e. Izoterme de adsorbție

Stabilirea capacității de adsorbție la echilibru, reprezintă un parametru important pentru analiza și proiectarea corespunzătoare a sistemului adsorbant-adsorbat [122]. În ultimii ani au fost dezvoltate mai multe modele de izoterme, care să explice echilibrul procesului de adsorbție, iar aceste izoterme pot fi

cu un singur parametru (Izoterma Henry), doi parametri (Izoterma Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Halsey, Jovanovich), trei parametri (Izoterma Redlich-Peterson, Toth, Sips, Khan), patru parametri (Izoterma Fritz-Schlunder, Baudu, Marczewski-Jaroniec) și cinci parametri (Fritz-Schlunder) [124].

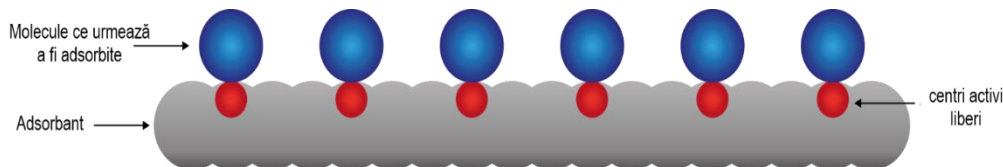
Pe baza determinărilor experimentale pentru un proces de adsorbție, izotermele oferă informații despre capacitatea maximă de adsorbție a materialului adsorbant, dar și despre mecanismul procesului de adsorbție.

### **Izoterma Langmuir**

Stabilirea izotermei Langmuir s-a bazat pe următoarele considerente:

- centrii activi de pe suprafața adsorbantului solid sunt în număr constant, identici și uniform distribuiți pe suprafață;
- fiecare centru activ poate adsorbi o singură moleculă, astfel încât stratul de adsorbție trebuie să fie strict monomolecular, iar adsorbția tinde spre o limită ce corespunde ocupării tuturor centrilor activi de pe suprafață;
- căldurile de adsorbție ale centrilor activi se consideră a fi egale și independente de gradul de acoperire al suprafeței, iar între moleculele învecinate nu au loc interacțiuni [136].

Modelul Langmuir poate fi reprezentat schematic astfel [137]:



**Figura 2.7.** Reprezentarea schematică a modelului izotermei Langmuir [137]

Forma neliniară a izotermei Langmuir este (Ecuația 2.9) [138]:

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.9)$$

unde:  $q_e$  - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g)  
 $q_L$  - capacitatea maximă de adsorbție Langmuir (mg/g)  
 $K_L$  - constanta Langmuir.  
 $C_e$  - concentrația la echilibru a ionului metalic în soluție (mg/L)

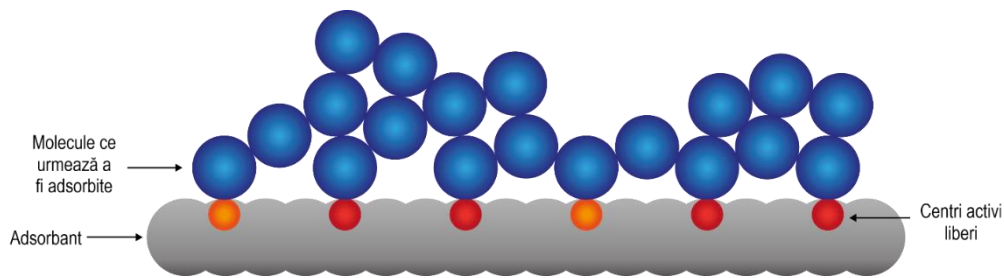
$R_L$ , este o constanta adimensională, care reprezintă caracteristica de bază a izotermei Langmuir, fiind denumită și factor de separare/parametru de echilibru. Factorul de separare se calculează cu ajutorul ecuației:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.10)$$

unde:  $R_L$  - factor de separare;  
 $K_L$  - constanta Langmuir (L/mg)  
 $C_0$  - concentrația inițială de metal în soluție (mg/L).

### Izoterma Freundlich

Izoterma Freundlich este aplicabilă procesului de adsorbție care are loc pe o suprafață eterogenă. Ecuația empirică a izotermei definește suprafața eterogenă a materialului adsorbant și distribuția exponențială a centrilor activi și a energiei acestora [139]. Schematic, acesta poate fi reprezentată astfel [140]:



**Figura 2.8.** Reprezentarea schematică a modelului izotermei Freundlich [140]

Forma neliniară a izotermei este redată de ecuația 2.11 [138]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2.11)$$

unde:  $q_e$  - capacitatea de adsorbție la echilibru (mg/g)  
 $C_e$  - concentrația la echilibru a ionului metalic în soluție (mg/g)  
 $K_F$  și  $n_F$  - constante caracteristice care pot fi asociate capacității de adsorbție relative a adsorbantului, respectiv intensității de adsorbție .  
 Valoarea lui  $n$  indică gradul de neliniaritate între concentrația soluției și procesul de adsorbție, astfel:

- dacă  $n=1$ , atunci adsorbția este liniară;
- dacă  $n<1$ , atunci adsorbția este un proces chimic;
- dacă  $n>1$ , atunci adsorbția este un proces fizic.

S-a stabilit că pentru  $n$  cuprins între valorile 1 și 10, procesul de adsorbție este unul foarte bun [141-142].

### Izoterma Sips

Izoterma Sips este o combinație între izoterma Langmuir și Freundlich care este exprimată prin forma neliniară a ecuației 2.12:

$$q_e = \frac{q_S K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}} \quad (2.12)$$

unde:  $q_S$  - capacitatea maximă de adsorbție (mg/g)  
 $K_S$  - constantă legată de capacitatea de adsorbție a materialului cu proprietăți adsorbante  
 $n_S$  - factorul de eterogenitate



În cazul concentrațiilor scăzute de adsorbant, se poate considera că procesul de adsorbție se modelează după izoterma Freundlich, iar în cazul în care concentrațiile de adsorbant sunt mai mari, procesul de adsorbție se modelează după izoterma Langmuir [139].

Cu ajutorul parametrilor izotermei Sips, se calculează un factor de separare, care reprezintă un parametru de echilibru, adimensional, folosind ecuația 2.13:

$$R_S = \frac{1}{1 + K_S C_0^{1/n_S}} \quad (2.13)$$

unde:  $R_S$  - factorul de separare  
 $K_S$  - constantă legată de capacitatea de adsorbție a adsorbantului  
 $n_S$  - factorul de eterogenitate  
 $C_0$  - concentrația inițială a ionilor metalici în soluție (mg/L).

Valoarea factorului de separare  $R_S$ , permite evaluarea tipului de adsorbție, fiind o caracteristică esențială a izotermei Sips.

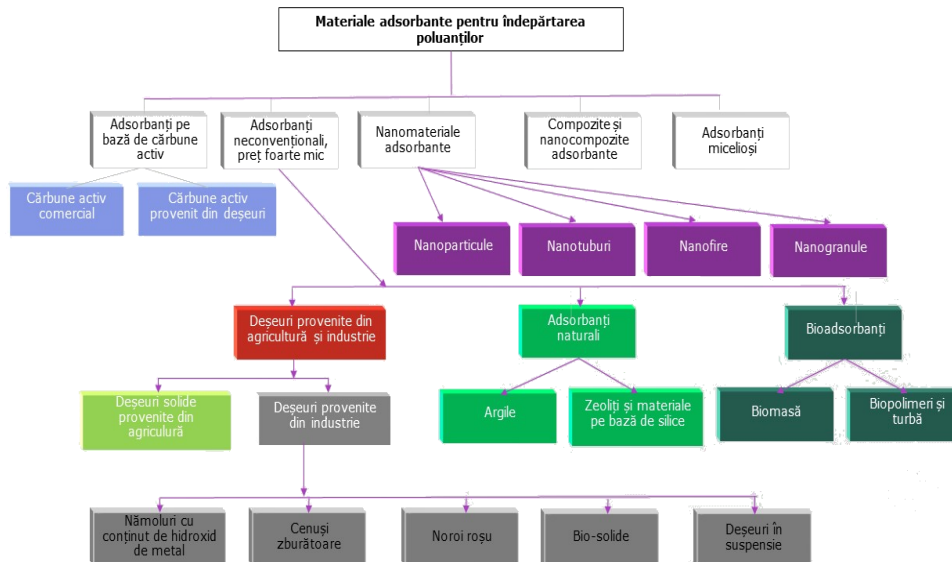
Dacă:  $R_S > 1$ , desfășurarea procesului de adsorbție este nefavorabil, izoterma având o formă concavă; dacă  $R_S = 1$ , izoterma este de formă liniară; dacă  $0 < R_S < 1$ , izoterma are o formă convexă, iar procesul de adsorbție este unul favorabil; iar în cazul în care  $R_S = 0$ , adsorbția este ireversibilă.

Izotermele sunt obținute prin reprezentarea grafică a ecuațiilor liniarizate  $q_e = f(C_e)$ , parametrii specifici fiecărei izoterme utilizate pentru modelarea datelor experimentale fiind obținuți din pantele dreptelor, respectiv din ordonata la origine.

## 2.2. Materiale utilizate în procesul de adsorbție

Datorită simplității și a costului relativ mic, procesul de adsorbție este considerat cel mai potrivit pentru îndepărtarea avansată a contaminanților din ape sau pentru recuperarea produselor utile din soluții uzate. Selectarea materialului cu proprietăți adsorbante depinde de concentrația și tipul acestuia în soluție, respectiv de eficiența și capacitatea de adsorbție a adsorbantului.

În literatura de specialitate au fost studiate un număr mare de materiale cu proprietăți adsorbante (**Figura 2.9.**) [126, 143-145].



**Figura 2.9.** Tipuri de materiale cu proprietăți adsorbante

În procesul de adsorbție un rol important îl au interacțiunile fizico-chimice între adsorbat-adsorbant cum ar fi: (i) legăturile de hidrogen, (ii) interacțiunile  $\pi$ - $\pi$ , (iii) suprafața de complexare, (iv) interacțiunile electrostatice, (v) chemosorbția și (vi) schimbul ionic [126].

Este de mare interes obținerea unor materiale cu proprietăți adsorbante care să permită accesul speciilor dorite, cu anumite caracteristici dimensionale, în structura porilor interni ale acestora, astfel încât aceste specii să fie reținute la nivelul centrilor activi.

Materialele cu proprietăți adsorbante sunt disponibile sub diverse forme: materiale naturale/sintetice, organice/anorganice, microorganismе, bio-derivați etc.

Prin modificarea fizico-chimică a suprafeței interne și externe a materialelor adsorbante naturale/sintetice se pot îmbunătăți proprietățile adsorbante ale acestora [146-147].

Materialele/suporturile poroase variază funcție de diametrul și distribuția granulometrică a particulelor, diametrul și volumul porilor, suprafața specifică a adsorbatului etc.

### 2.2.1. Materiale cu proprietăți adsorbante de tip Amberlite XAD

Materialele cu proprietăți adsorbante de tip Amberlite XAD sunt polimeri sferici poroși, pe bază de polistiren sau polimeri de condensare alifatici sau fenol-formaldehidici cu legături încrucișate, macroreticulari. În funcție de matricea polimerului, aceștia pot fi împărțiți în două categorii:

- rășini pe bază de poliester divinilbenzen: XAD-1, XAD-2, XAD-4, XAD-16, XAD-1180, XAD-2000 și XAD-2010
- rășini pe bază de esteri ai acidului poliacrilic: XAD-7, XAD-8 și XAD-11.

Câteva proprietăți fizice a acestor rășini sunt prezentate în **Tabelul 2.2.** [148].

**Tablelul 2.2.** Proprietățile fizice ale unor rășini de tip Amberlite XAD

Rășina de tip Amberlite	Matricea	Suprafața (m <sup>2</sup> /g)	Mărimea particulei (mesh)	Mărimea porilor (Å)
XAD-2	stiren-divinilbenzen	300	20-60	90
XAD-4	stiren-divinilbenzen	750	20-60	100
XAD-7	ester alifatic	500	20-60	450
XAD-8	ester acrilic	140	40-60	250
XAD-16	stiren-divinilbenzen	800	20-60	200
XAD-1180	stiren-divinilbenzen	500	20-60	400
XAD-2000	stiren-divinilbenzen	600	20-60	45
XAD-2010	stiren-divinilbenzen	660	20-60	280

Rășinile Amberlite XAD-4, XAD-16, XAD-1180, au fost utilizate direct (fără modificare) ca materiale cu proprietăți adsorbante pentru reținerea speciilor anorganice sub formă de halogenuri sau complecși de tiocianat. În urma încercărilor s-a constatat faptul că factorii cum ar fi natura și cantitatea materialului cu proprietăți adsorbante, pH-ul, capacitatea de ionizare a adsorbantului precum și hidrofobicitatea acestuia, joacă un rol foarte important în procesul de adsorbție.

Rășiniile macroporoase hidrofobice din seria Amberlite XAD permit interacțiuni  $\pi$ - $\pi$ . Modificarea suprafeței copolimerilor stiren-divinilbenzen prezintă mai multe dezavantaje cum ar fi: (i) instabilitate în condiții puternic bazice sau acide, (ii) selectivitate scăzută pentru analiții polari, (iii) necesitatea condiționării cu un solvent puternic de umectare (de exemplu metanol) datorită lipsei umpectabilității cu apa. Alt dezavantaj al acestor rășini este faptul că prin impregnare se pierde o parte din extractantul de pe suport, nefiind reproductibile și prezentând o repetabilitate redusă.

Amberlite XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-8 au fost utilizate ca suporturi solide în procesele de preconcentrare sau ca materiale cu proprietăți adsorbante. Datorită stabilității chimice ridicate, rășina de tip Amberlite XAD-2 poate deveni selectivă pentru un anumit analit prin modificarea suprafeței acestuia. Acest lucru se poate obține prin una dintre cele mai simple și accesibile căi, prin impregnarea suprafeței prin metode fizice cu agenți de chelatare.

Rășina Amberlite de tip XAD-4 poate fi utilizată ca adsorbant selectiv datorită faptului că se pot face modificări chimice și modificări de suprafață.

În cazul Amberlite-ului XAD-16, datorită stabilității mecanice foarte bune, se pretează la modificări chimice și modificări de suprafață, fiind un material cu proprietăți adsorbante bune datorită suprafeței specifice de 800 m<sup>2</sup>/g și cu o mărime a porilor de cca. 200Å [148].

Rășinile de tip Amberlite XAD, impregnate cu liganzi de chelatare, îmbunătățesc proprietățile fizice ale acestora cum ar fi: suprafața specifică, porozitatea, distribuția uniformă a porilor, durabilitatea și stabilitatea chimică față de acizi, baze și agenți de oxidare. Modificarea suprafeței prin impregnarea cu

liganzi organici poate îmbunătăți semnificativ capacitatea adsorbantă a rășinii în procesul de adsorbție a metalelor grele din mediul apos [149]. Liganzii cu grupe hidroxil, carboxil, grupări sulfonice sau fosfonice, amino sau azo, au un rol important în capacitatea de chelatizare a ionilor metalici.

Stabilitatea fizică, chimică și termică a rășinilor de tip Amberlite XAD cu o suprafață mare este dată de structura macroporească a acestora [148].

Comportamentul la adsorbție al rășinii cu proprietăți de chelatizare este influențat de natura soluției, natura adsorbantului, caracteristicile dimensionale ale adsorbantului și adsorbatului, sarcina adsorbatului și polaritatea suprafeței materialului cu proprietăți adsorbante, pH-ul, temperatura etc. Alți factori care influențează adsorbția ionilor metalici pe rășina chelatizantă de tip Amberlite XAD modificată, sunt legăturile de hidrogen, interacțiunile electrostatice, complexarea de suprafață, forțele Van der Waals, schimbul ionic etc. [150, 151].

### 2.2.2. Bioadsorbanți

Eliminarea sau recuperarea produșilor utili din apele uzate a fost și este o sarcină dificilă pentru ecologiști, așa că unii cercetători au încercat să dezvolte materiale cu proprietăți adsorbante care să aibă un randament ridicat în eliminarea sau recuperarea lor [122]. Adsorbanți cum ar fi chitosanul, zeoliții, argilele, cărbunile activ, celuloza, au fost utilizați cu succes pentru îndepărtarea metalelor grele, coloranților și compușilor organici din ape reziduale [152].

Chitosanul este cunoscut ca fiind un bioadsorbant excelent pentru îndepărtarea ionilor metalici, datorită proprietăților sale unice (biodegradabilitate, bioactivitate, biocompatibilitate și toxicitate redusă), fiind și cel mai ieftin biopolimer din natură.

Chitosanul prezintă unele dezavantaje cum ar fi (i) stabilitate scăzută în mediul acid, (ii) proprietăți mecanice neadecvate, (iii) stabilitate termică scăzută, (iv) suprafață specifică și (v) porozitate scăzută, influențând procesul de adsorbție.

Pentru a depăși aceste probleme se recurge la modificarea suprafeței chitosanului prin metode fizice sau chimice îmbunătățindu-i astfel suprafața [122].

### 2.2.3. Materiale pe bază de silice

Datorită capacității sale bune de adsorbție, silicatul de magneziu ( $MgSiO_3$ ) a fost utilizat ca adsorbant pentru eliminarea sau recuperarea produșilor utili din soluții uzate [153].

Adsorbanții pe bază de silice sunt cunoscute ca materialele suport bune, deoarece sunt stabile în condiții acide, au o suprafață specifică mare, o viteză de reacție mare în procesul de adsorbție și rezistență termică mare [154].

Diferite tipuri de silicat de magneziu mezoporos sintetic sunt disponibile comercial sub denumirea de Florisil- aplicat pe scară largă în cromatografie [155] și în eliminarea ionilor metalici din soluții apoase [156] sau Magnesol, utilizat la regenerarea uleiului și a biodieselului [155].

### **2.3. Extractanți utilizați pentru îmbunătățirea proprietăților adsorbante a materialelor**

Selectarea extractantului trebuie să îndeplinească mai multe cerințe. Cea mai importantă cerință este aceea că, extractantul trebuie să posede cel puțin o grupare funcțională și un lanț relativ lung de hidrocarburi sau un nucleu aromatic substituit/benzen. Grupările funcționale, care conțin P, N, O sau S, acționează ca un agent de complexare cu metalele rare, lanțul de carbon fiind utilizat pentru a intensifica solubilitatea extractantului în solventul ales. În plus, un extractant bun trebuie să aibă selectivitate pozitivă față de metalele din grupul metalelor platinice, stabilitate chimică excelentă, densitate și vâscozitate scăzută, precum și tensiune superficială mare. Unele dintre aceste proprietăți sunt cruciale pentru a preveni emulsionarea în procesul de extracție [157].

În decursul ultimilor 50 de ani, cercetătorii au descoperit mai multe tipuri de extractanți, însă numai câțiva dintre aceștia sunt utilizați și la scară largă. Extractantul trebuie să fie un agent bun de separare pentru metalele din grupul metalelor platinice, să aibă cost mic și să satisfacă cerințele industriale.

Câțiva dintre cei mai importanți extractanți utilizați industrial sunt prezentați în **Tabelul 2.3.** [158]:

Tabelul 2.3. Tipuri de extractanți

Denumire comercială	Denumire IUPAC	Structura chimică
<b>Extractanți organofosforici</b>		
P204 TOPS 99	Acid di-(2- etilhexil)fosforic (DEHPA)	
P507 PC 88A Ionquest 101	esterul mono-2- etilhexilic al acidului 2-etilhexil fosforic	
<b>Extractanți pe bază de acid carboxilic</b>		
Versatic 10	Acid neodecanoic	
Acid Versatic	Acid naftenic	
<b>Extractanți pe bază de amine</b>		
Aliquat 336	Clorură de trioctilmetilamoniu	

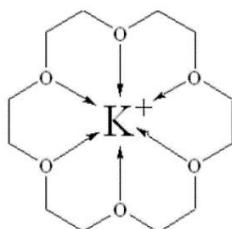
Alte tipuri de extractanți care prezintă interes sunt hidroxi-oximele [159, 160], di-tio-semicarbazone [161] și eterii coroană [162-164].

Prin funcționalizarea cu eteri coroană a materialelor suport de natură organică, anorganică, sintetice sau naturale, proprietățile adsorbante ale acestora se îmbunătățesc [154, 163, 165].

Conform literaturii de specialitate se cunoaște faptul că eterii coroană pot fi folosiți pentru eliminarea sau recuperarea ionilor metalici datorită faptului că permit chelatarea și înglobarea acestora în interior sau la interfață [129, 154, 166-169].

Eterii coroană sunt compuși organici ciclici, formați din mai multe unități repetitive ale eterilor, fiind descoperiți în urmă cu peste 50 de ani de către laureatul Premiului Nobel, Charles Pedersen [169].

Cei mai comuni eteri coroană sunt oligomeri oxidului de etilenă, unitatea repetitivă fiind etilenoxidul (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-). Membrii importanți ai acestei serii sunt tetramerul (n = 4), pentamerul (n = 5) și hexamerul (n = 6). Primul număr din denumirea eter-coroanei se referă la numărul de atomi de carbon din ciclu, iar cel de-al doilea la numărul de atomi de oxigen. Atomii de oxigen din acești compuși pot fi înlocuiți cu alți atomi cum ar fi azotul, formând aza-eteri coroane. O proprietate importantă a eterilor coroană este cea că perechile de electroni prezente în inelul eteric dau moleculei capacitatea de a chelatiza o gamă largă de cationi metalici în centrul inelului (**Figura 2.10.**) [170].



**Figura 2.10.** Complexarea ionului de potasiu cu eter 18-coroană-6 [171]

Crearea unui complex între eterii coroană și cationii metalici depinde de mărimea relativă a coroanei în comparație cu ionul metalic, de natura solventului și de natura substituentului în eter-coroană.

Compusul format prin complexarea eterului coroană cu ionul metalic, are un caracter amfifilic, partea centrală a compusului având caracter hidrofil, iar părțile exterioare având caracter hidrofob. Amfifilicitatea eterului coroană a condus la utilizarea acestor compuși drept catalizatori pentru transferul de fază în reacțiile chimice. De exemplu, eterii coroană pot forma chelați cu speciile cationice și să transforme faza polară în faza nepolară [172].

Pentru ca procesul de adsorbție să aibă un randament mare, factorul cel mai important rămâne materialul utilizat în strânsă legătură cu tehnologia aplicată. În acest scop s-a pus accentul pe obținerea unor noi materiale cu proprietăți adsorbante. Astfel de materiale se pot obține prin funcționalizarea unui suport solid cu un extractant, care poate fi un compus chimic ciclic, în compoziția căruia sunt prezenți eterii coroană.

## 2.4. Metode de impregnare/funcționalizare

În literatura de specialitate au fost prezentate mai multe metode de funcționalizare prin impregnare, astfel [173]:

- metoda uscată- este cea mai utilizată metodă, în care extractantul este dizolvat de către un solvent și pus în contact cu polimerul, solventul fiind îndepărtat prin evapoare lentă sau sub vacuum. Această metodă este utilizată pentru impregnarea extractanților hidrofilii ca amine, eteri, cetone, esteri, etc.

#### 64 Studii privind recuperarea elementelor din grupul platinei – 2

---

- metoda umedă- extractantul este dizolvat într-o cantitate de solvent (de obicei n-hexan/etanol) și pus în contact cu polimerul, până când faza lichidă este absorbită de către polimer. Materialul impregnat este utilizat mai departe pentru reținerea metalului de interes din soluția apoasă.
- metoda prin adaos de modifikator- adăugarea unui modifikator ca glicol di-butil-polipropilenă, permite penetrarea apei în interiorul polimerului. Solventul este evaporat ca în metoda uscată. Această metodă, este un hibrid între metoda uscată și cea umedă.
- metoda dinamică pe coloană- polimerul este pus în coloană, numai după ce a fost expandat de către solvent. Soluția care conține extractantul se trece peste polimerul expandat, până când concentrația extractantului care iese este egală cu cea care intră.

Materialul impregnat/funcționalizat prin metoda SIR rezultat este în final spălat cu apă. Această metodă are avantajul unui timp scurt de impregnare și a unei eficiențe mari, care poate fi obținută și la scară industrială.

Metodele de impregnare a rășinii cu solvent (**S**olvent **I**mpregnated **R**esin) combină avantajele schimbării de ioni a rășinii cu proprietățile specifice ale solventului sau mai exact, a extractantului.

În literatura de specialitate s-a demonstrat că extractantul utilizat pentru impregnare are o afinitate mare pentru matricea polimerică dacă acesta se află în stare lichidă [174, 175].

Metoda SIR presupune faptul că agentul de impregnare poate fi modelat ca un "agent de complexare lichid dispersat omogen pe polimerul solid". Agentul de impregnare trebuie să fie în stare lichidă ca să poată avea o afinitate puternică pentru matrice.

Pentru a obține un material prin metoda impregnării suportului polimeric cu un extractant, trebuie îndeplinite anumite cerințe și anume:

- extractantul trebuie să fie lichid sau adus în fază lichidă prin adăugare de solvent;
- extractantul și solventul trebuie să aibă solubilitate minimă în faza apoasă utilizată;
- suportul polimeric trebuie să fie în totalitate expandat pe perioada impregnării și să își păstreze forma;
- metoda impregnării nu trebuie să distrugă proprietățile extractantului sau polimerului.

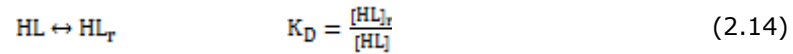
Cu alte cuvinte, un agent de impregnare ideal trebuie să aibă următoarele caracteristici [175]:

- extractantul să aibă o aderență bună pe rășină și o bună mobilitate a metalului între faza apoasă și rășină;
- o capacitate mare de legare;
- selectivitate mare față de ionii metalici;
- stabilitate chimică și fizică mare, cu o pierdere cât mai mică a extractantului.

Cortina și colab. [176, 177] au studiat sistematic reacțiile dintre rășina de tip Amberlite XAD-2 cu doi acizi organofosforici, DEHPA (acid di-2-etilhexil fosforic) și DTMPA (acid di-etilen-triamin-pentametil fosforic) în timpul funcționalizării prin metoda SIR. Funcție de natura chimică a extractantului, acesta poate fi implicat în următoarele procese:



## 1. Distribuția extractantului între rășină și faza apoasă

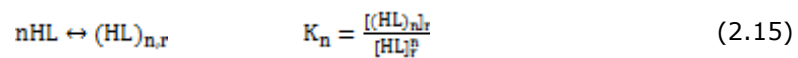


unde:  $K_D$  – constanta de echilibru

$[\text{HL}]$  – concentrația extractantului în soluție, mol/L

$[\text{HL}]_r$  – concentrația extractantului din porii suportului, mol/kg

## 2. Cumularea extractantului în rășină

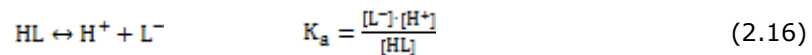


unde:  $K_n$  – constanta de echilibru

$[\text{HL}]^n$  – concentrația de extractant acid, mol/L din suportul impregnat prin metoda uscată

$[(\text{HL})_{n,r}]$  – concentrația de extractant acid din suportul impregnat prin metoda uscată, SIR, mol/kg

## 3. Dacă reactivul are proprietăți acido-bazice disocierea extractantului în fază apoasă are loc astfel:



unde:  $K_a$  – constanta de echilibru.

## **PARTEA A II-A . CONTRIBUȚII ORIGINALE**

### **3. RECUPERAREA UNOR METALE DIN GRUPUL PLATINEI PRIN ADSORBȚIE PE MATERIALE CU FUNCȚIONALITATE DIRIJATĂ**

În vederea îndepărtării/recuperării ionilor metalici prezenți în soluții apoase, prin adsorbție, este indicat ca materiale cu proprietăți adsorbante ideale utilizate, să prezinte următoarele proprietăți: (i) suprafață și capacitate mare de adsorbție, (ii) volum și dimensiune mare a porilor, (iii) stabilitate mecanică, (iv) compatibilitate, (v) accesibilitate ușoară, (vi) ușurința de regenerare, (vii) ieftine, (viii) prietenoase cu mediul, (ix) procedurile de prelucrare simple și (x) selectivitate ridicată [178].

Proprietățile adsorbante ale materialului pot fi îmbunătățite prin modificarea chimică a suprafeței suportului solid, fie prin funcționalizare prin impregnare, fie prin alte procedee, cu diferiți extractanți, care au grupări funcționale active în structură.

Materialele suport utilizate pentru funcționalizare trebuie să fie inerte din punct de vedere chimic și pot fi de natură organică sau anorganică. Capacitatea de a încorpora cantități mari de extractant, suprafața specifică mare, porozitate mare, dar și rezistența mecanică ridicată sunt unele dintre cele mai importante proprietăți, pe care se recomandă să le prezinte aceste materiale.

În general, extractantul utilizat pentru funcționalizare se recomandă să prezinte cel puțin o grupare funcțională și/sau un lanț relativ lung de hidrocarburi sau un nucleu aromatic substituit/ benzen, extractantul fiind de cele mai multe ori de natură organică. De obicei, extractantul se aduce în stare lichidă prin dizolvarea într-un solvent, în care extractantul se recomandă să prezinte solubilitate.

În această teză de doctorat, extractanții studiați au fost eterii coroană. Eterul coroană este un nume generic dat polieterilor macrociclici, conținând punți de etilenă care separă atomii de oxigen. Cavitățile hidrofobe ale eterului coroană sunt sub forma unui inel format din heteroatomi și care la rândul lor sunt înconjurați de grupări  $-CH_2$  care formează un cadru flexibil și care prezintă un comportament hidrofob. Mediul hidrofob, permite solubilizarea compușilor ionici prezenți în mediu apos. Cationii anorganici împreună cu eterii coroană formează complexi foarte stabili [179].

Înainte de a funcționaliza suportul prin impregnare, sunt necesare câteva etape de pregătire a acestuia, cum ar fi spălarea, uscarea sau umflarea, urmărindu-se să nu se modifice proprietățile suprafeței [122, 148, 153].

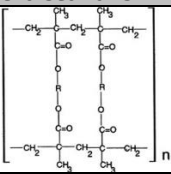
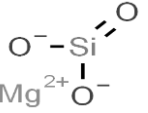
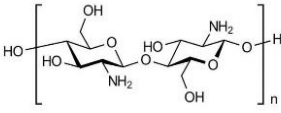
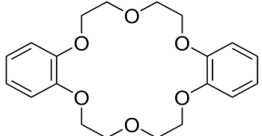
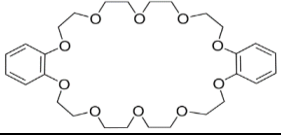
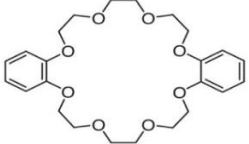
### 3.1. Modul de lucru

Materialele suport studiate în cadrul tezei de doctorat au fost: (i) o rășină polimerică de forma esterilor acrilici, polară, macroporoasă (Amberlite XAD7); (ii) o matrice de silice cu structură tridimensională rigidă (silicatul de magneziu -  $MgSiO_3$ ) și (iii) un biopolimer obținut prin N-deacetilarea alcalină a chitinei (chitosanul).

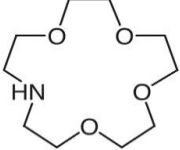
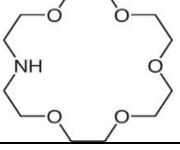
Eterii coroană studiați au fost: dibenzo-18-coroană-6, dibenzo-30-coroană-10, dibenzo-24-coroană-8, 1-aza-15-coroană-5 și 1-aza-18-coroană-6.

În **Tabelul 3.1.** sunt prezentate structurile și abrevierile pentru cele 3 suporturi și pentru cei 5 eteri coroană.

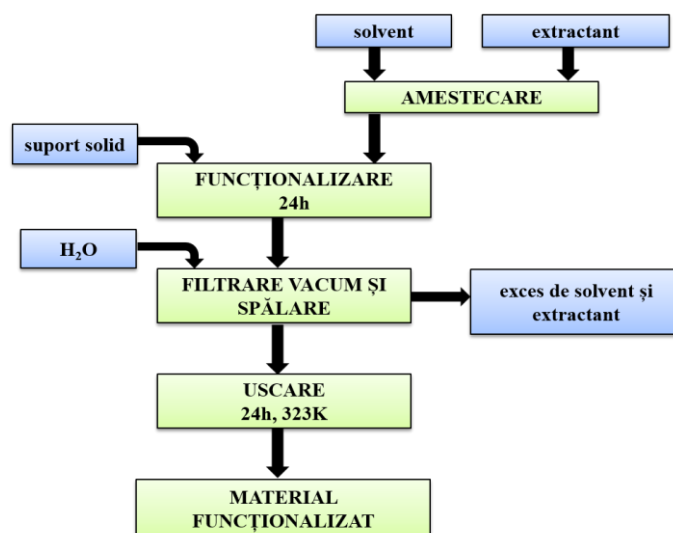
**Tabelul 3.1.** Suporturile și extractanții utilizați pentru obținerea materialelor

Suport	Abreviere	Structura chimică
Rășină de tip Amberlite XAD 7	XAD7	
Silicat de magneziu, florisil	$MgSiO_3$	
Chitosan	Ch	
Extractant		
Eter dibenzo-18-coroană-6	DB18C6	
Eter dibenzo-30-coroană-10	DB30C10	
Eter dibenzo-24-coroană-8	DB24C8	

Tabelul 3.1. Continuare

Extractant	Abreviere	Structura chimică
Eter 1-aza-15-coroană-5	1-Aza15C5	
Eter 1-aza-18-coroană-6	1-Aza18C6	

În **Figura 3.1.** este reprezentat schematic modul în care au fost obținute materialele funcționalizate, prin impregnare utilizând metoda SIR (Solvent Impregnated Resin) [180].



**Figura 3.1.** Obținerea prin funcționalizare prin impregnare, a materialelor cu proprietăți adsorbante

S-au obținut 75 de materiale prin funcționalizarea prin impregnare, a 3 suporturi solide inerte (XAD7, Ch și  $MgSiO_3$ ) cu 5 eteri coronă (DB18C6, DB30C10, DB24C8, 1-Aza15C5, 1-Aza18C6), la 5 rapoarte suport:extractant (10:0,5; 10:1; 10:1,5; 10:2 și 10:2,5 g/g).

Solventul utilizat pentru dizolvarea extractantului a fost nitrobenzenul.

Funcționalizarea a fost efectuată prin metoda uscată (SIR), care constă în punerea în contact a extractantului dizolvat în solvent, cu suportul solid, la temperatura ambiantă (298K), timp de 24 h. Suspensia obținută a fost filtrată, spălată, uscată timp de 24 de ore, la temperatura de 323 K.

Sinteza acestor materiale, a avut ca scop recuperarea cu eficiență maximă a 3 dintre ionii metalici prezenți în grupul platinei și anume ionii de paladiu, Pd(II), de platină, Pt(IV) și de ruteniu, Ru(III). Este cunoscut faptul că resursele naturale pentru metalele din grupul platinei sunt în continuă scădere și ca urmare a multitudinii aplicațiilor industriale și nu numai, recuperarea acestor ioni metalici este impetuos necesară.

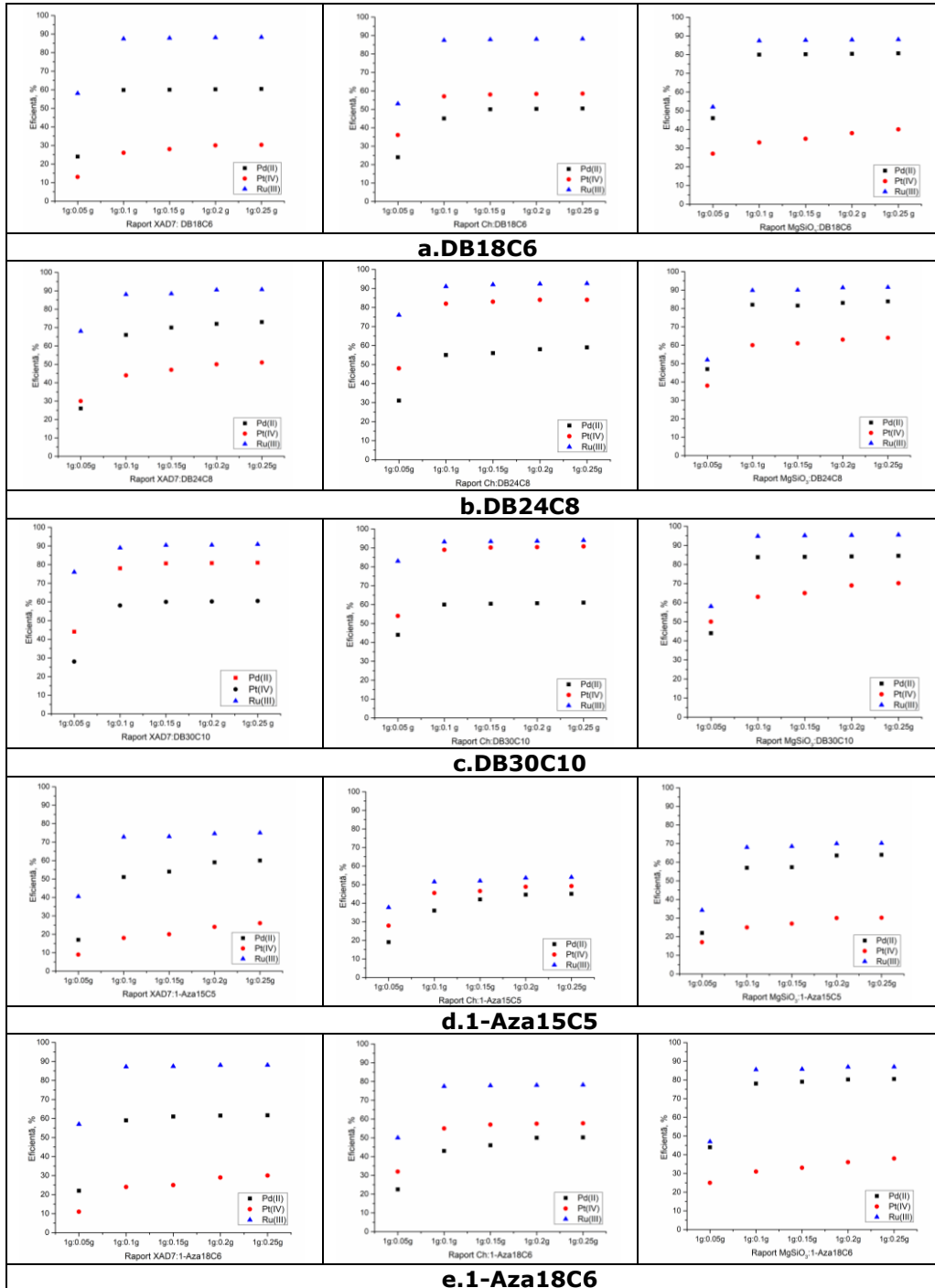
### 3.2. Obținerea materialelor

Pentru a stabili condițiile optime de obținere a materialelor cu proprietăți adsorbante, pentru recuperarea Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) a fost determinată eficiența acestora, determinându-se cantitatea reziduală de ioni metalici din soluție prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS), spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) și spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES). Rezultatele obținute sunt prezentate în **Tabelul 3.2. și Figurile 3.2.a.-3.2.e.**

70 Recuperarea unor metale din grupul platinei prin adsorbție pe materiale cu funcționalitate dirijată – 3

**Tabelul 3.2.** Influența raportului suport:extractant în sinteza materialelor asupra eficienței recuperării ionilor de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III)

Raport Suport: Extractant	Ion metalic	Eficiența, %														
		Suport, g														
		XAD7	Ch	MgSiO <sub>3</sub>	XAD7	Ch	MgSiO <sub>3</sub>	XAD7	Ch	MgSiO <sub>3</sub>	XAD7	Ch	MgSiO <sub>3</sub>	XAD7	Ch	MgSiO <sub>3</sub>
Extractant, g																
		DB18C6			DB24C8			DB30C10			1-Aza15C5			1-Aza18C6		
10:0,5	Pd(II)	24,0	24,0	46,0	26,0	31,0	47,0	44,0	44,0	44,0	17,0	19,0	22,0	22,0	22,5	44,0
	Pt(IV)	13,0	36,0	27,0	30,0	48,0	38,0	28,0	54,0	50,0	9,00	27,9	17,0	11,0	32,0	25,0
	Ru(III)	58,0	53,0	52,0	68,0	76,0	52,0	76,0	83,0	58,0	40,5	37,7	34,2	57,0	50,0	47,0
10:1	Pd(II)	59,8	45,0	80,0	66,0	55,0	82,0	78,0	60,0	83,8	51,0	36,0	57,0	59,0	43,0	78,0
	Pt(IV)	26,0	57,0	33,0	44,0	82,0	60,0	58,1	89,0	63,0	18,0	45,5	25,0	24,0	55,0	31,0
	Ru(III)	87,4	87,4	87,4	88,0	91,0	89,0	89,0	93,2	94,8	72,8	51,5	68,0	87,2	77,4	85,5
10:1,5	Pd(II)	60,0	50,0	80,2	70,0	56,0	81,5	80,6	64,4	84,0	54,0	42,0	57,3	61,0	46,0	79,0
	Pt(IV)	28,0	58,0	35,0	47,0	83,0	61,0	60,0	90,2	65,0	20,0	46,5	27,0	25,0	57,0	33,0
	Ru(III)	87,8	87,8	87,7	88,4	92,0	90,0	90,4	93,4	95,1	73,0	52,0	68,5	87,4	77,8	85,7
10:2	Pd(II)	60,2	50,2	80,4	72,0	58,0	83,0	80,8	60,7	84,2	59,0	44,6	63,6	61,5	50,0	80,2
	Pt(IV)	30,0	58,3	38,0	50,0	84,0	63,0	60,2	90,4	69,0	24,0	48,8	30,0	29,0	57,5	36,0
	Ru(III)	88,1	88,0	87,9	90,5	92,4	91,3	90,5	93,6	95,3	74,6	53,6	70,0	88,0	78,0	86,9
10:2,5	Pd(II)	60,4	50,4	80,7	73,0	59,0	83,8	81,0	61,0	84,5	60,0	45,0	64,0	61,7	50,2	80,5
	Pt(IV)	30,3	58,5	40,0	51,0	84,0	64,0	60,5	90,8	70,2	26,0	49,2	30,2	30,0	57,7	38,0
	Ru(III)	88,3	88,2	88,1	90,7	92,6	91,5	90,9	94,0	95,5	75,0	54,0	70,2	88,1	78,2	87,0



**Figura 3.2.** Influența raportului suport:extractant în sinteza materialelor asupra eficienței recuperării ionilor de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III)

Analizând datele din **Tabelul 3.2** și **Figurile 3.2.a-3.2.e**, se observă faptul că pentru toate materialele eficiența procesului de adsorbție a ionilor metalici crește odată cu creșterea raportului masic suport:extractant. Totuși datele experimentale obținute evidențiază faptul că o creștere mai mare a raportului suport:extractant de 10:1 (raport masic), nu influențează foarte mult capacitatea de adsorbție a materialelor, fapt pentru care, în continuare studiile s-au efectuat la **raportul suport:extractant= 10:1**.

De asemenea, pe baza rezultatelor obținute pentru fiecare tip de eter coroaă utilizat pentru funcționalizare și ținându-se cont de structura acestora, s-a constatat că eficiențele în ceea ce privește recuperarea ionilor metalici sunt asemănătoare. De aceea, studiile au fost continuate cu 6 dintre materiale obținute și anume: XAD7-DB18C6; XAD7-DB30C10; Ch-DB18C6; Ch-DB30C10; MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10. Un alt motiv este faptul că DB18C6 este cel mai mic eter coroaă, iar DB30C10 cel mai mare, din punct de vedere al numărului de atomi de oxigen.

## 4. CARACTERIZAREA MATERIALELOR

Cunoașterea proprietăților fizico-chimice și structura materialelor sintetizate, în special a suprafeței acestora este importantă. De asemenea, cunoașterea gradului de funcționalizare a suportului este un factor esențial pentru a putea stabili aplicațiile ulterioare ale materialelor.

### 4.1. Modul de lucru

Materialele obținute au fost caracterizate prin:

- **microscopie electronică de baleiaj (SEM)** - cu ajutorul aparatului Quanta FEG 250, pentru a oferi informații despre morfologia suprafeței materialului;
- **spectrometrie de raze X cu dispersie de energie (EDX)** - cu ajutorul analizorului EDAX cu detector SDD Apollo X, pentru a stabili compoziția elementală a materialului;
- **spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)** - utilizând un spectrofotometru de tip Bruker Platinum ATR-QL Diamond, în domeniul numerelor de undă cuprins între 4000 și 400 cm<sup>-1</sup>, la o rezoluție de 2 cm<sup>-1</sup> și 40 de scanări, utilizând pastilare în KBr;
- **metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET) pentru determinarea suprafeței specifice** - utilizând un echipament de tip Quantachrome Nova 1200E. Probele au fost degazate, în vaccum, la temperatura camerei, timp de 24 ore. Analizele au fost efectuate la o temperatură de 77K în atmosferă de azot;
- **potențialul de sarcină nulă (pZc)** - utilizând un pH-metru SevenCompact S210, prevăzut cu agitator magnetic uMix Magnetic Stirrer Mettler Toledo.

Pentru a determina pH<sub>pZc</sub>-ul materialelor sintetizate, a fost utilizată o cantitate de ~ 0,1 g material care a fost amestecat cu 25 mL soluție de KCl 0,1 M, la o temperatură de 298 K. Probele au fost agitate timp de 1h. pH-ul inițial al soluțiilor



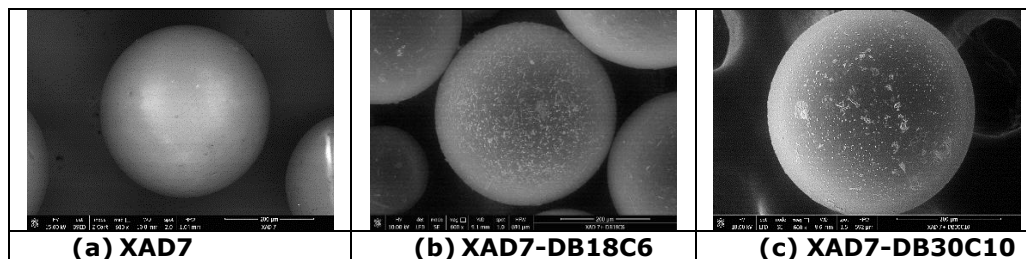
de KCl a fost ajustat în intervalul 2-14, utilizând soluții de NaOH 0,05N - 2N sau soluții de HNO<sub>3</sub> 0,05 N - 2 N. În probele filtrate, s-a măsurat pH-ul final al soluției.

Valoarea pH<sub>pZc</sub> asociată fiecărui suport funcționalizat, a fost obținută prin reprezentarea grafică a valorii finale a pH-ului (pH<sub>f</sub>) funcție de valoarea inițială (pH<sub>i</sub>).

## 4.2. Microscopie electronică de baleiaj, SEM

### 4.2.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7

Prezența eterului coroaă pe suprafața/în structura rășinii de tip Amberlite XAD7 este pus în evidență prin microscopie electronică de baleiaj, SEM (**Figura 4.1.**).



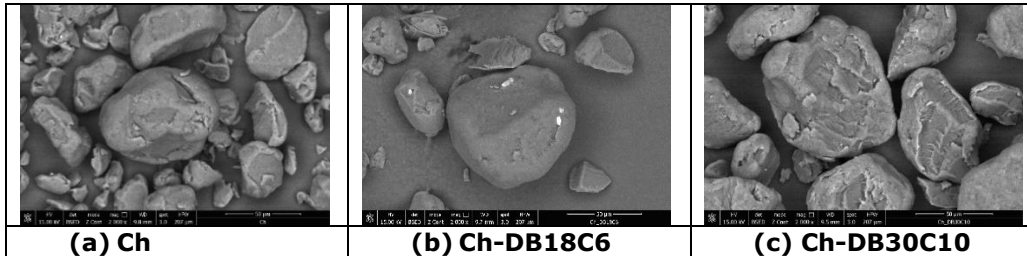
**Figura 4.1.** Morfologia suprafeței Amberlite XAD7 (a), XAD7 - DB18C6 (b) respectiv XAD7-DB30C10 (c) [134, 175]

În **Figura 4.1.** sunt prezentate imaginile obținute în urma înregistrării microgرافیilor SEM pentru Amberlite XAD7, cât și a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10.

Comparând micrografia SEM înregistrată pentru materialele obținute cu cea înregistrată pentru Amberlite XAD7 se observă că după funcționalizare pe suprafața rășinii polimerice apar mici pete albe (microparticule) care sunt atribuite prezenței eterilor coroaă DB18C6 [181] și DB30C10 [134] pe suprafața Amberlitului XAD7.

### 4.2.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului

Prezența eterului coroaă pe suprafața chitosanului, Ch, este pus în evidență prin microscopie electronică de baleiaj, SEM (**Figura 4.2.a, b și c.**)



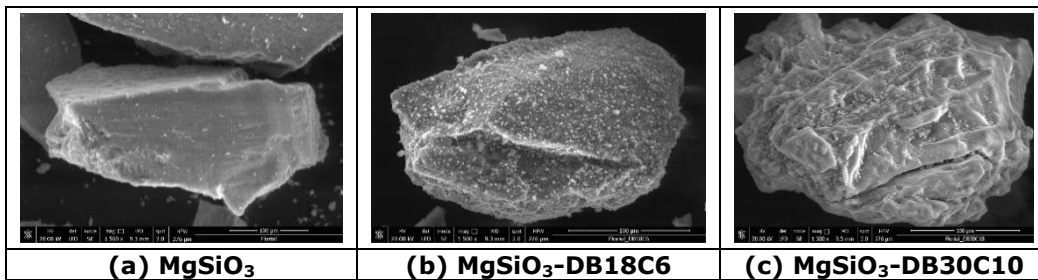
**Figura 4.2.** Morfologia suprafeței Ch (a), Ch-DB18C6 (b) [182] respectiv Ch-DB30C10 (c) [183]

Analizând micrografiile SEM prezentate în **Figura 4.2.a, 4.2.b, 4.2.c**, pot fi observate următoarele:

- prezența unor puncte albe pe suprafața materialului Ch-DB18C6 (**Figura 4.2.b.**) [182], puncte care pot fi atribuite prezenței DB18C6.
- în cazul materialului Ch-DB30C10 (**Figura 4.2.c.**), poate fi observată o modificare a suprafeței materialului suport, acesta nemaiavând o structură fibroasă, ci prezentând o suprafață mai netedă, care se poate datora aderenței la suprafața Ch a DB30C10 [183].

#### 4.2.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicaturii de magneziu

Prezența eterului coroaă pe suprafața/în structura silicaturii de magneziu,  $MgSiO_3$ , este pusă în evidență prin microscopie electronică de baleiaj, SEM (**Figura 4.3.**).



**Figura 4.3.** Morfologia suprafeței  $MgSiO_3$  (a),  $MgSiO_3$ -DB18C6 (b) respectiv,  $MgSiO_3$ -DB30C10 (c) [184]

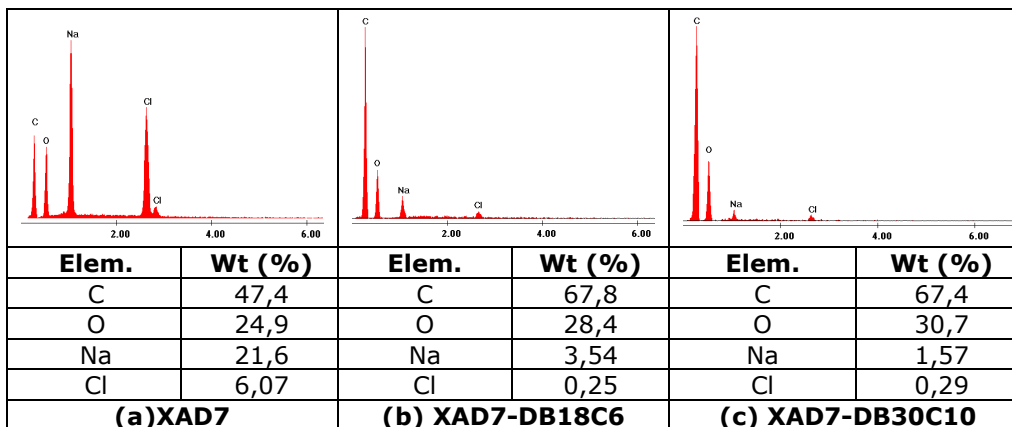
Din analiza morfologică a suprafeței  $MgSiO_3$  și a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 obținute, se observă mai multe aglomerări (puncte albe), care pot fi atribuite DB18C6. În ceea ce privește morfologia materialului  $MgSiO_3$ -DB30C10, suprafața acestuia are o structură fibroasă, prezentând și unele aglomerări (puncte albe) care se pot datora prezenței DB30C10 [184].

### 4.3. Spectrometrie de raze X cu dispersie de energie, EDX

Este o tehnică de analiză pentru determinarea compoziției elementale. Principiului fundamental al metodei se bazează pe faptul că fiecare element are o structură atomică unică care permite un set unic de picuri pe spectrul său de emisii electromagnetice.

#### 4.3.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășină de tip Amberlite XAD7

Picurile specifice elementelor prezente în compoziția materialelor obținute prin funcționalizarea XAD7, cu eterii coroaă DB18C6 și DB30C10 sunt puse în evidență prin spectrometrie de raze X cu dispersie de energie, EDX (**Figura 4.4.**).

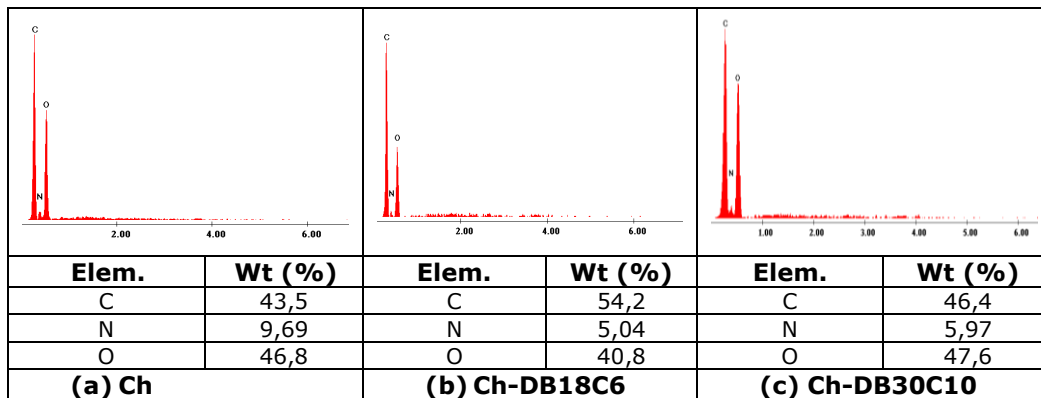


**Figura 4.4.** Spectrul EDX și cuantificarea suprafeței XAD7 (a), XAD7 - DB18C6 (b), respectiv XAD7-DB30C10 (c) [134, 181]

În **Figura 4.4.** sunt prezentate spectrele EDX și cunatificarea suprafețelor pentru XAD7, XAD7-DB18C6 [181] respectiv XAD7-DB30C10 [134]. Comparând spectrele obținute se poate observa o creștere a înălțimii picurilor pentru C și O în cazul materialului obținut, confirmat și prin creșterea procentului de masă (wt%) față de XAD7, ceea ce confirmă funcționalizarea suportului cu eterii coroaă.

#### 4.3.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului

Picurile specifice elementelor prezente în compoziția materialelor obținute prin funcționalizarea Ch, cu eterii coroaă DB18C6 și DB30C10 sunt puse în evidență prin spectrometrie de raze X cu dispersie de energie, EDX (**Figura 4.5.**).

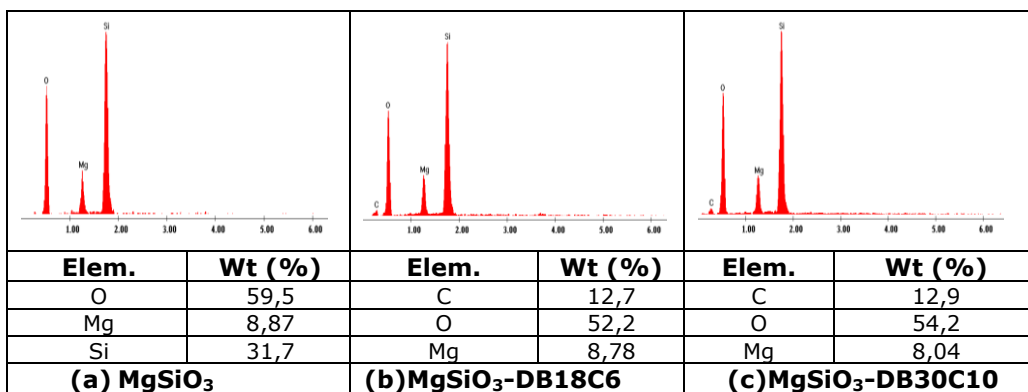


**Figura 4.5.** Spectrul EDX și cuantificarea a suprafeței Ch (a), Ch-DB18C6 (b) respectiv Ch-DB30C10 (c) [182, 183]

Din spectrele EDX reprezentate în **Figura 4.5.** [182, 183] se observă prezența picurilor specifice elementelor existente în structura chimică a Ch, cât și a elementelor specifice grupărilor funcționale prezente în extractanții studiați. Prin cuantificarea spectrului Ch funcționalizat, se observă o creștere a concentrației heteroatomilor C și O față de materialul suport, ceea ce confirmă funcționalizarea Ch cu cei doi extractanți.

### 4.3.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicatului de magneziu

Picurile specifice elementelor prezente în compoziția materialelor obținute prin funcționalizarea  $\text{MgSiO}_3$ , cu eterii coroaă DB18C6 și DB30C10 sunt puse în evidență prin spectrometrie de raze X cu dispersie de energie, EDX (**Figura 4.6.**).



**Figura 4.6.** Spectrul EDX și cuantificarea suprafeței  $\text{MgSiO}_3$  (a),  $\text{MgSiO}_3$ -DB18C6 (b), respectiv,  $\text{MgSiO}_3$ -DB30C10 (c)

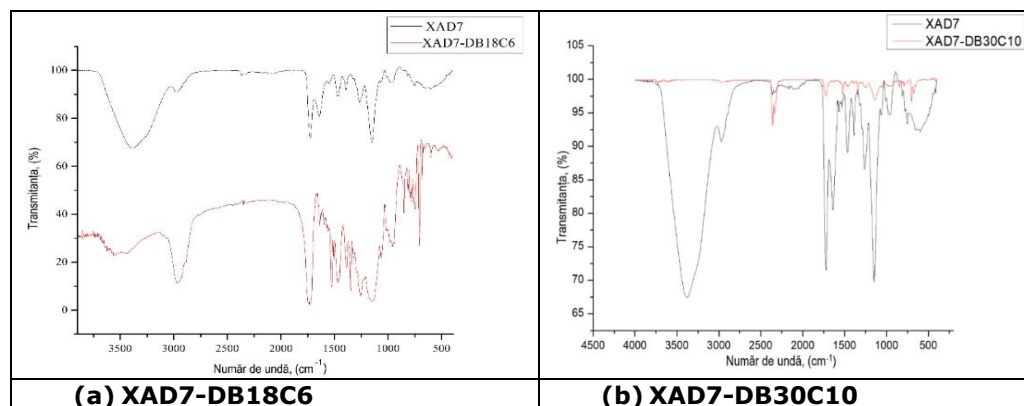
Spectrele EDX și cuantificările asociate spectrelor materialelor adsorbante obținute prin funcționalizarea  $\text{MgSiO}_3$  (**Figura 4.6.**) [184], confirmă existența picurilor specifice heteroatomilor prezenți (C și O) în grupările pendante existente în fiecare dintre cei doi extractanți folosiți.

#### 4.4. Spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR

Este o tehnică specifică utilizată pentru identificarea grupărilor funcționale specifice extractanților de pe suprafața suportului.

##### 4.4.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7

Spectrele FT-IR obținute pentru materialele sintetizate prin funcționalizarea XAD7, cu eterii coroaă DB18C6 și DB30C10 sunt prezentate în **Figurile 4.7.a.** și **4.7.b.**



**Figura 4.7.** Spectrele FT-IR pentru rășina Amberlite XAD7, respectiv materialul XAD7-DB18C6 (a) și XAD7-DB30C10 (b) [134,181]

În **Tabelul 4.1.** sunt prezentate vibrațiile specifice numerelor de undă caracteristice grupărilor prezente în rășina de tip Amberlite XAD7 și în materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10.

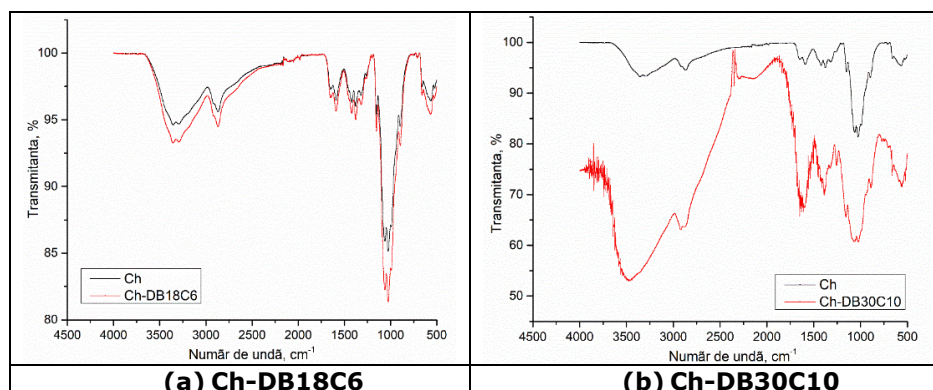
**Tabelul 4.1.** Vibrațiile specifice ale grupărilor funcționale caracteristice Amberlite XAD7 și materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

Număr de undă, ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrații specifice
<b>XAD7</b> [134, 181, 185]	
3450	legăturii O-H
2975, 2930 și 2890	întinderii (stretching) grupării alifatic C-H
1745	legăturii C=O
1477 și 1390	legăturii C-H specifice deformării grupării $-\text{CH}_3$
1260 și 1135	grupării C-O specifice grupării esterice
<b>XAD7-DB18C6</b> [181,186]	
3017	C-H prezentă în nucleul aromatic
2938	C-H atribuită deformării grupării $-\text{CH}_3$
1128	grupării C-O-C libere
1550 și 1000	legăturilor $\text{C}_{\text{alifatic}}-\text{O}-\text{C}_{\text{aromatic}}$ , respectiv $\text{C}_{\text{alifatic}}-\text{O}-\text{C}_{\text{alifatic}}$ specifice eterului coroaă.
<b>XAD7-DB30C10</b> [134,187-188]	
2300	legăturii C-H specifice deformării grupării $-\text{CH}_3$
1720 și 1600	legăturii C=O și ale legăturii C-C
1550 și 1000	legăturilor $\text{C}_{\text{alifatic}}-\text{O}-\text{C}_{\text{aromatic}}$ , respectiv $\text{C}_{\text{alifatic}}-\text{O}-\text{C}_{\text{alifatic}}$ specifice eterului coroaă.

S-a observat faptul că la numărul de undă  $2938 \text{ cm}^{-1}$  în cazul materialului XAD7-DB18C6, respectiv la numărul de undă  $2300 \text{ cm}^{-1}$  în cazul materialului XAD7-DB30C10 apare vibrația specifică legăturii C-H atribuită deformării grupării  $-\text{CH}_3$ , aceasta fiind mai pronunțată decât în cazul polimerului Amberlite XAD7. De asemenea se observă faptul că vibrațiile specifice legăturii C-H prezente în nucleul aromatic și legăturii C-O-C specifice grupărilor libere, au intensitate mai mare pentru materialele XAD7-DB18C6 și XAD-DB30C10.

#### 4.4.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului

Spectrele FT-IR obținute pentru materialele sintetizate prin funcționalizarea Ch, cu eterii coroaă DB18C6 și DB30C10 sunt prezentate în **Figurile 4.8.a și 4.8.b.**



**Figura 4.8.** Spectrele FT-IR pentru Ch respectiv materialele Ch-DB18C6 (a) [182] și Ch-DB30C10 (b) [183]

În **Tabelul 4.2.** sunt prezentate vibrațiile specifice numerelor de undă pentru grupările specifice suportului Ch și pentru materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10.

**Tabelul 4.2.** Vibrațiile specifice ale grupărilor funcționale caracteristice Ch și pentru materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10.

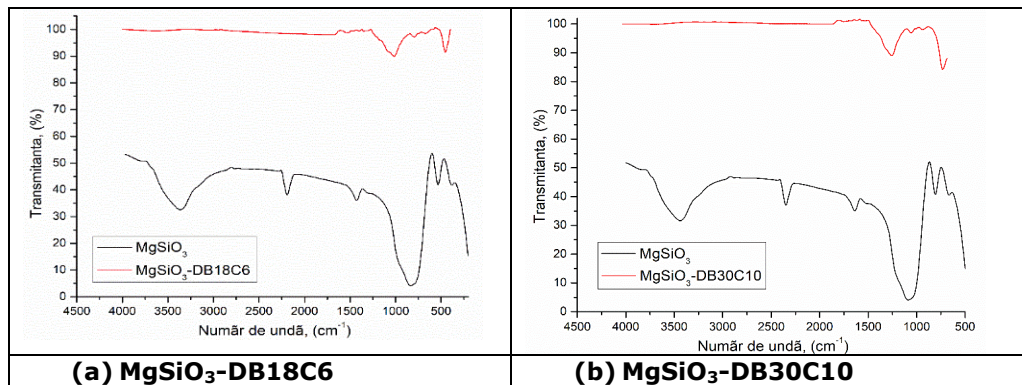
Număr de undă, (cm <sup>-1</sup> )	Vibrații specifice
<b>Ch [182,189-192]</b>	
3361 și 3291	legăturii N-H și O-H
2910 și 2877	legăturii simetrice și asimetrice de C-H, specifice polizaharidelor
1645 și 1325	grupului N-acetil rezidual
1153	legăturii asimetrice C-O-C
1066 și 1028	legăturii C-O
<b>Ch-DB18C6 [182,189-192]</b>	
3361 și 3291	legăturii N-H și O-H
2910 și 2877	legăturii simetrice și asimetrice de C-H, specifice polizaharidelor
1645 și 1325	grupului N-acetil rezidual
1153	legăturii asimetrice C-O-C
1066 și 1028	legăturii C-O
1550 și 1000	legăturilor C <sub>alifatic</sub> -O-C <sub>aromatic</sub> , respectiv C <sub>alifatic</sub> -O-C <sub>alifatic</sub> specifice eterului coroaă.
<b>Ch-DB30C10 [183,190,193]</b>	
3360	legăturilor N-H și O-H
2919 și 2874	legăturii simetrice și asimetrice de C-H. Aceste vibrații sunt specifice polizaharidelor
1640 și 1375	ce pun în evidență gruparea N-acetil rezidual
1153	care poate fi atribuită legăturii asimetrice C-O-C
1061 și 893	care corespund legăturii C-O
1550 și 1000	legăturilor C <sub>alifatic</sub> -O-C <sub>aromatic</sub> , respectiv C <sub>alifatic</sub> -O-C <sub>alifatic</sub> specifice eterului coroaă.

Din analiza spectrelor FT-IR ale materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 și a Ch se observă faptul că vibrațiile specifice fiecărei legături sunt aproximativ la aceleași numere de undă, ca și în Ch, însă mai intese, ceea ce ne confirmă funcționalizarea cu succes a chitosanului cu eterul coroană.

De asemenea, prezența vibrațiilor, la numerele de undă  $1550\text{ cm}^{-1}$  și  $1000\text{ cm}^{-1}$  specifice legăturilor  $C_{\text{alifatic}}-O-C_{\text{aromatic}}$ , respectiv  $C_{\text{alifatic}}-O-C_{\text{alifatic}}$  prezente în eterul coroană ne confirmă faptul că suportul, Ch, s-a funcționalizat cu eterul coroană.

#### 4.4.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicatlui de magneziu

Spectrele FT-IR obținute pentru materialele sintetizate prin funcționalizarea  $MgSiO_3$  cu eterii coroană DB18C6 și DB30C10, sunt prezentate în **Figurile 4.9.a și 4.9.b.**



**Figura 4.9.** Spectrele FT-IR pentru  $MgSiO_3$ , respectiv materialele  $MgSiO_3$  - DB18C6 (a) și  $MgSiO_3$  - DB30C10 (b) [184]

În **Tabelul 4.3.** sunt prezentate vibrațiile specifice ale grupărilor funcționale caracteristice  $MgSiO_3$  și pentru materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10.

**Tabelul 4.3.** Vibrațiile specifice ale grupărilor funcționale caracteristice  $MgSiO_3$  și pentru materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10.

Număr de undă, ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrații specifice
<b><math>MgSiO_3</math> [184,194-195]</b>	
3400, 1100 și 800	de întindere ale legăturii de hidrogen din gruparea Si-OH, respectiv $SiO_4$
<b><math>MgSiO_3</math>-DB18C6 [184, 194-196]</b>	
3400, 1100 și 800	de întindere ale legăturii de hidrogen din gruparea Si-OH, respectiv $SiO_4$



Tabelul 4.3. continuare

Număr de undă, ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrații specifice
1600-1500	legăturii C-H specifică inelului benzenic din eterii coroană
1250-1140	legăturii C-O-C și Ar-O-C din eterii coroană
<b>MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10</b> [184, 194-196]	
3400, 1100 și 800	legăturii de hidrogen din gruparea Si-OH, respectiv SiO <sub>4</sub>
1600-1500	legăturii C-H specifică inelului benzenic din eterii coroană
1250-1140	legăturii C-O-C și Ar-O-C din eterii coroană

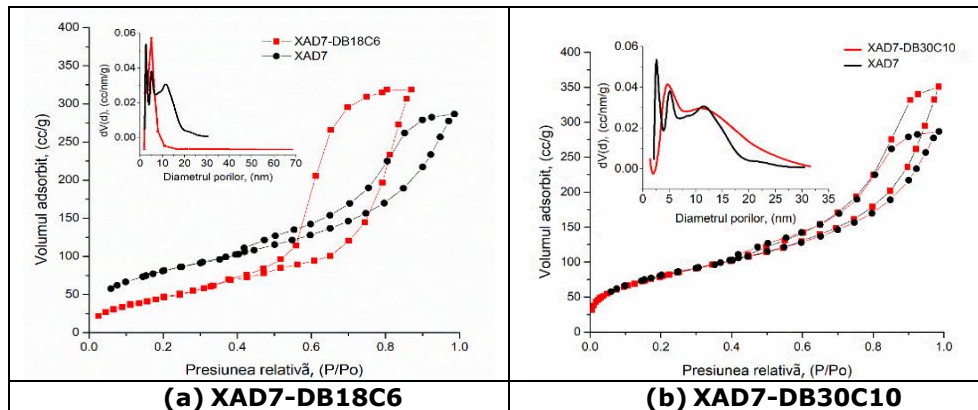
Prezența benzilor atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturii de hidrogen din gruparea Si-OH, respectiv SiO<sub>4</sub> de la numerele de undă  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1100 \text{ cm}^{-1}$  și  $800 \text{ cm}^{-1}$  sunt specifice suportului MgSiO<sub>3</sub>. Cele două spectre FT-IR ale materialelor obținute prezintă o atenuare a vibrațiilor specifice suportului MgSiO<sub>3</sub>, ceea ce poate fi pusă pe seama includerii eterilor coroană în structura suportului, ca urmare a funcționalizării. Vibrațiile acestor eteri coroană sunt de intensitate redusă ca urmare a cantității relativ mici utilizate. Astfel, la numerele de undă 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  apare o mică vibrație specifică legăturii C-H specifică inelului benzenic din eterul coroană. De asemenea, la numerele de undă 1250-1140  $\text{cm}^{-1}$  apar mici vibrații specifice legăturii C-O-C și Ar-O-C din eteri coroană.

#### 4.5. Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET

Prin determinarea suprafeței specifice, se pot obține date care oferă informații despre distribuția dimensiunii porilor, suprafața specifică a materialului studiat și volumul total al porilor.

##### 4.5.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7

Izotermele de adsorbție-desorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 sunt prezentate în **Figurile 4.10.a și 4.10.b.**



**Figura 4.10.** Determinarea suprafeței specifice rășinii Amberlite XAD7 și materialelor XAD7-DB18C6 (a) [181] și XAD7-DB30C10 (b) [134]

Prin metoda BET (Brunauer–Emmett–Teller), s-a determinat suprafața specifică a materialelor în intervalul 0,05–0,30 P/Po, obținându-se valorile prezentate în **Tabelul 4.4**.

**Tabelul 4.4.** Parametrii calculați, specifici izotemelor de adsorbție pentru XAD7, XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

Material	Suprafața specifică, m <sup>2</sup> /g	Volumul total al porilor, cm <sup>3</sup> /g
XAD7	450	1,14
XAD7-DB18C6	92	0,17
XAD7-DB30C10	288	0,54

Se poate constata că suprafața specifică a suportului XAD7 scade odată cu funcționalizarea cu eterii coroaă.

În cazul eterului coroaă DB18C6 suprafața scade mult de la 450 m<sup>2</sup>/g până la 92 m<sup>2</sup>/g, ceea ce ne permite să afirmăm că majoritatea porilor s-au ocupat cu acesta. De asemenea, și volumul porilor se reduce semnificativ după funcționalizare, de la 1,14 cm<sup>3</sup>/g la 0,17 cm<sup>3</sup>/g [181].

În cazul eterului coroaă DB30C10, suprafața specifică scade după funcționalizare de la 450 m<sup>2</sup>/g la 288 m<sup>2</sup>/g, aceasta explicându-se prin faptul că eterul coroaă este mult mai mare și există posibilitatea să rămână la suprafața suportului și să nu pătrundă complet în porii acestuia. De asemenea, această ipoteză poate fi susținută și de faptul că volumul porilor se reduce la jumătate după funcționalizare [134].

Comparând datele obținute cu datele IUPAC [197] se poate concluziona că izotermele de adsorbție a materialelor obținute sunt de tip IV. Prima porțiune prezintă o inflexiune înainte de atingerea presiunii limită, intervenind saturația înainte de atingerea presiunii maxime.

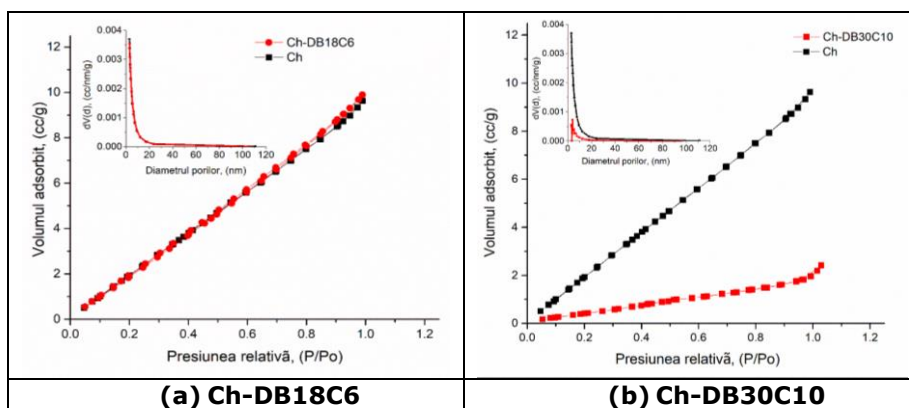
Prezența buclei de histerezis este principalul factor care poate indica apariția condensării capilare. Comparând bucla de histerezis obținută pentru XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 cu tipurile de bucle de histerezis din baza de date IUPAC, se constată că bucla de histerezis este de tipul H2(b) [198].

Aceasta este reprezentativă pentru blocarea porilor, dar cu o distribuție uniformă a mărimii golurilor mult mai mare. Se presupune faptul că există forțe de atracție între moleculele adsorbite, ele putând să formeze un strat multimolecular la suprafața solidului. Forțele care le rețin sunt de natură fizică, iar mărimea lor este invers proporțională cu distanța dintre molecule și suprafața solidului [199].

În vederea desorbției s-a utilizat metoda BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [200]. La desorbție, distribuția mărimii porilor se prezintă sub formă unimodală în regiunea mezoporoasă, cu o valoare de  $\sim 6,5$  nm.

#### 4.5.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului

Izotermele de adsorbție-desorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 sunt prezentate în **Figurile 4.11.a și 4.11.b**.



**Figura 4.11.** Determinarea suprafeței specifice a chitosanului (Ch), respectiv a materialelor Ch-DB18C6 (a) [182] și Ch-DB30C10 (b) [183]

Prin metoda BET (Brunauer–Emmett–Teller), s-a determinat suprafața specifică a materialelor în intervalul 0,05–0,30 P/Po, obținându-se valorile prezentate în **Tabelul 4.5**.

**Tabelul 4.5.** Parametrii calculați, specifici izotemelor de adsorbție pentru Ch, Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

Material	Suprafața specifică, m <sup>2</sup> /g	Volumul total al porilor, cm <sup>3</sup> /g
Ch	15,3	0,017
Ch-DB18C6	14,4	0,015
Ch-DB30C10	1,97	0,0036

Se poate constata faptul că suprafața specifică a suportului Ch scade odată cu funcționalizarea sa cu eterii coroană.

#### 84 Caracterizarea materialelor - 4

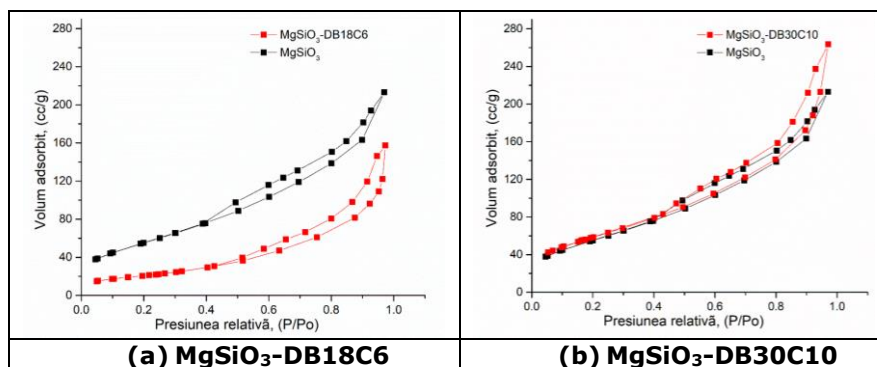
În cazul eterului coroană DB18C6 suprafața scade, dar de la 15,3 m<sup>2</sup>/g până la 14,4 m<sup>2</sup>/g, ceea ce ne permite să afirmăm că se poate ca acest eter coroană să se fi fixat pe suprafața chitosanului. De asemenea se poate observa că se produce o scădere a volumului porilor după funcționalizare.

În cazul eterului coroană DB30C10, suprafața specifică scade mult după funcționalizare, de la 15,3 m<sup>2</sup>/g la 1,97 m<sup>2</sup>/g, ceea ce se poate explica prin faptul că majoritatea porilor s-au ocupat cu această coroană. De asemenea, și volumul porilor se reduce semnificativ după funcționalizare.

Conform bazei de date IUPAC [197], izotermele din **Figurile 4.11 a. și b.**, se prezintă sub forma izotermei de tip II, care este specifică adsorbantilor microporoși sau nonporoși. Distribuția mărimii porilor, confirmă acest tip de izotermă. Datorită creșterii porozității, scade volumul porilor.

#### 4.5.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicatlui de magneziu

Izotermele de adsorbție-desorbție a materialelor MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 sunt prezentate în **Figurile 4.12.a. și 4.12.b.**



**Figura 4.12.** Determinarea suprafeței specifice a MgSiO<sub>3</sub>, respectiv a materialelor MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 (a) și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 (b) [184]

Prin metoda BET (Brunauer–Emmett–Teller) s-a determinat suprafața specifică a materialelor în intervalul 0,05–0,30 P/Po, obținându-se valorile prezentate în **Tabelul 4.6.**

**Tabelul 4.6.** Parametrii calculați, specifici izotemelor de adsorbție pentru MgSiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10

Material	Suprafața specifică, m <sup>2</sup> /g	Volumul total al porilor, cm <sup>3</sup> /g
MgSiO <sub>3</sub>	205	0,33
MgSiO <sub>3</sub> -DB18C6	75	0,04
MgSiO <sub>3</sub> -DB30C10	215	0,48

Se poate constata că suprafața specifică a suportului  $MgSiO_3$  scade odată cu funcționalizarea cu eterii coroană.

În cazul eterului coroană DB18C6 suprafața materialului scade, de la 205  $m^2/g$  până la 75  $m^2/g$ , ceea ce ne permite să afirmăm că eter coroana a pătruns în porii suportului. De asemenea și volumul porilor este mai mic după funcționalizare, ceea ce confirmă funcționalizarea.

În cazul eterului coroană DB30C10, suprafața specifică materialului crește după funcționalizare, de la 205  $m^2/g$  la 215  $m^2/g$ , ceea ce se poate explica prin faptul că această coroană rămâne pe suprafața suportului. De asemenea, și volumul porilor crește după funcționalizare [184].

Comparând datele obținute cu baza de date IUPAC [197], se poate observa că materialele corespund adsorbantilor mezoporoși care generează o izotermă de adsorbție de tip IV (a). Curbele de histerezis obținute pentru aceste materiale, sunt de obicei întâlnite atunci când lățimea porilor depășește o anumită lățime critică.

Analizând parametri texturali cu metoda NLDFT (non-local density functional theory), se poate observa că distribuția mărimii porilor în cazul  $MgSiO_3$  pur, se clasifică în clasa mezoporelor.

#### 4.6. Determinarea punctului de sarcină nulă, $pH_{pzc}$

Cunoașterea proprietăților acido-bazice a materialelor cu proprietăți adsorbante joacă un rol important în vederea utilizării acestora. Punctul de sarcină electrică nulă poate fi exprimat în termeni de pH și reprezintă apariția unui potențial la nivelul interfeței sistemului, datorită existenței perechilor de ioni  $H^+/HO^-$ .

Sarcina punctului zero ( $pH_{pzc}$ ) s-a determinat pentru a obține informații despre natura încărcării electrice a suprafeței materialelor.

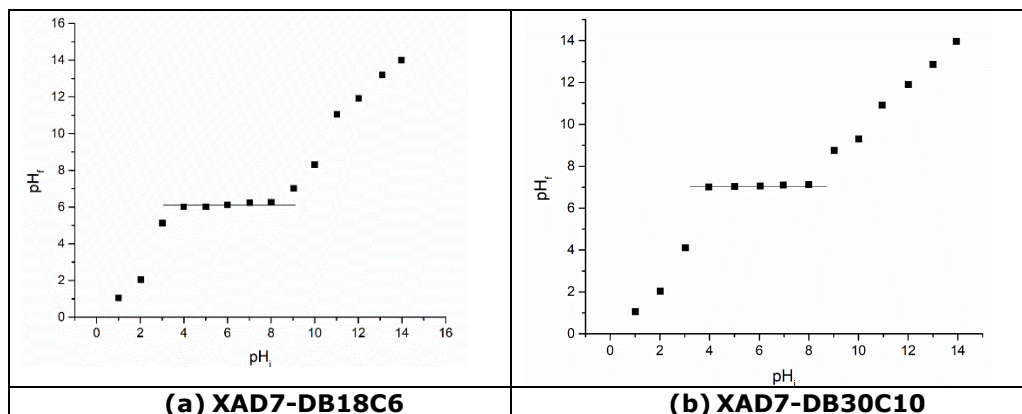
Dacă  $pH > pH_{pzc}$ , suprafața materialului va fi încărcată negativ, iar dacă  $pH < pH_{pzc}$  suprafața este încărcată pozitiv [20, 202].

##### 4.6.1. Materialele obținute prin funcționalizarea rășinii de tip Amberlite XAD7

Datele experimentale privind determinarea valorii punctului de sarcină nulă,  $pH_{pzc}$ -ului, pentru materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10, sunt prezentate în **Tabelul 4.7.** și **Figurile 4.13.a.** și **4.13.b.**

**Tabelul 4.7.** Datele experimentale privind valoarea  $pH_{pzc}$ -ului pentru materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

XAD7-DB18C6			XAD7-DB30C10		
Masa, (g)	$pH_i$	$pH_f$	Masa, (g)	$pH_i$	$pH_f$
0,1003	1,01	1,05	0,1000	1,02	1,05
0,1002	2,03	2,04	0,0999	2,01	2,03
0,1002	3,02	5,13	0,0998	3,03	4,10
0,1003	3,99	6,00	0,1001	3,98	7,01
0,1001	5,01	6,02	0,1002	5,01	7,03
0,0998	6,00	6,12	0,1002	6,04	7,05
0,0999	7,02	6,23	0,1004	6,97	7,10
0,1001	8,00	6,25	0,1001	7,99	7,13
0,1000	9,03	7,01	0,0997	9,02	8,75
0,1004	9,99	8,32	0,0999	10,0	9,30
0,1002	11,0	11,0	0,1002	10,9	10,9
0,1001	12,0	11,9	0,1001	12,0	11,9
0,0998	13,1	13,2	0,0997	13,0	12,8
0,1000	13,9	14,0	0,1001	13,9	13,9

**Figura 4.13.**  $pH_{pzc}$ -ul materialelor XAD7-DB18C6 (a) și XAD7-DB30C10 (b)

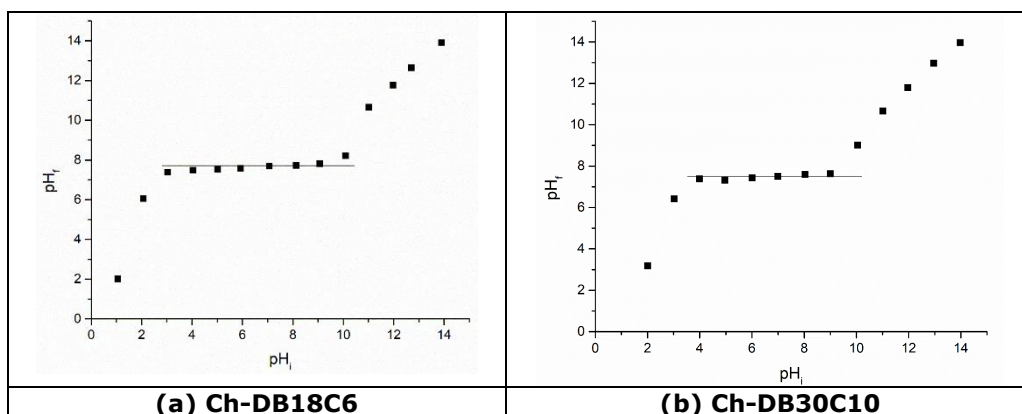
Din **Figurile 4.13.a** și **4.13.b.** se poate observa faptul că  $pzc$ -ul materialelor este  $\sim 7$ , când sarcina electrică a suprafeței materialului este nulă. Astfel la valori ale  $pH > 7$  suprafața materialului este încărcată negativ, prezentând afinitate pentru cationi, iar la valori ale  $pH < 7$  suprafața materialului este încărcată pozitiv, prezentând afinitate pentru anioni.

#### 4.6.2. Materialele obținute prin funcționalizarea chitosanului

Datele experimentale privind determinarea valorii punctului de sarcină nulă,  $pH_{pzc}$ -ului, pentru materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10, sunt prezentate în **Tabelul 4.8.** și **Figurile 4.14.a** și **4.14.b.**

**Tabelul 4.8.** Datele experimentale privind valoarea  $pH_{pzc}$ -ului pentru materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

Ch-DB18C6			Ch-DB30C10		
Masa, (g)	$pH_i$	$pH_f$	Masa, (g)	$pH_i$	$pH_f$
0,1000	1,05	2,02	0,1005	1,05	2,60
0,1002	2,07	6,05	0,1005	2,01	3,18
0,1002	3,03	7,38	0,1000	3,02	6,42
0,1001	4,04	7,48	0,1001	3,99	7,39
0,1001	5,02	7,52	0,1002	4,97	7,32
0,0997	5,92	7,57	0,1001	6,01	7,43
0,0999	7,06	7,69	0,1005	6,99	7,5
0,1001	8,13	7,73	0,1001	8,03	7,59
0,1004	9,07	7,81	0,0997	9,00	7,63
0,1004	10,1	8,22	0,0999	10,1	9,00
0,1001	11,0	10,7	0,1002	11,0	10,6
0,1001	11,0	11,8	0,1001	11,9	11,8
0,1004	12,7	12,7	0,0997	12,9	12,9
0,1000	13,9	13,9	0,1001	13,9	13,9

**Figura 4.14.**  $pH_{pzc}$ -ul materialelor Ch-DB18C6 (a) [182] și Ch-DB30C10 (b) [183]

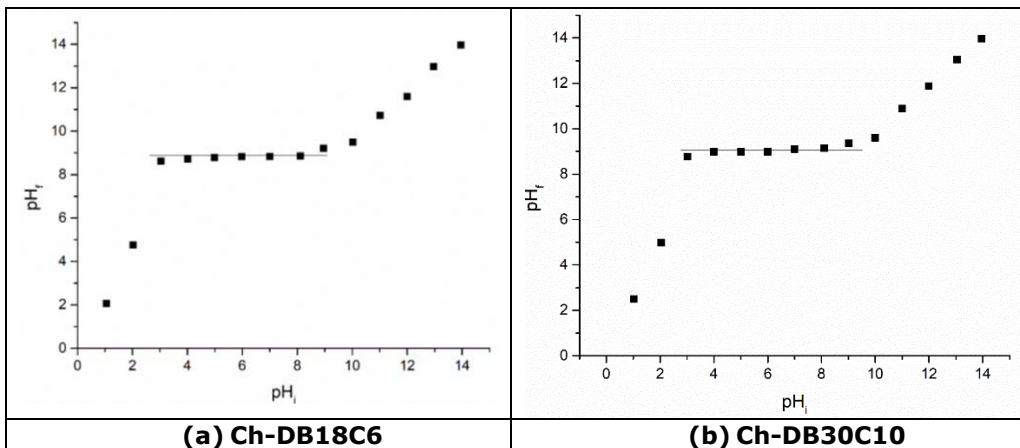
Din **Figurile 4.14.a** și **4.14.b.** se poate observa faptul că  $pzc$ -ul materialelor este  $\sim 7,5$ , când sarcina electrică a suprafeței materialului este nulă. Astfel, la valori ale  $pH > 7,5$  suprafața materialului este încărcată negativ, prezentând afinitate pentru cationi, iar la valori ale  $pH < 7,5$  suprafața materialului este încărcată pozitiv, prezentând afinitate pentru anioni.

#### 4.6.3. Materialele obținute prin funcționalizarea silicatlui de magneziu

Datele experimentale privind determinarea valorii punctului de sarcină nulă,  $pH_{pzc}$ -ului, pentru materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, sunt prezentate în **Tabelul 4.9.** și **Figurile 4.15.a** și **4.15.b.**

**Tabelul 4.9.** Datele experimentale privind valoarea  $pH_{pZc}$ -ului pentru materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10

<b><math>MgSiO_3</math>-DB18C6</b>			<b><math>MgSiO_3</math>-DB30C10</b>		
<b>Masa, (g)</b>	<b><math>pH_i</math></b>	<b><math>pH_f</math></b>	<b>Masa, (g)</b>	<b><math>pH_i</math></b>	<b><math>pH_f</math></b>
0,1001	1,05	2,07	0,0998	1,02	2,50
0,1000	2,02	4,75	0,1001	2,04	4,98
0,1000	3,04	8,62	0,1003	3,02	8,78
0,1001	4,02	8,72	0,1001	3,99	8,99
0,1001	4,99	8,79	0,1002	5,01	8,99
0,1003	5,98	8,82	0,1001	6,00	8,99
0,0999	7,00	8,84	0,1002	7,00	9,10
0,1004	8,11	8,86	0,0997	8,11	9,15
0,1004	8,95	9,20	0,0997	9,02	9,35
0,1004	10,0	9,50	0,0998	10,0	9,60
0,0998	11,0	10,7	0,1002	11,0	10,9
0,1001	12,0	11,6	0,1002	12,0	11,9
0,1004	13,0	13,0	0,1001	13,0	13,0
0,1000	13,9	13,9	0,1000	13,9	13,9

**Figura 4.15.**  $pH_{pZc}$ -ul materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 (a) și  $MgSiO_3$ -DB30C10 (b) [184]

Din **Figurile 4.15.a.** și **4.15.b.** se poate observa faptul că  $pZc$ -ul materialelor este  $\sim 9$ , când sarcina electrică a suprafeței materialului este nulă. Astfel la valori ale  $pH > 9$  suprafața materialului este încărcată negativ, prezentând afinitate pentru cationi, iar la valori ale  $pH < 9$  suprafața materialului este încărcată pozitiv, prezentând afinitate pentru anioni.



## 4.7. Concluzii

În acest capitol a fost prezentat modul de obținere, respectiv caracterizarea materialelor cu proprietăți adsorbante, care fac obiectul acestei teze de doctorat și care pot fi utilizate în mod eficient pentru recuperarea platinei, Pt(IV), paladiului, Pd(II) și ruteniului, Ru(III) din soluții uzate, diluate.

Au fost obținute 75 materiale noi pornind de la trei suporturi și anume: (i) un suport anorganic ( $\text{MgSiO}_3$ ); (ii) un polimer comercial (rășina tipul Amberlite XAD7); (iii) un biopolimer (chitosan).

Scopul acestei teze de doctorat a fost acela de a îmbunătăți performanțele adsorbitive ale suporturilor utilizate prin funcționalizarea acestora cu eteri coroană, cunoscuți pentru capacitatea lor de a complexa cationii.

S-au studiat 5 extractanți și anume eter dibenzo-18-coroană-6 (DB18C6), eter dibenzo-30-coroană-6 (DB30C10) și dibenzo-24-coroană-8 (DB24C8), 1-aza-15-coroană-5 (1-Aza15C5) și 1-aza-18-coroană-6 (1-Aza18C6).

S-au variat rapoartele suport: extractant astfel: 10:0,5; 10:1; 10:1,5; 10:2 și 10:2,5 g:g.

Pentru fiecare material sintetizat s-a stabilit eficiența pe care o are pentru recuperarea celor 3 ioni metalici, Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) și s-a constatat faptul că materialele obținute prin funcționalizarea suporturilor cu DB24C8, 1-Aza15C5 și 1-Aza18C6 se comportă asemănător cu materialele obținute prin funcționalizarea cu DB18C6 și DB30C10, fapt pentru care studiile ulterioare s-au realizat doar pentru 6 materiale dintre cele obținute și anume: XAD7-DB18C6; XAD7-DB30C10; Ch-DB18C6; Ch-DB30C10;  $\text{MgSiO}_3$ -DB18C6 și  $\text{MgSiO}_3$ -DB30C10. Acești eteri coroană au fost aleși din considerentul că DB18C6 este eterul coroană cu cel mai mic număr de atomi de oxigen, iar DB30C10 este eterul coroană cu cel mai mare număr.

Caracterizarea fizico-chimică a materialelor sintetizate a fost efectuată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie cu dispersie după energie de raze X (EDX), spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR). Pe lângă cele trei tehnici s-a determinat suprafața specifică prin metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET), cât și potențialului de sarcină nulă ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).

Urmărindu-se proprietățile morfologice și texturale ale materialelor obținute prin funcționalizare, putem concluziona că îmbunătățirea capacității de adsorbție a materialelor studiate poate fi atribuită extractanților (DB18C6 și DB30C10) prezenți pe suprafața suportului.

Prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie, (EDX) s-a pus în evidență semi-cantitativ, prezența atomilor corespunzători grupărilor pendante ale extractanților. Imaginile SEM, confirmă prezența acestor extractanți pe suprafața suportului inert, iar prin spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR, s-a pus în evidență vibrațiile specifice legăturilor prezente în grupările pendante ale extractanților.

Prin determinarea suprafeței specifice a materialelor, s-a constatat faptul că în cazul materialului  $\text{MgSiO}_3$ -DB18C6 dimensiunea porilor, suprafața specifică, cât și volumul porilor scade, fapt ce sugerează că această coroană poate bloca porii suportului. În cazul  $\text{MgSiO}_3$ -DB30C10, dimensiunea porilor crește, ceea ce înseamnă că această coroană fiind mai mare nu poate pătrunde în pori și se fixează la suprafața suportului. Pentru rășina polimerică de tip Amberlite XAD7 și chitosan, comportarea este diferită, întrucât cele două materiale nefuncționalizate au o

suprafață specifică semnificativă, dar după funcționalizare aceasta scade semnificativ, ceea ce poate fi pusă pe seama faptului că în timpul procesului de funcționalizare grupările pendante ale extractanților au intrat în porii suportului blocându-i.

Cunoașterea proprietăților acido-bazice are un rol important în utilizarea materialelor în procesele de adsorbție ale ionilor metalici. Astfel, sistemul  $H^+/OH^-$  determină apariția la interfața solid-lichid a unui potențial, acesta se poate exprima ca punct de sarcină electrică nulă,  $pZc$ , exprimat în termeni de pH,  $pH_{pZc}$ .

Pentru orice valoare a pH-ului inițial localizată în intervalul 3-8, toate materialele obținute ating starea de echilibru, iar valoarea pH-ului final reprezintă valoarea pH-ului corespunzător potențialului de sarcină nulă,  $pH_{pZc}$ . Au fost obținute valori de  $pH_{pZc} \sim 7$  pentru XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10,  $pH_{pZc} \sim 7.5$  pentru Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 și  $pH_{pZc} \sim 9$  pentru  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10. Pentru aceste valori ale pH-ului, pe suprafața materialului funcționalizat se pot adsorbi, atât specii cationice, cât și specii anionice. Pentru valori ale pH-ului situate sub valoarea  $pH_{pZc}$ -ului suprafața materialului va fi încărcată pozitiv datorită protonilor  $H^+$  adsorbiți, favorizând adsorbția speciilor anionice. Pentru valori ale pH-ului situate peste valoarea  $pH_{pZc}$ -ului suprafața materialului va fi încărcată negativ datorită ionilor hidroxil  $OH^-$  adsorbiți, favorizând adsorbția speciilor cationice.

## 5. APLICAȚII ALE MATERIALELOR SINTETIZATE

### 5.1. Recuperarea ionilor metalici din grupul platinei prin adsorbție în regim static. Mod de lucru

#### a) Influența raportului solid:lichid

Pentru a avea o eficiență cât mai mare a procesului de adsorbție s-au efectuat studii privind influența raportului solid:lichid. S-au luat în studiu cantități diferite de material sintetizat (0,05; 0,075; 0,1; 0,2 și 0,3 g), menținându-se constant volumul de soluție (25 mL), cu o concentrație de 10 mg/L  $Me^{n+}$  ( $Me^{n+} = Pd(II), Pt(IV)$  și  $Ru(III)$ ). Probele au fost ținute în contact timp de 1h, fiind agitate într-o baie cu termostatare, cu 200 rpm, la 298 K. După filtrare s-a determinat concentrația reziduală de  $Me^{n+}$  prin spectrofotometrie de adsorbție atomică, ICP-MS sau ICP-OES.

#### b) Influența pH-ului

Este cunoscut faptul că pH-ul este parametrul de control asociat procesului de adsorbție și poate fi influențat de forma ionică a metalelor, dar și de natura grupărilor funcționale existente pe suprafața materialului adsorbant. Datorită acestui deziderat, a fost stabilit pH-ul optim pentru fiecare dintre ionii metalici studiați (Pt, Pd și Ru), pentru fiecare dintre materialele obținute prin funcționalizarea celor trei suporturi cu cei doi extractanți. Studiile au fost efectuate în intervalul de pH cuprins între 1 și 10. Valorile pH-ului au fost reglate cu ajutorul soluțiilor de NaOH 0,05-2N și de  $HNO_3$  0,05-2N. Soluțiile cu ioni metalici,  $Me^{n+}$  ( $Pd(NO_3)_2$ ,  $PtCl_4$  sau  $RuCl_3$ ) de

concentrații 10-25 mg/L s-au obținut prin diluție cu apă distilată a unei soluții stoc de concentrație 1 g/L. Pentru fiecare probă s-a cântărit cu precizie, o cantitate de 0,1 g material, peste care s-au adăugat 25 mL soluție cu pH-ul stabilit. Probele obținute s-au agitat într-o baie de apă cu termostatare, la o temperatură de 298 K și agitare timp de 1h. Probele au fost filtrate, apoi s-a determinat concentrația reziduală a ionilor metalici.

### c) Influența timpului de contact și a temperaturii

În vederea stabilirii influenței timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor, s-au cântărit cu precizie, 0,1 g material, peste care s-au adăugat 25 mL soluție de ioni  $Me^{n+}$  de concentrație 10 mg/L. Probele au fost ținute în contact cu soluția timpuri diferite (30, 60, 90, 120, 180 și 270 min), într-o baie cu termostatare și agitare (200 rot/min), la diferite temperaturi (298K, 308K și 318K). Probele au fost filtrate, iar în soluția rezultată s-a determinat concentrația reziduală de  $Me^{n+}$ .

### d) Influența concentrației inițiale

Pentru a stabili efectul concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor funcționalizate, s-au preparat soluțiile de  $Me^{n+}$  de concentrații diferite, iar acestea au fost puse în contact cu 0,1 g material. Probele au fost ținute în contact 3h, la o temperatură de 298K și pH = 3. Volumul de soluție conținut de ioni  $Me^{n+}$  a fost de 25 mL. În probele filtrate s-a determinat concentrația reziduală a ionilor metalici din soluție.

### e) Studii cinetice

Pentru a analiza cinetica procesului de adsorbție a metalelor din grupul platinic, dar și pentru a înțelege mecanismul cinetic care guvernează procesele de adsorbție ale metalelor platinice pe diferitele tipuri de materiale adsorbante sintetizate, datele experimentale obținute au fost modelate utilizând 3 modele cinetice diferite și anume: modelul cinetic de pseudo-ordin unu (Modelul Lagergren), modelul cinetic de pseudo-ordin doi (Modelul Ho-McKay) și difuzia intraparticulă (Modelul Weber și Morris), la trei temperaturi de lucru (298, 308 și 318K).

Din ecuațiile dreptelor  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  și  $t/q_t = f(t)$ , s-a calculat constantele de viteză  $k_1$  și  $k_2$  a modelelor cinetice de pseudo-ordin unu și pseudo-ordin doi și capacitățile de adsorbție  $q_{e,calc}$ .

Pe baza parametrilor cinetici calculați pentru fiecare model, s-a putut stabili modelul care descrie cel mai bine procesul de adsorbție al metalelor pe materialele funcționalizate, pe baza valorilor coeficientului de corelație,  $R^2$ .

Pentru a distinge dacă difuzia prin film sau difuzia intraparticulă reprezintă etapa determinantă de viteză, datele experimentale cinetice au fost prelucrate conform modelului lui Weber și Morris. Se poate stabili mecanismul de adsorbție a  $Me^{n+}$  aflând dacă procesul decurge în mai multe etape. Acest lucru s-a stabilit reprezentând grafic  $q_t = f(t^{1/2})$  la cele trei temperaturi de lucru. S-au calculat parametrii  $K_{diff}$  și  $C$  și s-a constatat dacă dreptele obținute trec sau nu prin origine.

S-a calculat energia de activare  $E_a$ , utilizând ecuația Arrhenius și constanta de viteză din modelul cinetic de pseudo-ordin doi,  $k_2$ , constantă care este specifică procesului de adsorbție a metalelor pe materialele luate în studiu.

#### **f) Studii termodinamice**

În vederea stabilirii informațiilor referitoare la modificările energetice asociate procesului de adsorbție s-au efectuat studii termodinamice în intervalul de temperatură 298-318K. Din datele obținute din studiile termodinamice întreprinse, s-a putut concluziona dacă procesele de adsorbție studiate sunt sau nu spontane, dacă sunt endoterme sau exoterme. Astfel, s-au determinat variațiile entalpiei libere,  $\Delta H^0$ , a energiei libere Gibbs,  $\Delta G^0$  și a entropiei libere,  $\Delta S^0$ .

Din reprezentarea liniară a dependenței  $\ln K_d = f(1/T)$  au fost determinate variația entropiei libere, respectiv variația entalpiei libere. Ulterior cu ajutorul ecuației van't Hoff a fost evaluată variația energiei libere Gibbs.

#### **g) Studii de echilibru. Izoterme de adsorbție**

Pentru a identifica mecanismul prin care se realizează adsorbția, este necesar să se descrie modul în care soluția interacționează cu materialul adsorbant. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea izotermelor de echilibru care prezintă relația dintre cantitatea de substanță adsorbită pe gram de adsorbant, la echilibru ( $q_e$ ) și concentrația ionilor metalici rămasă în faza apoasă ( $C_e$ ). Descrierea procesului de adsorbție a  $Me^{n+}$  pe materiale sintetizate, s-a realizat prin modelarea matematică a datelor experimentale, utilizând trei izoterme de adsorbție și anume izoterma Langmuir, izoterma Freundlich și izoterma Sips.

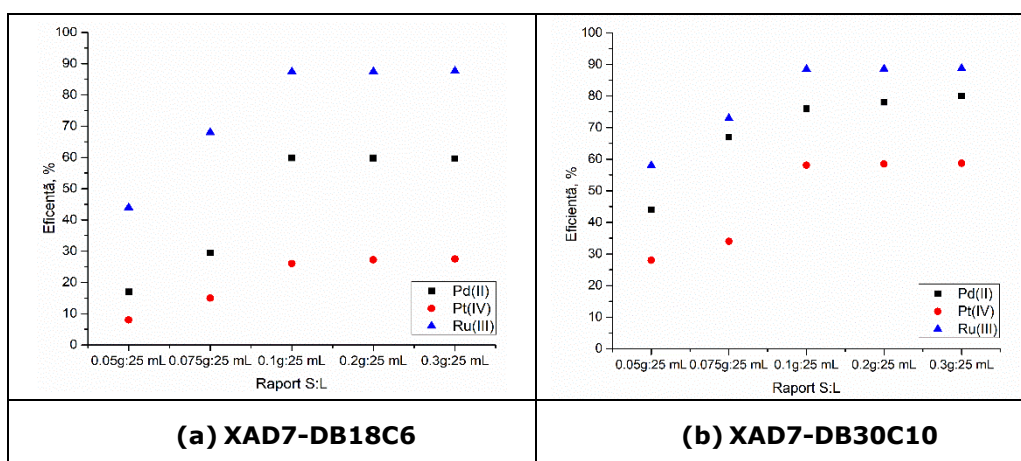
### **5.1.1. Recuperarea $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10**

#### **a) Influența raportului solid:lichid**

Pentru a avea o eficiență cât mai mare a procesului de adsorbție s-au efectuat studii privind influența raportului S:L. Datele experimentale obținute sunt prezentate în **Tabelul 5.1.** și **Figura 5.1.**

**Tabelul 5.1.** Influența raportului S:L asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pentru materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

Materialul	$Me^{n+}$	Eficiența, %				
		Raportul S:L (g:mL)				
		0,05:25	0,075:25	0,1:25	0,2:25	0,3:25
XAD7-DB18C6	Pd(II)	17,0	29,5	59,8	59,9	60,2
	Pt(IV)	8,00	15,0	26,0	27,2	27,5
	Ru(III)	44,0	68,0	87,4	97,5	87,7
XAD7-DB30C10	Pd(II)	44,0	67,0	76,0	78,0	80,0
	Pt(IV)	28,0	34,0	58,1	58,5	58,7
	Ru(III)	58,0	73,0	88,5	88,6	88,8

**Figura 5.1.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pentru materialele XAD7-DB18C6 (a) și XAD7-DB30C10 (b)

Pe baza datelor experimentale prezentate se poate observa că indiferent de natura materialului odată cu creșterea raportului S:L, crește eficiența procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$ . Se constată că începând cu raportul S:L=0,1:25 (g/mL), eficiența procesului de adsorbție rămâne aproximativ constantă. De asemenea, se constată că materialul XAD7-DB18C6 prezintă o eficiență mai redusă decât materialul XAD7-DB30C10, indiferent de ionul metalic studiat. Ru(III) este adsorbit cu eficiența cea mai mare.

Astfel, în cazul adsorbției Pd(II), eficiența maximă obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL este ~60%, în cazul utilizării XAD7-DB18C6 față de 76% în cazul utilizării XAD7-DB30C10. În cazul adsorbției Pt(IV), eficiența maximă obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL este 26%, în cazul utilizării XAD7-DB18C6 față de 58% în cazul utilizării XAD7-DB30C10. În cazul adsorbției Ru(III), eficiența maximă obținută pentru raportul S:L=0,1:25 g/mL este 87,4%, în cazul utilizării XAD7-DB18C6 față de 88,5% în cazul utilizării XAD7-DB30C10.

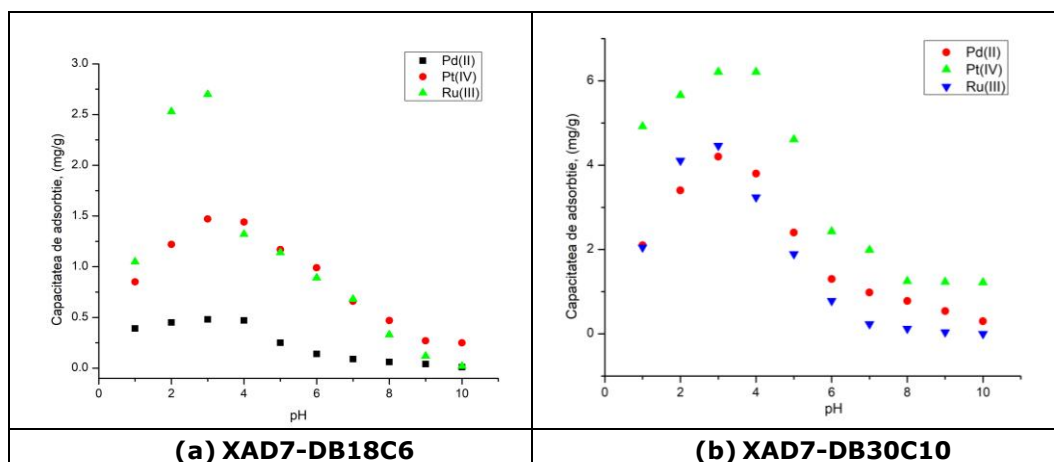
În continuare studiile au fost efectuate pentru **raportul S:L=0,1:25 g/mL.**

**b) Influența pH-ului asupra procesului de adsorbție**

În studiile de adsorbție este foarte important să se cunoască specia preponderentă la o anumită valoare a pH-ului. În acest scop, s-a determinat pH-ul optim de adsorbție a ionului metalic din soluția apoasă pentru materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10, pornind de la o concentrație inițială a soluției de 20 mg/L Pd(II), 25 mg/L Pt(IV) și 25 mg/L Ru(III). Pentru aceasta s-au cântărit cu precizie 0,1 g material peste care s-a adăugat 25 mL soluție. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în **Tabelul 5.2.** și în **Figura 5.2.**

**Tabelul 5.2.** Influența pH-ului soluției de  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

$Me^{n+}$	XAD7-DB18C6				XAD7-DB30C10			
	pH	masa [g]	$C_{rez}$ [mg/L]	q [mg/g]	pH	masa [g]	$C_{rez}$ [mg/L]	q [mg/g]
Pd(II)	1	0,0997	18,5	0,39	1	0,1001	11,6	2,10
	2	0,1002	18,2	0,45	2	0,1002	6,37	3,40
	3	0,0998	18,1	0,48	3	0,1001	3,18	4,20
	4	0,1001	18,1	0,47	4	0,0999	4,82	3,80
	5	0,1003	19,0	0,25	5	0,1000	10,4	2,40
	6	0,1000	19,5	0,14	6	0,1000	14,8	1,30
	7	0,1004	19,7	0,09	7	0,0996	16,1	0,98
	8	0,1007	19,7	0,06	8	0,0998	16,9	0,78
	9	0,1005	19,8	0,04	9	0,1000	17,8	0,54
	10	0,1003	19,9	0,01	10	0,1000	18,8	0,30
Pt(IV)	1	0,1000	20,1	0,85	1	0,1001	0,30	4,92
	2	0,1004	19,1	1,22	2	0,1087	0,40	5,66
	3	0,1005	19,2	1,47	3	0,1004	0,08	6,21
	4	0,1004	20,3	1,44	4	0,1005	0,02	6,21
	5	0,1030	20,9	1,17	5	0,1004	6,50	4,61
	6	0,1021	22,3	0,99	6	0,1030	15,0	2,43
	7	0,1003	23,1	0,66	7	0,1003	17,0	1,99
	8	0,1020	23,9	0,47	8	0,1021	20,0	1,25
	9	0,1000	20,1	0,27	9	0,1003	20,0	1,23
	10	0,1004	21,1	0,25	10	0,1020	20,0	1,22
Ru(III)	1	0,1003	20,8	1,05	1	0,0998	16,8	2,05
	2	0,1002	18,3	2,53	2	0,0998	8,59	4,11
	3	0,1004	14,8	2,70	3	0,1005	7,07	4,46
	4	0,1005	14,2	1,32	4	0,1006	11,9	3,24
	5	0,1002	17,1	1,14	5	0,0997	17,5	1,89
	6	0,1000	19,7	0,89	6	0,1002	21,9	0,78
	7	0,0998	20,4	0,68	7	0,1002	24,1	0,23
	8	0,0997	21,5	0,33	8	0,1001	24,5	0,12
	9	0,1001	22,3	0,12	9	0,1007	24,8	0,04
	10	0,1003	23,7	0,02	10	0,0998	25,0	0,01



**Figura 5.2.** Influența pH-ului soluției de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 (a) și XAD7-DB30C10 (b) [134,181]

Conform reprezentărilor grafice și a datelor experimentale obținute se poate observa că odată cu creșterea pH-ului în intervalul 1-10, capacitatea de adsorbție a materialelor crește, atingând valoarea maximă la  $pH=3$ , indiferent de natura ionului metallic. Prin urmare pH-ul optim pentru experimentele următoare privind adsorbția Pd (II), Pt(IV) și Ru(III) din soluție apoasă, pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 va fi  $pH=3$ .

Conform diagramei de distribuție a speciilor Pd(II) la  $pH=3$  specia adsorbită este  $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$  [203].

Speciile Pt(IV) specifice, funcție de pH sunt  $PtOH^+$ , sau  $Pt(OH)_2(aq)$  sau chiar  $Pt^{2+}$  [204].

Ruteniul hidrolizează puternic la  $pH < 4$ . Formele hidrolizate a ionilor de Ru(III) sunt  $[Ru(H_2O)]_6^{3+}$ ,  $[Ru(OH)(H_2O)]_5^{2+}$  sau  $[Ru(OH)_2(H_2O)]_4^+$  [205].

### c) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra procesului de adsorbție

Pentru a stabili rolul timpului de contact și a temperaturii asupra procesului de adsorbție a ionilor metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10, s-au efectuat studii la timpi și temperaturi diferite. În acest scop, s-a determinat pH-ul optim de adsorbție a ionului metallic din soluția apoasă pentru materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10, pornind de la o concentrație inițială a soluției de 20 mg/L Pd(II), 25 mg/L Pt(IV) și 25 mg/L Ru(III). Pentru aceasta s-au cântărit cu precizie 0,1 g material peste care s-a adăugat 25 mL soluție, care au fost puse în contact la timpi diferiți (30-240 minute) și temperaturi diferite (298-318K). În **Tabelul 5.3.** și **Figura 5.3.** sunt prezentate datele experimentale obținute.

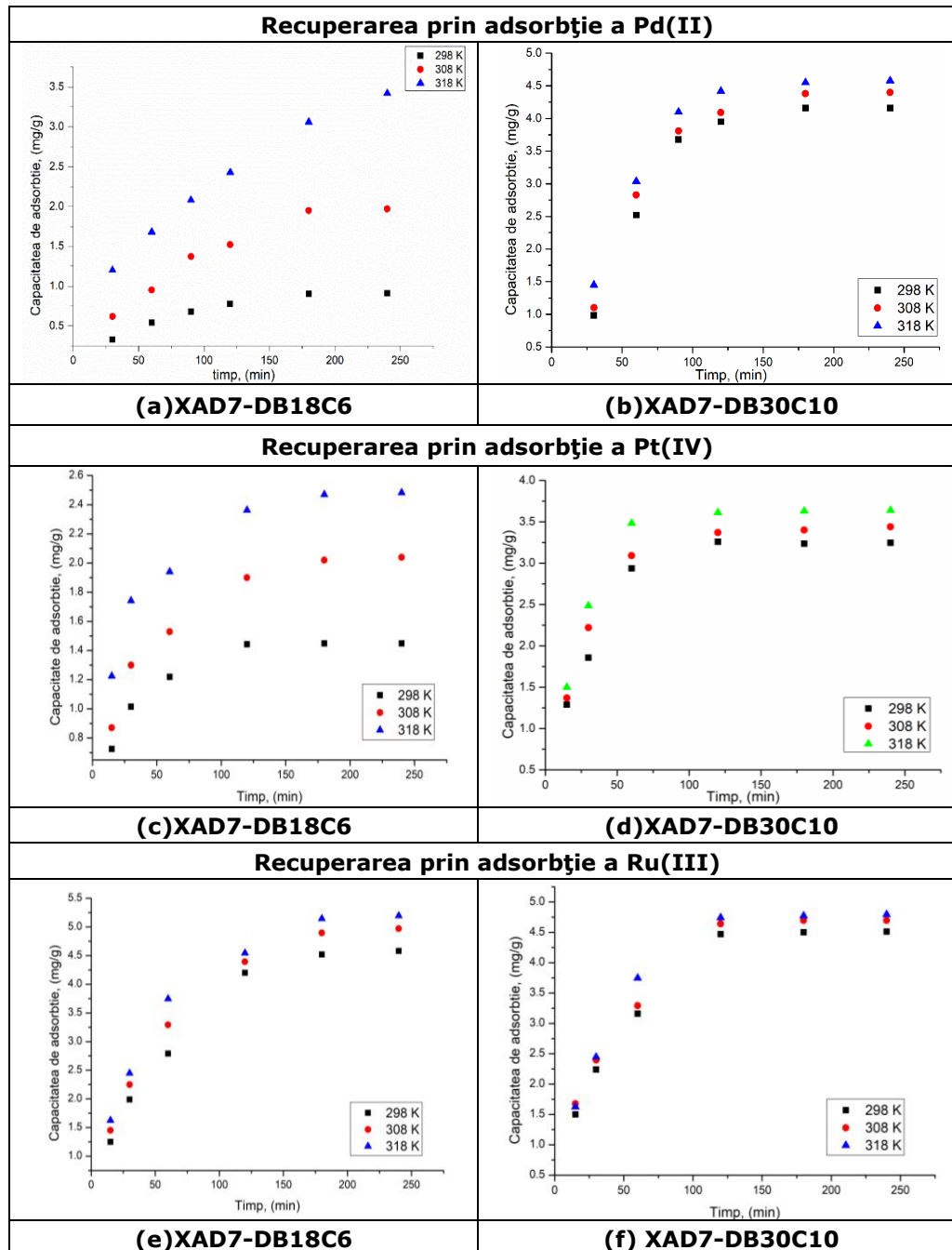
**Tablelul 5.3.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

Me <sup>n+</sup>	XAD7-DB18C6				XAD7-DB30C10			
	<b>Pd (II)</b>	<b>298 K</b>						
<b>Timp, [min]</b>		<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>
30		0,0998	18,7	0,33	30	0,0998	16,1	0,98
60		0,1010	17,0	0,75	60	0,1010	9,80	2,52
90		0,1000	16,9	0,76	90	0,1000	5,30	3,68
120		0,0997	16,9	0,78	120	0,1001	4,20	3,95
180		0,1002	16,7	0,83	180	0,1002	3,32	4,16
240		0,1008	16,3	0,91	240	0,1002	3,33	4,16
<b>308 K</b>								
<b>Timp, [min]</b>		<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>
30		0,1001	14,3	1,42	30	0,1001	15,6	1,10
60		0,1000	12,4	1,89	60	0,1000	8,70	2,83
90		0,1003	10,3	2,41	90	0,1003	4,70	3,81
120		0,1002	8,44	2,89	120	0,1002	3,60	4,09
180		0,1000	6,54	3,37	180	0,1000	2,50	4,38
240		0,1001	5,45	3,63	240	0,1001	2,40	4,40
<b>318 K</b>								
<b>Timp, [min]</b>		<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>
30		0,0995	11,2	2,20	30	0,0995	14,2	1,45
60		0,1004	8,26	2,92	60	0,1004	7,80	3,04
90	0,1000	7,88	3,03	90	0,1000	3,60	4,10	
120	0,1002	6,26	3,43	120	0,1002	2,30	4,42	
180	0,1000	5,77	3,56	180	0,1000	1,80	4,55	
240	0,1000	4,32	3,92	240	0,1000	1,70	4,58	
<b>Pt (IV)</b>	<b>298 K</b>							
	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>
	30	0,1000	22,1	0,73	15	0,1000	19,9	1,29
	60	0,1010	20,9	1,01	30	0,1010	17,5	1,86
	90	0,1005	20,1	1,22	60	0,1005	13,2	2,94
	120	0,1005	19,2	1,44	120	0,1005	11,9	3,26
	180	0,1001	19,2	1,45	180	0,1012	11,9	3,24
	240	0,1017	19,1	1,45	240	0,1017	11,8	3,24
	<b>308 K</b>							
	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>
	30	0,1002	21,5	0,87	15	0,1002	19,5	1,37
	60	0,1003	19,8	1,30	30	0,1003	16,1	2,22
	90	0,1011	18,8	1,53	60	0,1011	12,5	3,09
	120	0,1001	17,4	1,90	120	0,1001	11,5	3,37
180	0,1001	16,9	2,02	180	0,1001	11,4	3,40	
240	0,1004	16,8	2,04	240	0,1004	11,2	3,44	



Tabel 5.3. Continuare

Me <sup>n+</sup>	XAD7-DB18C6				XAD7-DB30C10			
Pt (IV)	318 K							
	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
	30	0,1000	20,1	1,23	15	0,1000	19,0	1,50
	60	0,1010	17,9	1,74	30	0,1010	14,9	2,49
	90	0,1005	17,2	1,94	60	0,1005	11,0	3,48
	120	0,1000	15,6	2,36	120	0,1000	10,6	3,61
	180	0,1012	15,0	2,47	180	0,1012	10,3	3,63
240	0,1017	14,9	2,48	240	0,1017	10,2	3,63	
Ru (III)	298 K							
	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
	30	0,1002	20,0	1,25	15	0,1002	19,0	1,50
	60	0,1003	17,0	1,99	30	0,1003	16,0	2,24
	90	0,1004	13,8	2,79	60	0,1004	12,3	3,16
	120	0,1006	8,10	4,20	120	0,1002	7,10	4,47
	180	0,1006	6,80	4,52	180	0,1006	6,90	4,70
	240	0,1004	6,60	4,58	240	0,1004	6,90	4,71
	308 K							
	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
	30	0,1000	19,2	1,45	15	0,1000	18,3	1,68
	60	0,1001	16,0	2,25	30	0,1001	15,4	2,40
	90	0,1002	11,8	3,29	60	0,1002	11,8	3,29
	120	0,1007	7,30	4,39	120	0,1002	6,40	4,64
	180	0,1006	5,30	4,90	180	0,1006	6,10	4,80
	240	0,1001	5,10	4,97	240	0,1001	6,20	4,80
	318 K							
	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
	30	0,1000	18,50	1,63	15	0,1000	18,50	1,63
	60	0,1001	15,20	2,45	30	0,1001	15,20	2,45
90	0,1002	9,98	3,78	60	0,1002	9,98	3,75	
120	0,1007	6,70	4,54	120	0,1007	5,90	4,74	
180	0,1006	4,30	5,14	180	0,1006	5,80	4,87	
240	0,1001	4,20	5,19	240	0,1001	5,80	4,88	



**Figura 5.3.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB30C10 și XAD7-DB30C10 [134,181]

Analizând datele experimentale obținute se observă că, odată cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10, atingându-se valori maxime după 180 minute [134,181].

De asemenea, odată cu creșterea temperaturii, crește capacitatea de adsorbție a materialelor, ceea ce confirmă faptul că procesele de recuperare a  $Me^{n+}$  prin adsorbție sunt influențate de temperatură. Deoarece capacitatea de adsorbție nu crește semnificativ cu creșterea temperaturii neaducând astfel un plus de valoare din punct de vedere economic, putem concluziona că nu este necesară creșterea temperaturii.

Datele obținute la timpul de contact optim (180 minute) și temperatura de 298K sunt prezentate sintetic în **Tabelul 5.4**.

**Tabelul 5.4.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

Materialul	XAD7-DB18C6		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
$t$ , [min]	180		
$T$ , [K]	298		
$q$ , mg/g	0,83	1,45	4,50
Materialul	XAD7-DB30C10		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
$t$ , [min]	180		
$T$ , [K]	298		
$q$ , [mg/g]	4,00	3,24	4,70

S-a constatat că materialul XAD7-DB30C10 prezintă pentru toți cei 3 ioni metalici capacități de adsorbție mai mari decât materialul XAD7-DB18C6.

Pentru studiile ulterioare, **timpul de contact stabilit a fost de 180 minute și temperatura de 298K.**

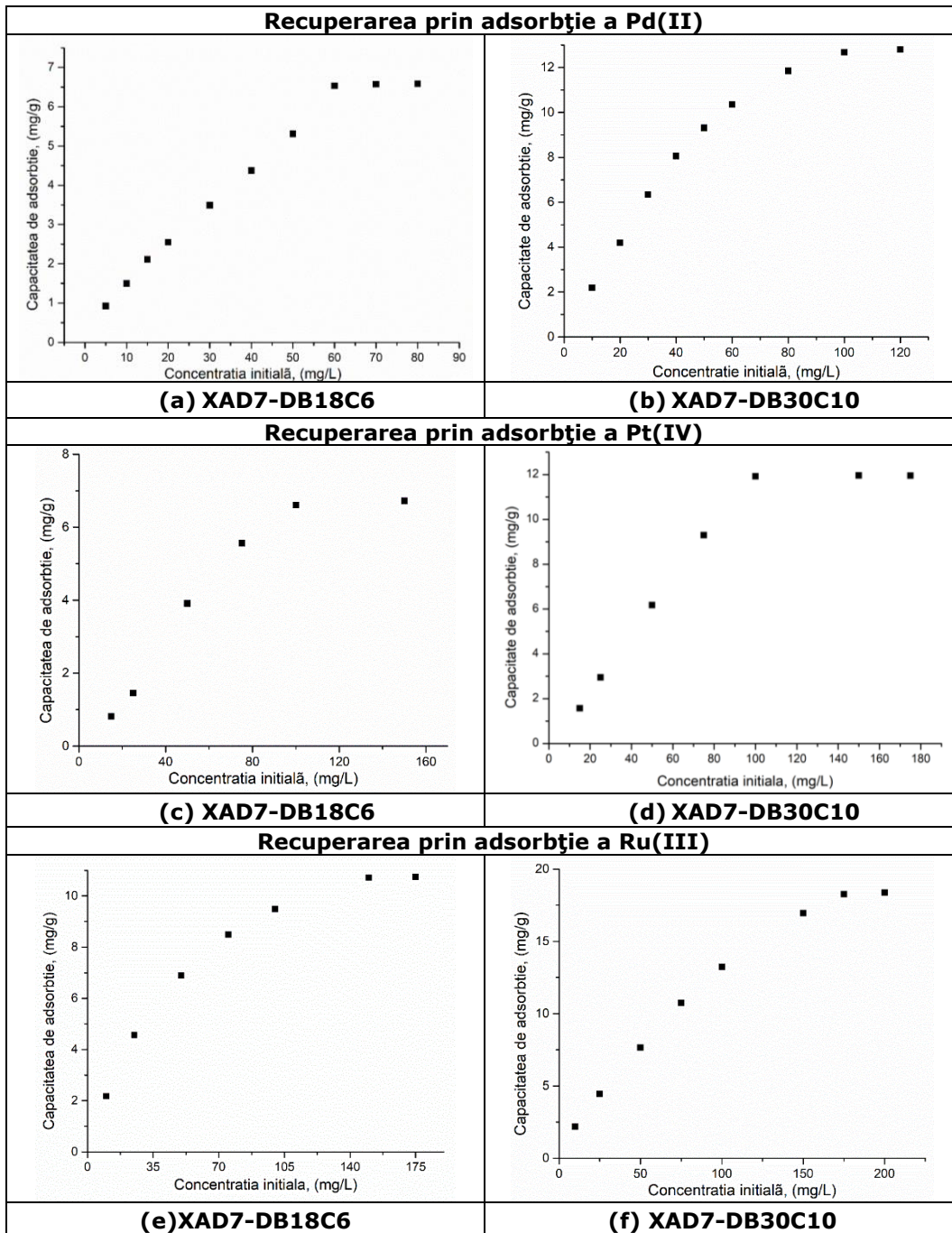
#### **d) Influența concentrației inițiale asupra procesului de adsorbție**

Distribuția speciilor de ioni metalici între materialul adsorbant și soluția care conține ionii metalici în momentul echilibrului, este foarte importantă, pentru a se determina capacitatea maximă de adsorbție a materialelor și pentru a se estima încărcarea maximă a suprafeței adsorbantului cu ionii metalici.

În acest sens s-a studiat efectul concentrației inițiale a ionilor de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) asupra procesului de adsorbție. Astfel, datele experimentale care descriu relația dintre concentrația ionilor din soluție la echilibru și capacitatea maximă de adsorbție a materialului sunt prezentate în **Tabelul 5.5**. și în **Figura 5.4**.

**Tabelul 5.5.** Influența concentrației inițiale de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

<b>Me<sup>n+</sup></b>	<b>XAD7-DB18C6</b>				<b>XAD7-DB30C10</b>			
	<b>C<sub>i</sub>, [mg/L]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>	<b>C<sub>i</sub>, [mg/L]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b>C<sub>rez</sub>, [mg/L]</b>	<b>q, [mg/g]</b>
<b>Pd (II)</b>	5	0,1001	0,92	1,02	10	0,1001	1,20	2,20
	10	0,1001	4,02	1,49	20	0,1001	3,20	4,20
	15	0,1002	6,54	2,11	30	0,1002	4,54	6,35
	20	0,1000	10,3	2,42	40	0,1000	7,80	8,05
	30	0,1003	18,7	2,83	50	0,1001	12,7	9,32
	40	0,1000	24,5	3,88	60	0,1000	18,6	10,4
	50	0,1003	28,9	5,26	80	0,1002	32,5	11,9
	60	0,1000	36,5	5,88	100	0,1000	49,3	12,7
	70	0,1000	46,1	5,98	120	0,1000	68,8	12,8
	80	0,1002	55,6	6,09	-	-	-	-
<b>Pt (IV)</b>	15	0,1004	11,7	0,82	15	0,1004	8,71	1,57
	25	0,1005	19,2	1,45	25	0,1005	13	2,95
	50	0,1010	34,2	3,91	50	0,1010	25,0	6,18
	75	0,1004	52,7	5,56	75	0,1004	37,7	9,30
	100	0,1011	73,3	6,60	100	0,1011	53,8	11,4
	150	0,1003	123	6,73	150	0,1003	101	12,3
	-	-	-	-	175	0,1008	125	12,3
<b>Ru (III)</b>	10	0,1004	1,26	2,18	10	0,1004	1,26	2,18
	25	0,1001	6,70	4,57	25	0,1001	7,20	4,45
	50	0,1004	22,3	6,90	50	0,1004	19,2	7,67
	75	0,1001	41,0	8,49	75	0,1001	32,0	10,7
	100	0,1001	62,0	9,49	100	0,1001	47,0	13,2
	150	0,1003	107	10,7	150	0,1003	82,0	16,9
	175	0,1001	132	10,7	175	0,1001	102	18,3
	-	-	-	-	200	0,1000	127	18,4



**Figura 5.4.** Influența concentrației inițiale a  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 [134,181]

Rezultatele experimentale demonstrează faptul că, odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  crește cantitatea de ioni metalici adsorbită pe suprafața materialului. Acest lucru se datorează spațiilor libere disponibile în masa materialului adsorbant. În momentul ocupării acestor spații, cantitatea de ioni metalici adsorbită rămâne constantă, putând afirma că eficiența procesului de adsorbție stagnează. Acest moment este atribuit capacității maxime de adsorbție a materialului.

Pentru materialele studiate, în **Tabelul 5.6.** sunt prezentate sintetizat datele experimentale obținute pentru capacitatea de adsorbție,  $q$ , și concentrația maximă a ionilor  $Me^{n+}$ .

**Tabelul 5.6.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

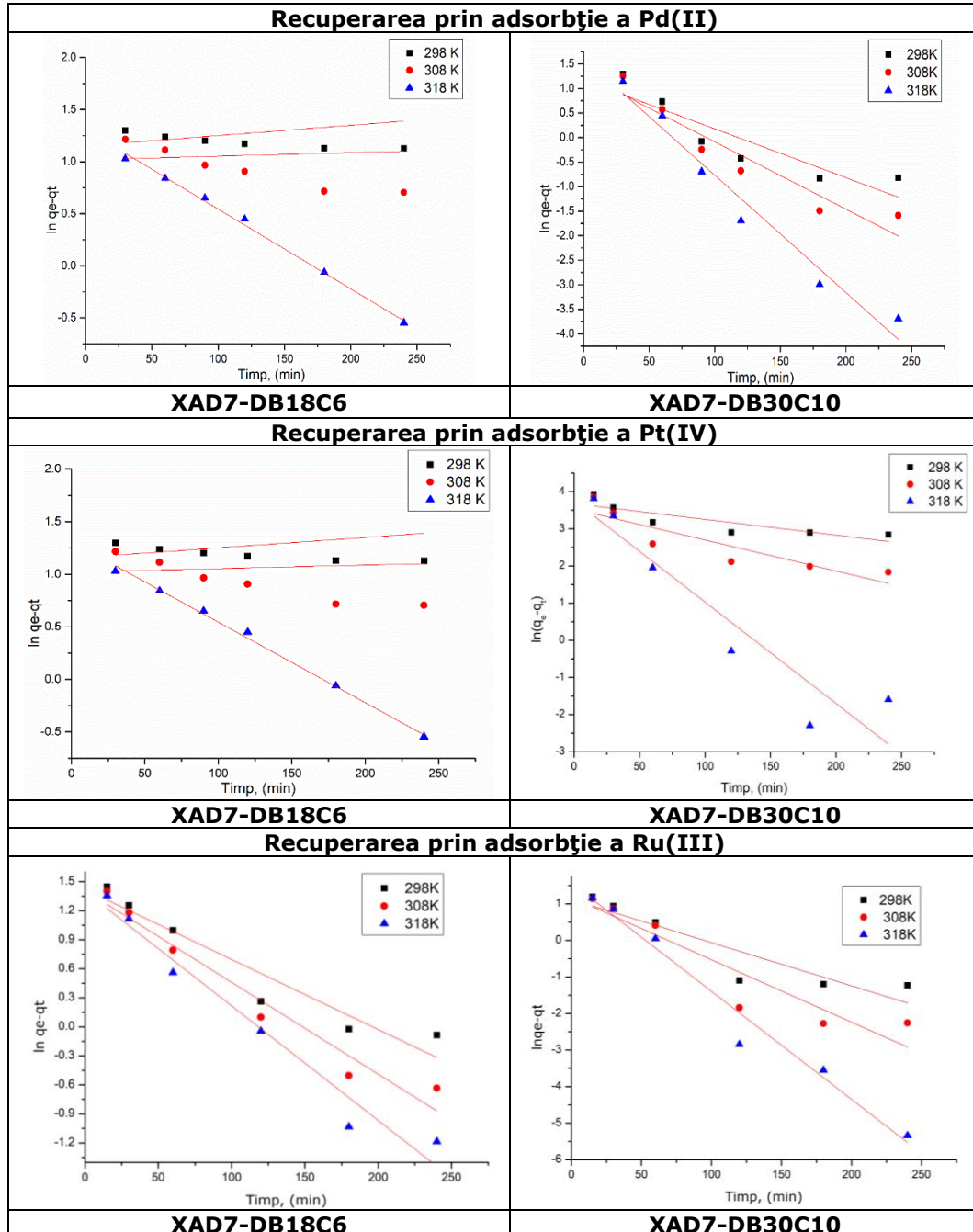
Materialul	XAD7-DB18C6		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
$q_{max}$ , [mg/g]	6,40	6,73	10,7
$C_e$ , [mg/L]	60,0	150	150
Materialul	XAD7-DB30C10		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
$q_{max}$ , [mg/g]	12,8	12,3	18,3
$C_e$ , [mg/L]	120	150	170

Din datele prezentate în **Tabelul 5.6.** se observă că materialul XAD7-DB30C10 prezintă pentru toți ionii metalici studiați capacități de adsorbție semnificativ mai mari decât materialul XAD7-DB18C6. Concentrațiile maxime de adsorbție sunt și acestea mai mari, în cazul materialului XAD7-DB30C10, excepție făcând adsorbția Pt(IV), concentrația maximă fiind identică, 150 mg/L [134, 181].

#### e) Studii cinetice

Cinetica procesului de adsorbție depinde de interacțiunea adsorbat-adsorbant. Astfel, pentru a evalua mecanismul cinetic al procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10, datele experimentale obținute au fost modelate cu ajutorul ecuațiilor modelelor cinetice de pseudo-ordin unu, pseudo-ordin doi și cu ajutorul modelului Weber-Morris pentru a se stabili difuzia intraparticulă.

Izotermele obținute pentru cele trei modele sunt prezentate în **Figurile 5.5.** și **5.6.** și **5.7.**, iar parametrii cinetici specifici, pentru cele trei temperaturi luate în studiu, sunt prezentați în **Tabelul 5.7.**



**Figura 5.5.** Modelele cinetice de pseudo-ordinu unu pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 [134,181]

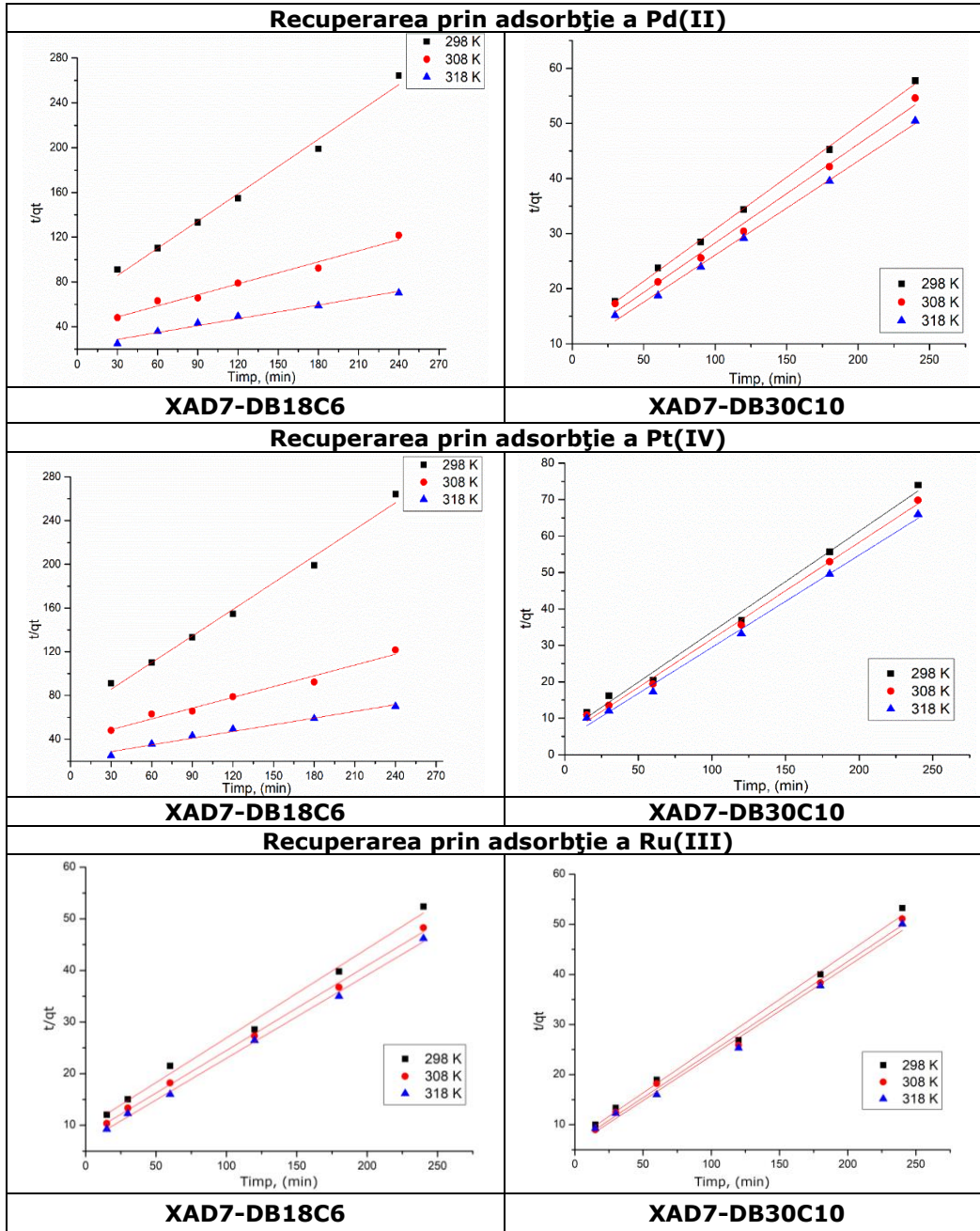
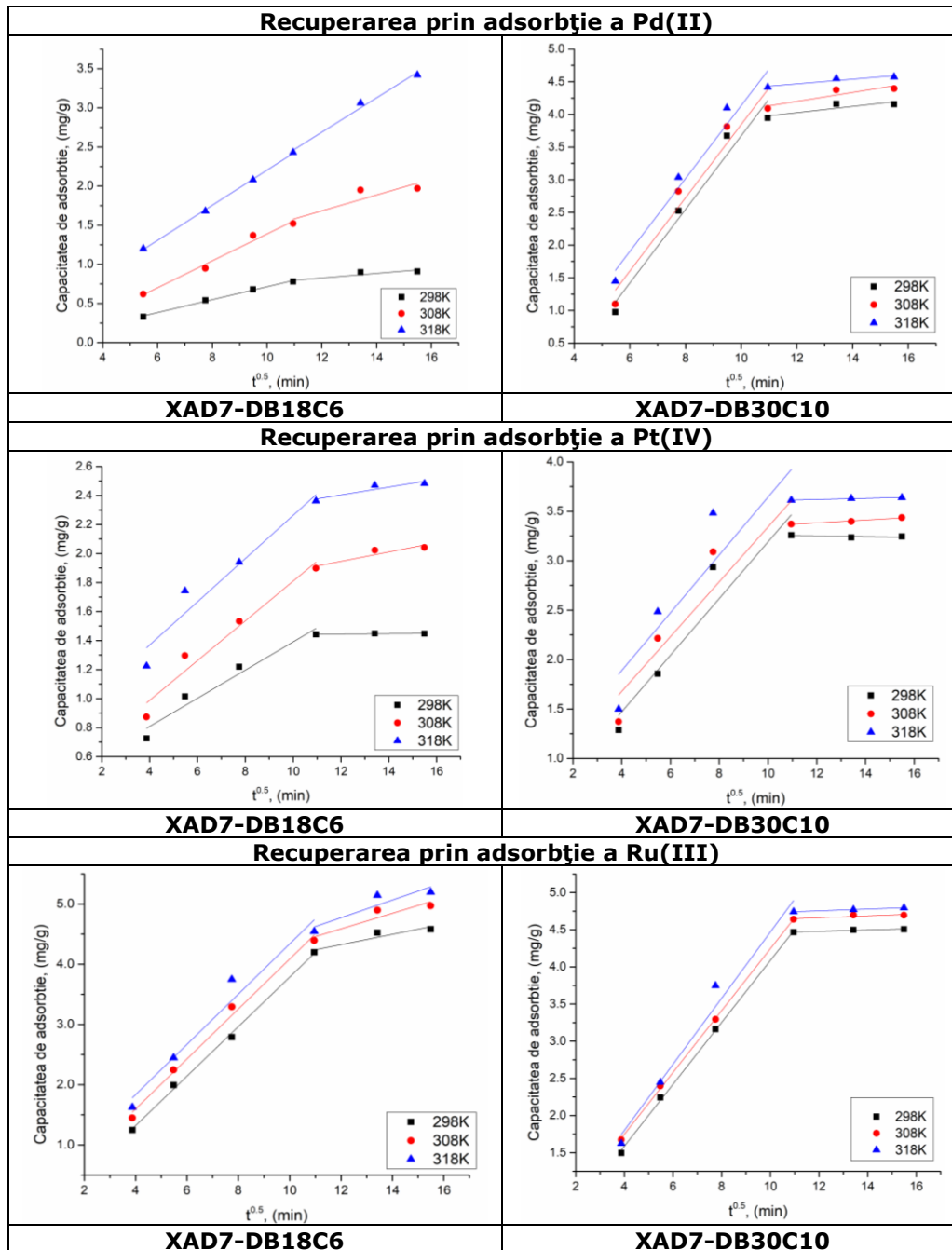


Figura 5.6. Modelele cinetice de pseudo-ordin doi pentru adsorbția  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 [134, 181]





**Figura 5.7.** Modelele pentru difuzia intraparticulă pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

**Tabelul 5.7.** Parametrii cinetici pentru procesul de adsorbție a  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 [134, 181]

Materialul	$Me^{n+}$	Modelul cinetic de pseudo-ordin unu					
		Temp. [K]	$q_{e,exp}$ [mg/g]	$k_1$ [ $min^{-1}$ ]	$q_{e,calc}$ [mg/g]	$R^2$	
XAD7-DB18C6	Pd(II)	298	0,91	0,0008	3,64	0,8573	
		308	1,95	0,0014	3,39	0,9235	
		318	3,06	0,0076	3,28	0,9687	
	Pt(IV)	298	1,44	0,0021	1,57	0,7442	
		308	1,90	0,0056	1,44	0,9010	
		318	2,36	0,0199	1,55	0,9830	
	Ru(III)	298	4,52	0,0072	4,14	0,9123	
		308	4,90	0,0097	4,10	0,9604	
		318	5,10	0,0118	4,05	0,9661	
	XAD7-DB30C10	Pd(II)	298	4,16	0,0100	3,23	0,8152
			308	4,38	0,0127	3,35	0,9041
			318	4,55	0,0239	3,75	0,9651
Pt(IV)		298	3,26	0,0072	1,79	0,7154	
		308	3,37	0,0091	1,64	0,7930	
		318	3,61	0,0153	1,27	0,7787	
Ru(III)		298	4,51	0,0118	3,06	0,8456	
		308	4,64	0,0171	3,25	0,8740	
		318	4,74	0,0296	4,78	0,9742	
<b>Modelul cinetic de pseudo-ordin doi</b>							
XAD7-DB18C6		Pd(II)	298	0,91	0,0247	1,23	<b>0,9910</b>
			308	1,95	0,2269	2,01	<b>0,9974</b>
	318		3,06	1,4049	3,30	<b>0,9966</b>	
	Pt(IV)	298	1,44	0,24	1,56	<b>0,9987</b>	
		308	1,90	0,48	2,26	<b>0,9991</b>	
		318	2,36	1,06	2,69	<b>0,9990</b>	

Tabel 5.7. Continuare

Materialul	$Me^{n+}$	Modelul cinetic de pseudo-ordin doi					
		Temp. [K]	$q_{e,exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_{e,calc}$ [mg/g]	R <sup>2</sup>	
XAD7-DB18C6	Ru(III)	298	4,52	3,47	5,10	0,9932	
		308	4,90	4,11	5,70	0,9976	
		318	5,10	4,64	5,98	0,9965	
XAD7-DB30C10	Pd(II)	298	4,16	1,0149	4,15	0,9989	
		308	4,38	1,1135	4,32	0,9964	
		318	4,55	1,2370	4,68	0,9965	
	Pt(IV)	298	3,26	2,1552	3,62	0,9989	
		308	3,37	3,0079	3,95	0,9964	
		318	3,61	3,7772	3,95	0,9965	
	Ru(III)	298	4,51	2,77	4,41	0,9998	
		308	4,64	2,99	4,73	0,9986	
		318	4,74	3,20	4,97	0,9975	
	<b>Difuzia intraparticulă</b>						
	XAD7-DB18C6	Pd(II)	Temp. [K]	$K_1$ diff.	R <sup>2</sup>	$K_2$ diff.	R <sup>2</sup>
			298	0,0825	0,9936	0,0293	0,6891
308			0,1719	0,9742	0,1015	0,6446	
Pt(IV)		Temp. [K]	$K_1$ diff.	R <sup>2</sup>	$K_2$ diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0,0971	0,9309	0,0012	0,3693	
		308	0,1369	0,9364	0,0323	0,7604	
Ru(III)		Temp. [K]	$K_1$ diff.	R <sup>2</sup>	$K_2$ diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0,4107	0,9968	0,0856	0,7888	
		308	0,4147	0,9882	0,1293	0,7578	
318		0,4169	0,9458	0,1467	0,6902		

Tabel 5.7. Continuare

Materialul	Me <sup>n+</sup>	Difuzia intraparticulă				
		Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>
XAD7-DB30C10	Pd(II)	298	0,5629	0,9476	0,0477	0,5508
		308	0,5605	0,9310	0,0684	0,6767
		318	0,5578	0,9502	0,0356	0,7929
	Pt(IV)	298	0,2865	0,8713	0,0032	0,1599
		308	0,2773	0,8264	0,0141	0,9363
		318	0,2923	0,7449	0,0057	0,9058
	Ru(III)	298	0,4164	0,9989	0,0091	0,8632
		308	0,4160	0,9995	0,0124	0,5434
		318	0,4447	0,9695	0,0178	0,9997

Constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu ( $k_1$ ), s-a determinat prin reprezentarea liniară a  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , iar constanta de viteză pentru modelul de pseudo-ordin doi ( $k_2$ ), fiind obținută din reprezentarea liniară a  $t/q_t = f(t)$ .

Cu cât coeficientul de corelare,  $R^2$ , este mai aproape de 1, cu atât procesul de adsorbție se pliază mai bine pe unul dintre cele două modele prezentate. Un alt factor ce influențează alegerea modelului cinetic care descrie procesul de adsorbție, este capacitatea de adsorbție obținută experimental ( $q_{e,exp}$ ), care trebuie să fie apropiată de cea calculată cu ajutorul modelului cinetic ( $q_{e,calc}$ ). Analizând datele experimentale obținute în **Tabelul 5.7.**, se observă că factorul de corelare,  $R^2$ , pentru cele trei temperaturi, în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin doi, este cel mai apropiat de 1, iar  $q_{e,exp}$  este apropiat de  $q_{e,calc}$ . Datorită acestor rezultate, putem stabili că modelul cinetic de pseudo-ordin doi descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe cele două materiale XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10.

Pentru a distinge dacă difuzia prin film sau intraparticulă reprezintă etapa determinantă de viteză, datele cinetice experimentale au fost prelucrate conform modelului lui Weber și Morris. S-a observat că mecanismul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  se realizează în mai multe etape, deoarece dreptele obținute prin reprezentarea grafică a dependenței lui  $q_t = f(t^{1/2})$  la diferite temperaturi, nu trec prin origine ( $C = 0$ ). Astfel putem afirma că atât difuzia intraparticulă, cât și difuzia prin film influențează cinetica procesului de adsorbție.

De asemenea, din datele prezentate în **Tabelul 5.7.** se observă că odată cu creșterea temperaturii crește și valoarea  $K_{diff}$ . Constantele de difuzie pentru etapa 1 sunt mai mari decât constantele de difuzie pentru etapa 2, ceea ce ne permite să afirmăm că etapa 2 este determinantă de viteză, procesul fiind mai lent [132].

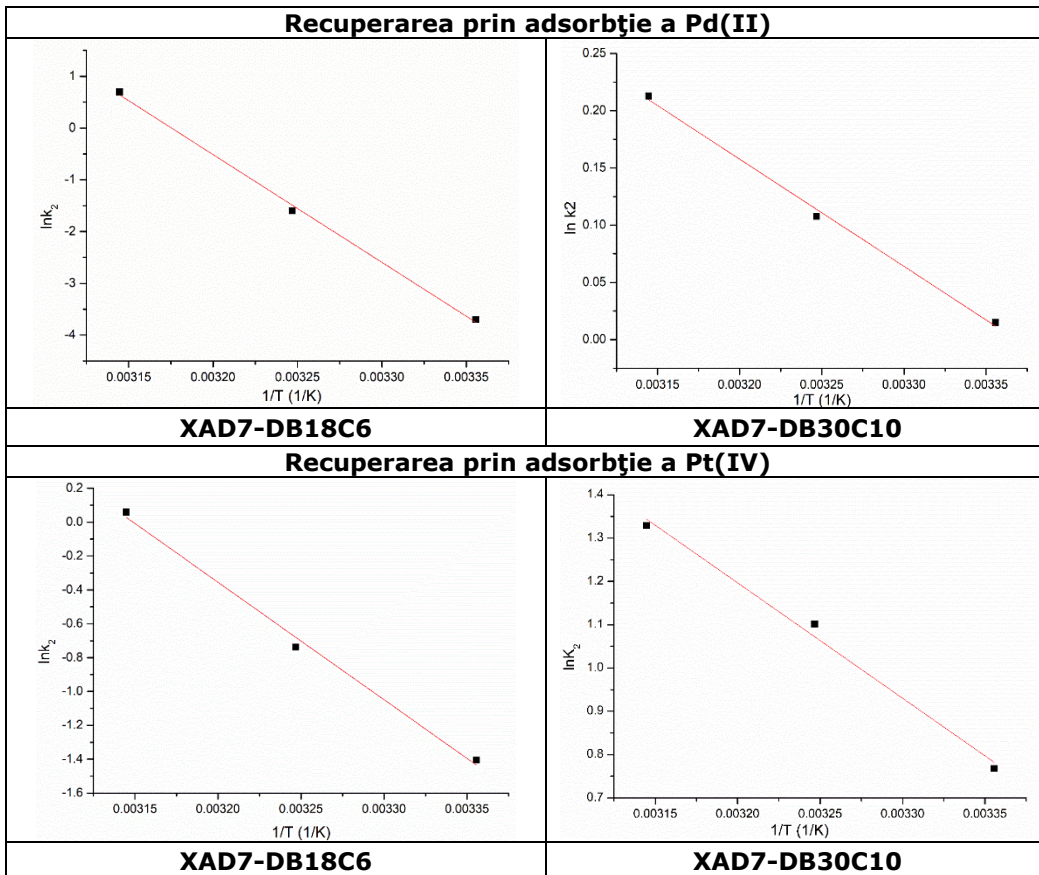
#### f) Energia de activare

Întrucât reacțiile chimice au un rol important în controlul vitezei procesului de adsorbție, este necesar să se calculeze energia minimă necesară transformării reactanților în produși de reacție. Astfel, s-a calculat energia de activare necesară

adsorbției ionilor  $Me^{n+}$  pentru cele două materiale XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10, cu ajutorul valorii constantei de viteză  $k_2$  și a ecuației lui Arrhenius.

Din reprezentarea grafică a  $\ln k_2 = f(1/T)$  (**Figura 5.8.**), s-a obținut o dreaptă, din a cărei pantă a fost calculată energia de activare,  $E_a$ , pentru fiecare ion metalic pe materialul aferent.

În **Tabelul 5.8.** sunt prezentate valorile energiei de activare pentru fiecare ion metalic pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10.



**Figura 5.8.** Ecuația Arrhenius pentru adsorbția a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 [134,181]

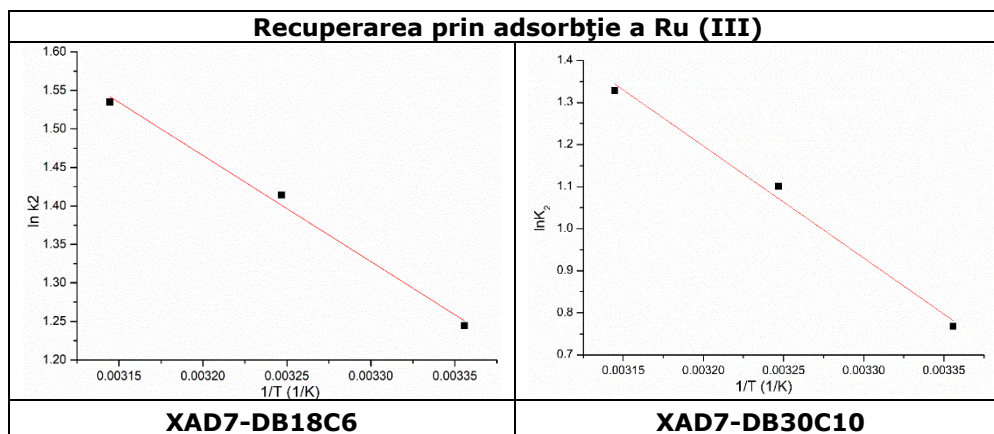


Figura 5.8. Continuare

**Tabelul 5.8.** Energiile de activare pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 [134,181].

$Me^{n+}$	XAD7-DB18C6		XAD7-DB30C10	
	Ea [kJ/mol]	R <sup>2</sup>	Ea [kJ/mol]	R <sup>2</sup>
Pd(II)	1,73	0,9999	2,23	0,9970
Pt(IV)	57,6	0,9953	22,1	0,9920
Ru(III)	11,4	0,9939	13,9	0,9992

Este cunoscut faptul că energia de activare,  $E_a$ , reprezintă cantitatea minimă de energie necesară pentru a iniția un proces/reacție. Conform ecuației lui Arrhenius, viteza reacției se modifică în funcție de temperatură, astfel, dacă temperatura este mare, procesul se desfășoară mai rapid [199].

În cazul studiat, în momentul contactului dintre adsorbant și adsorbit, apar în mod natural un număr redus de coliziuni. Acest fapt este valabil, mai ales dacă energia cinetică este mică. Pentru a se putea adsorbi ionii  $Me^{n+}$  este necesar ca energia liberă a sistemului să fie depășită. Procesul fiind endoterm,  $E_a$ , necesară este furnizată de căldura, de la temperatura ambiantă. Această căldură intensifică mișcarea moleculelor, îmbunătățind șansele de a se ciocni între ele și de a crește forțele de interacțiune/coliziune [120].

Din datele prezentate în **Tabelul 5.8.** se observă faptul că pentru recuperarea Pt(IV) pe ambele materiale, energia de activare este mare, de 57,6 kJ/mol în cazul utilizării XAD7-DB18C6 și 22,1 kJ/mol în cazul utilizării XAD7-DB30C10), iar pentru recuperarea Pd(II) energia de activare are o valoare mai mică, de 1,73 kJ/mol în cazul utilizării XAD7-DB18C6 și 2,23 kJ/mol în cazul utilizării XAD7-DB30C10.

De asemenea, se observă faptul că în cazul utilizării materialul XAD7-DB30C10 energia de activare necesară este mai mică, decât în cazul utilizării materialul XAD7-DB18C6, ceea ce poate fi pus pe seama funcționalizării suportului Amberlite XAD7 mult mai bine, nefiind necesară o cantitate mai mare de energie pentru inițierea interacțiunilor.

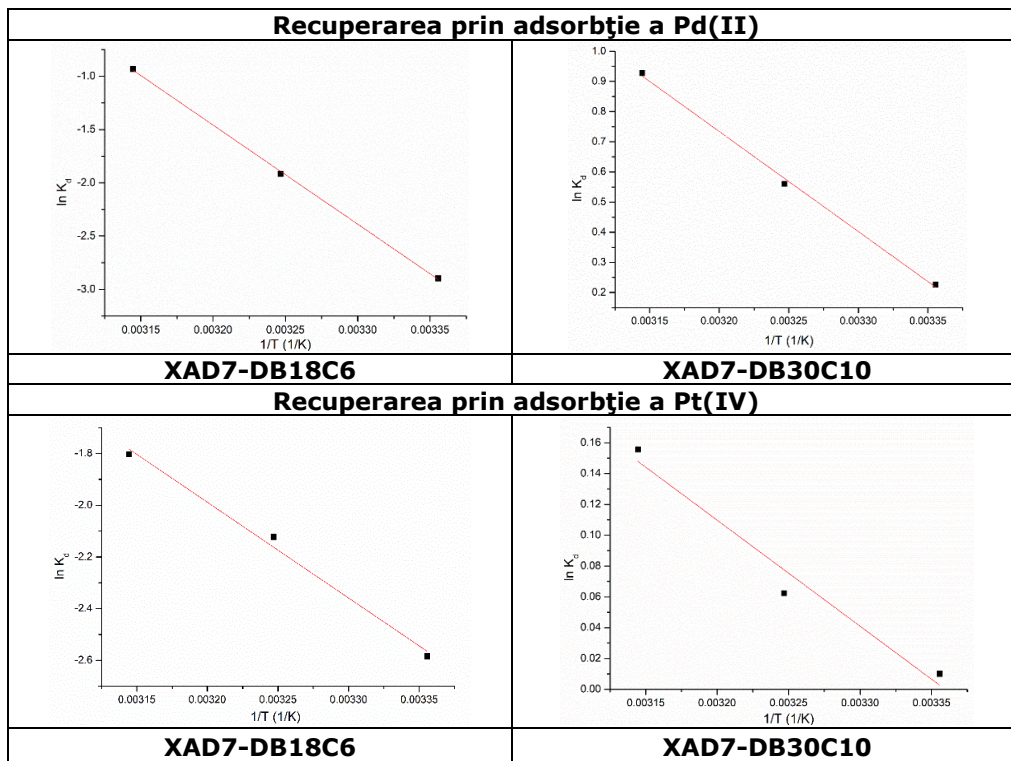
Valoarea energiei de activare,  $E_a$ , poate da informații despre natura procesului de adsorbție. Datele obținute sunt prezentate în **Tabelul 5.8**. Se constată faptul că recuperarea prin adsorbție a ionilor  $\text{Me}^{n+}$  pe cele două materiale este de natură fizică sau fizico-chimică [199].

### g) Studii termodinamice

Pentru a stabili dacă procesul de adsorbție al ionilor  $\text{Me}^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 este un proces spontan, influențat sau nu de temperatură, s-au determinat parametrii termodinamici în domeniul de temperatură 298-318K.

Variațiile entalpiei libere ( $\Delta H^\circ$ ), a entropiei libere ( $\Delta S^\circ$ ) și a energiei libere Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) sunt variabile termodinamice care descriu performanțele adsorbtive ale materialelor și ajută în stabilirea mecanismului de adsorbție.

Valoriile variațiilor entropiei și a entalpiei au fost obținute din panta dreptei a reprezentării grafice  $\ln K_d = f(1/T)$  (**Figura 5.9.**), iar prin intermediul ecuației van't Hoff a fost calculată variația energiei libere Gibbs. Parametrii termodinamici rezultați, sunt prezentați în **Tabelul 5.9**.



**Figura 5.9.** Dependența  $\ln K_d$  funcție de  $1/T$  pentru procesul de adsorbție a ionilor  $\text{Me}^{n+}$  pe materialul XAD7-DB18C6, respectiv XAD7-DB30C10 [134,181]

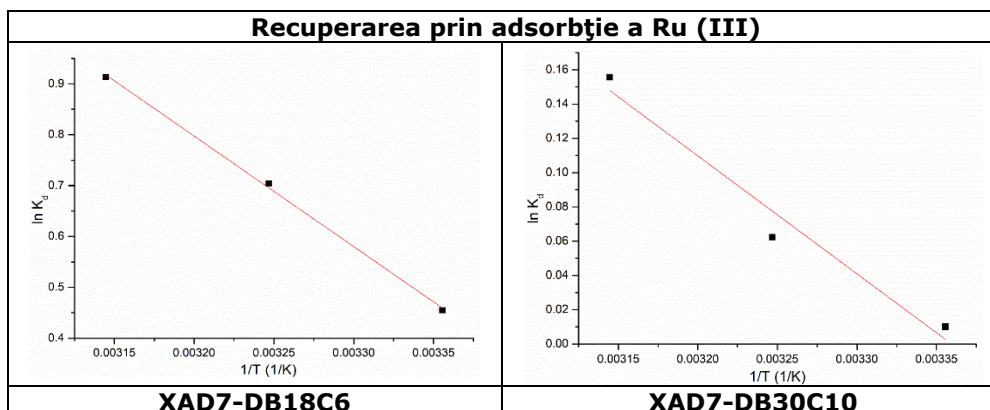


Figura 5.9. Continuare

**Tabelul 5.9.** Parametrii termodinamici pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 [134,181]

Materialul	$Me^{n+}$	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta S^\circ$ [J/mol·K]	$\Delta G^\circ$ [kJ/mol]			$R^2$
				298 K	308 K	318 K	
XAD7-DB18C6	Pd(II)	77,3	194	-57,6	-59,6	-61,5	0,9996
	Pt(IV)	3,28	21,9	-3,30	-3,40	-3,70	0,9986
	Ru(III)	43,3	171	-7,50	-9,20	-10,9	0,9990
XAD7-DB30C10	Pd(II)	27,4	94,4	-28,1	-29,1	-30,0	0,9980
	Pt(IV)	5,72	19,2	-6,40	-6,90	-7,30	0,9676
	Ru(III)	7,30	3,89	-2,34	-2,67	-2,99	0,9974

Valorilor pozitive ale entalpiei libere,  $\Delta H^\circ$ , demonstrează faptul că energia necesară procesului de adsorbție este energia care se utilizează pentru punerea în contact a ionilor  $Me^{n+}$  cu suprafața materialului cu proprietăți adsorbante. Afinitatea față de ionii  $Me^{n+}$  generează interacțiuni electrostatice sau legături de hidrogen, Van der Waals.

Valoriile variației energiei libere, Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , calculată din datele experimentale sunt negative, care în valoare absolută cresc odată cu temperatura, indicând faptul că adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 este un proces spontan, natural. Creșterea energiei libere odată cu temperatura poate fi atribuită creșterii efective a suprafeței de contact dintre materialul adsorbant și ionii  $Me^{n+}$ .

Valorile pozitive ale variației entropiei libere,  $\Delta S^\circ$ , sugerează faptul că procesul de adsorbție se intensifică la interfața material/soluție și faptul că gradul de dezordine al particulelor crește odată cu creșterea temperaturii. **Astfel, adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe suprafața materialelor studiate este un proces endoterm și spontan.**



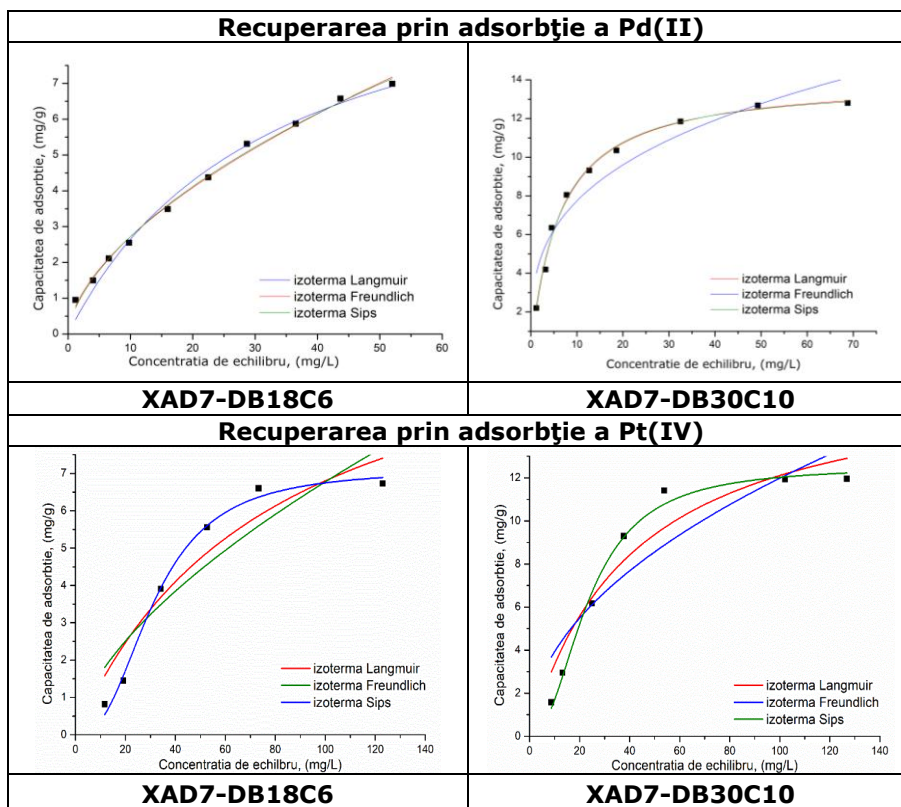
### h) Studii de echilibru

Stabilirea datelor de echilibru, cunoscute în general, drept izoterme de adsorbție, reprezintă o cerință de bază pentru a înțelege mecanismul procesului de adsorbție.

Pentru a determina comportarea ionilor  $\text{Me}^{n+}$  la suprafața materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 în timpul procesului de adsorbție, s-au prelucrat datele experimentale obținute prin modelare matematică, utilizând 3 izoterme de echilibru cunoscute și anume izoterma Langmuir, izoterma Freundlich și o izotermă derivată din cele două, izoterma Sips. S-a calculat coeficientul de corelare,  $R^2$ , pentru a stabili izoterma care descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor  $\text{Me}^{n+}$  pe cele două materiale.

Pentru a identifica mecanismul procesului de adsorbție a ionilor  $\text{Me}^{n+}$  pe cele două materiale adsorbante s-a variat concentrația inițială a ionilor  $\text{Me}^{n+}$  din soluție, pentru un timp de contact de 180 min, temperatura 298K și pH=3.

Izotermele de adsorbție a ionilor  $\text{Me}^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 sunt prezentate în **Figura 5.10.**, iar parametrii izotermelor obținute prin modelarea matematică sunt prezentați în **Tabelul 5.10.**



**Figura 5.10.** Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a ionilor  $\text{Me}^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 [134, 181]

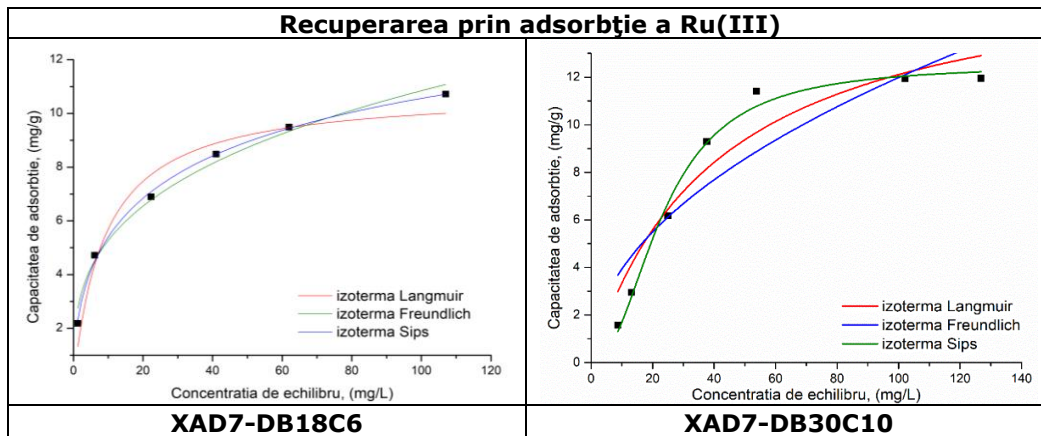


Figura 5.10. Continuare

**Tabelul 5.10.** Parametrii izotermelor de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10 [134, 181]

$Me^{n+}$	XAD7-DB18C6				XAD7-DB30C10			
	Izoterma Langmuir							
	$q_{m,exp}$ [mg/g]	$K_L$ [L/g]	$q_L$ [mg/g]	$R^2$	$q_{m,exp}$ [mg/g]	$K_L$ [L/g]	$q_L$ [mg/g]	$R^2$
Pd(II)	6,50	0,031	11,2	0,9799	12,7	0,160	14,1	0,9929
Pt(IV)	6,60	0,013	12,1	0,8878	12,3	0,024	17,1	0,9085
Ru(III)	10,7	0,111	10,8	0,9459	18,3	0,024	25,3	0,9879
$Me^{n+}$	Izoterma Freundlich							
	$K_F$ [mg/g]	$1/n_F$	$R^2$	$K_F$ [mg/g]	$1/n_F$	$R^2$		
	Pd(II)	0,700	0,59	0,9953	3,780	0,31	0,9028	
Pt(IV)	0,390	0,61	0,8081	1,280	0,48	0,8026		
Ru(III)	2,560	0,31	0,9846	2,010	0,47	0,9885		
$Me^{n+}$	Izoterma Sips							
	$K_S$	$q_S$ [mg/g]	$1/n_S$	$R^2$	$K_S$	$q_S$ [mg/g]	$1/n_S$	$R^2$
	Pd(II)	0,011	5,90	0,36	0,9949	0,310	13,1	0,15
Pt(IV)	0,002	7,10	0,18	0,9965	0,010	12,5	1,20	0,9884
Ru(III)	0,128	10,7	0,48	0,9965	0,030	18,9	0,29	0,9932

Din datele prezentate în **Tabelul 5.10.** se poate observa că, în pentru ambele materiale cu proprietăți adsorbante, XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10, utilizate pentru recuperarea celor trei ioni metalici, valoarea coeficientului de corelație,  $R^2$ , cea mai apropiată de 1, este în cazul izotermei Sips. Acest fapt ne permite să afirmăm că datele experimentale se corelează cel mai bine conform acestei izoterme.

Comparând capacitățile de adsorbție obținute pentru izoterma Sips cu cele obținute experimental, se observă că valorile sunt apropiate, fapt care contribuie la alegerea acestei izoterme ca fiind izoterma care descrie procesul de adsorbție.

Analizând valoarea factorului de eterogenitate,  $n_s$ , ( $n_s < 1$ ), putem afirma că există probabilitatea ca procesul de adsorbție să aibă loc prin migrarea ionilor metalici din faza apoasă pe suprafața materialului adsorbant, procesul fiind unul eterogen [206]

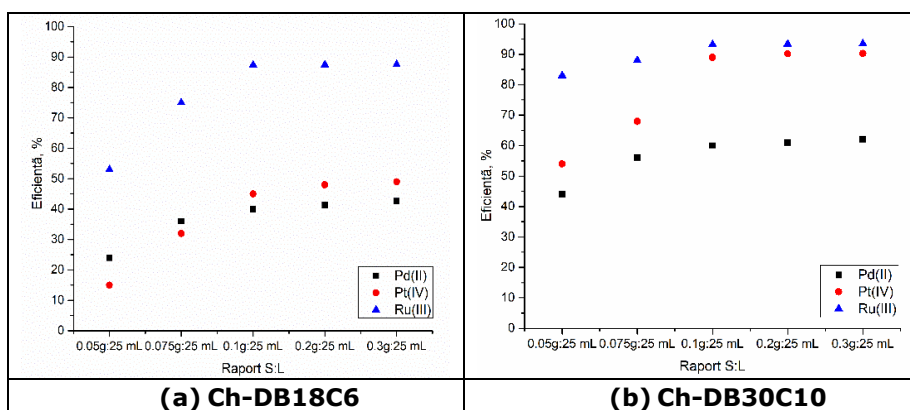
### 5.1.2. Recuperarea ionilor $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

#### a) Influența raportului solid:lichid

Pentru a stabili raportul optim la care se obține cea mai mare eficiență a procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele adsorbante Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10, s-au efectuat studii privind influența raportului S:L. În **Tabelul 5.11.** și **Figura 5.11.** sunt prezentate datele experimentale obținute.

**Tabelul 5.11.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a  $Me^{n+}$  pentru materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

Materialul	$Me^{n+}$	Eficiența, %				
		Raportul S:L (g:mL)				
		0,05:25	0,075:25	0,1:25	0,2:25	0,3:25
Ch-DB18C6	Pd(II)	24,0	36,0	40,0	41,3	42,6
	Pt(IV)	15,0	32,0	45,0	48,0	49,0
	Ru(III)	53,0	75,0	87,4	87,5	87,6
Ch-DB30C10	Pd(II)	44,0	56,0	60,0	61,0	62,0
	Pt(IV)	58,0	68,0	89,0	90,2	90,3
	Ru(III)	83,0	88,0	93,2	93,4	93,5



**Figura 5.11.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pentru materialele Ch-DB18C6 (a) și Ch-DB30C10 (b)

Analizând datele experimentale obținute se poate observa faptul că odată cu creșterea raportului S:L crește eficiența procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$ , indiferent de natura materialului. De asemenea, se constată faptul că, începând cu

raportul S:L=0,1:25 g/mL, eficiența procesului de adsorbție rămâne aproximativ constantă. În ceea ce privește natura materialului adsorbant, se constată faptul că materialul Ch-DB18C6 prezintă o eficiență redusă față de materialul Ch-DB30C10, indiferent de ionul metalic studiat. Metalul adsorbit cu eficiența cea mai mare este Ru(III).

Astfel, în cazul adsorbției Pd(II), eficiența maximă obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL este 40%, în cazul utilizării Ch-DB18C6, în comparație cu Ch-DB30C10 când eficiența este 60%. În cazul adsorbției Pt(IV), eficiența maximă obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL este 45%, în cazul utilizării Ch-DB18C6, față de 89% în cazul utilizării Ch-DB30C10. În cazul adsorbției Ru(III), eficiența maximă obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL este 87,4%, în cazul utilizării Ch-DB18C6 față de 93,2% în cazul utilizării Ch-DB30C10.

În continuare studiile au fost efectuate pentru **raportul S:L=0,1:25 g/mL**.

### b) Influența pH-ului asupra procesului de adsorbție

Stabilirea pH-ului optim al adsorbției ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10, este de mare necesitate, întrucât pH-ul este un parametru de control al procesului de adsorbție și poate influența afinitatea materialului pentru ionul metalic.

Datele experimentale cu privire la efectul pH-ului asupra capacității de adsorbție se regăsesc în **Tabelul 5.12.**, iar reprezentarea grafică a acestor parametri este prezentată în **Figura 5.12**. Studiile au fost efectuate pornind de la o concentrație inițială a soluției de 10 mg/L Pd(II), 10 mg/L Pt(IV) și 10 mg/L Ru(III).

**Tabelul 5.12.** Influența pH-ului soluției de ioni  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

$Me^{n+}$	Ch-DB18C6				Ch-DB30C10			
	pH	masa [g]	$C_{rez}$ [mg/L]	q [mg/g]	pH	masa [g]	$C_{rez}$ [mg/L]	q [mg/g]
Pd(II)	1,0	0,1001	8,21	0,45	1,0	0,0998	8,72	0,32
	1,5	0,1005	7,39	0,65	1,5	0,0997	7,81	0,55
	2,0	0,1003	5,81	1,04	2,0	0,1001	5,56	1,11
	2,5	0,0997	5,52	1,12	2,5	0,1003	3,99	1,50
	3,0	0,0998	6,12	0,97	3,0	0,1005	3,89	1,52
	3,5	0,0997	6,92	0,77	3,5	0,1002	4,91	1,27
	4,0	0,1002	7,41	0,65	4,0	0,1000	6,64	0,84
	5,0	0,1003	7,90	0,52	5,0	0,0996	8,33	0,42
	6,0	0,1004	8,83	0,29	6,0	0,1000	8,68	0,33
	8,0	0,1001	9,20	0,20	8,0	0,1005	9,08	0,23
	9,0	0,1000	9,80	0,05	9,0	0,1005	9,80	0,05
10,0	0,1000	9,96	0,01	10,0	0,1006	9,92	0,02	

Tabel 5.12. Continuare

$Me^{n+}$	Ch-DB18C6				Ch-DB30C10			
	pH	masa [g]	Crez [mg/L]	q [mg/g]	pH	masa [g]	Crez [mg/L]	q [mg/g]
Pt(IV)	1,0	0,1004	8,80	0,57	1,0	0,1000	7,31	0,67
	1,5	0,1002	7,70	0,80	1,5	0,1005	6,39	0,90
	2,0	0,1006	6,80	1,02	2,0	0,1006	5,10	1,22
	2,5	0,1004	5,90	1,12	2,5	0,1001	1,50	2,12
	3,0	0,1004	5,49	1,00	3,0	0,0998	1,10	2,23
	3,5	0,1004	5,98	0,92	3,5	0,0997	1,52	2,13
	4,0	0,1005	6,30	0,77	4,0	0,1005	2,89	1,77
	5,0	0,1004	6,90	0,57	5,0	0,1006	6,49	0,87
	6,0	0,1030	7,70	0,41	6,0	0,1006	7,53	0,61
	8,0	0,1000	8,30	0,28	8,0	0,1001	8,50	0,38
	9,0	0,1003	8,90	0,12	9,0	0,1000	9,50	0,12
10,0	0,1000	9,50	0,05	10,0	0,1005	9,64	0,09	
Ru(III)	1,0	0,1004	5,20	1,20	1,0	0,1003	5,03	1,24
	1,5	0,1002	3,70	1,57	1,5	0,1004	2,88	1,77
	2,0	0,1000	2,20	1,94	2,0	0,1003	0,88	2,72
	2,5	0,1004	1,26	2,18	2,5	0,1002	1,96	2,98
	3,0	0,1004	2,10	1,97	3,0	0,1004	0,48	2,61
	3,5	0,1004	3,90	1,52	3,5	0,1000	2,72	1,82
	4,0	0,1005	5,40	1,14	4,0	0,1001	4,62	1,34
	5,0	0,1004	6,90	0,77	5,0	0,1002	6,10	0,97
	6,0	0,1030	7,80	0,53	6,0	0,1007	8,25	0,43
	8,0	0,1000	8,70	0,33	8,0	0,1001	9,10	0,23
	9,0	0,1003	9,30	0,17	9,0	0,1001	9,46	0,13
10,0	0,1000	9,90	0,03	10,0	0,1003	9,94	0,02	

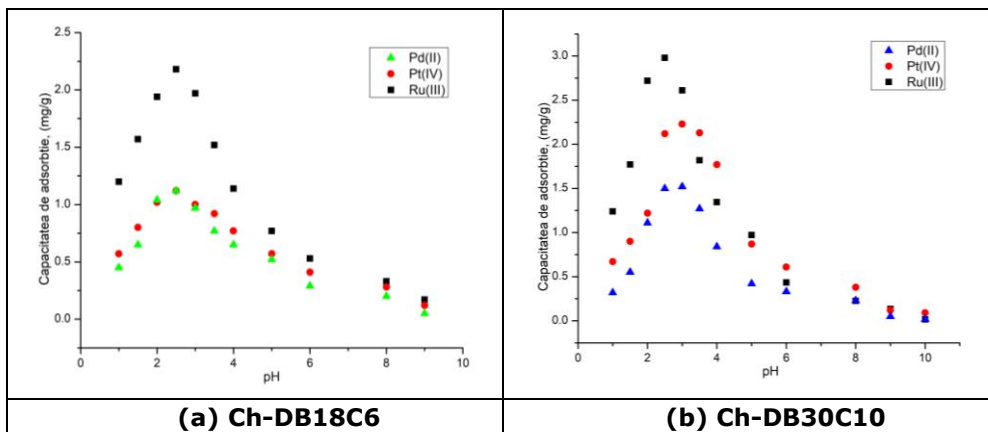


Figura 5.12. Influența pH-ului soluției de ioni  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182, 183]

Conform reprezentărilor grafice se poate observa că indiferent de natura ionului metalic, capacitatea de adsorbție a materialelor crește odată cu creșterea pH-ului în intervalul 1-3, atingând valoarea maximă la pH=3.

Conform diagramei de distribuție a speciilor Pd(II), la pH=3, specia adsorbită este  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  [203].

Speciile Pt(IV) specifice, funcție de pH sunt  $\text{PtOH}^+$ , sau  $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{aq})$  sau chiar  $\text{Pt}^{2+}$  [204].

Ruteniul hidrolizează puternic la pH<4. Formele hidrolizate a ionilor de Ru(III) sunt  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]_6^{3+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_5^{2+}$  sau  $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]_4^+$  [205].

Prin urmare, pentru studiile ulterioare **pH-ul optim recomandat** pentru adsorbția celor trei ioni metalici, pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 **este pH=3**.

### c) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra procesului de adsorbție

Studiile privind efectul timpului de contact și a temperaturii asupra procesului de adsorbție, sunt importante deoarece acești factori pot influența semnificativ procesul de adsorbție.

În acest scop, s-au efectuat studii de adsorbție la timpi și temperaturi diferite pentru a stabili rolul timpul de contact și al temperaturii asupra procesului de adsorbție a ionilor metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10. Datele experimentale obținute sunt prezentate în **Tabelul 5.13** și **Figura 5.13**.

**Tabelul 5.13.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

Me <sup>n+</sup>	Ch-DB18C6				Ch-DB30C10			
	298 K							
Pd (II)	Timp, [min]	Masa, [g]	Crez, [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	Crez, [mg/L]	q, [mg/g]
	15	0,1002	8,91	0,27	15	0,1002	7,91	0,52
	30	0,1003	7,70	0,57	30	0,1003	6,90	0,77
	60	0,1003	7,20	0,70	60	0,1003	5,98	1,00
	120	0,1003	6,20	0,95	120	0,1003	4,70	1,32
	180	0,1004	5,51	1,12	180	0,1004	3,90	1,52
	240	0,1002	5,50	1,12	240	0,1002	3,80	1,55
	308 K							
	Timp, [min]	Masa, [g]	Crez, [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	Crez, [mg/L]	q, [mg/g]
	15	0,1002	8,50	0,37	15	0,1002	6,50	0,87
	30	0,1003	7,10	0,72	30	0,1003	5,60	1,10
	60	0,1003	6,30	0,92	60	0,1003	4,20	1,45
	120	0,1003	4,70	1,32	120	0,1003	3,20	1,70
180	0,1004	3,80	1,54	180	0,1004	2,98	1,75	
240	0,1002	3,70	1,57	240	0,1002	2,99	1,75	

Tabel 5.13. Continuare

Me <sup>n+</sup>	Ch-DB18C6				Ch-DB30C10			
Pd (II)	318 K							
	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
	15	0,1001	7,40	0,65	15	0,1001	5,90	1,02
	30	0,1006	6,32	0,91	30	0,1006	5,32	1,16
	60	0,1001	4,80	1,30	60	0,1001	3,80	1,55
	120	0,1000	3,60	1,60	120	0,1000	2,62	1,85
	180	0,1006	2,80	1,80	180	0,1006	2,23	1,93
240	0,1001	2,70	1,82	240	0,1001	2,22	1,94	
Pt (IV)	298 K							
	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
	15	0,1002	8,20	0,45	15	0,1002	7,20	0,70
	30	0,1003	7,70	0,57	30	0,1003	6,70	0,82
	60	0,1005	6,80	0,80	60	0,1005	4,80	1,29
	120	0,1003	6,00	1,00	120	0,1003	2,70	1,82
	180	0,1004	5,52	1,12	180	0,1004	1,40	2,14
	240	0,1007	5,50	1,12	240	0,1007	1,00	2,23
	308 K							
	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
	15	0,1002	7,80	0,55	15	0,1002	6,50	0,87
	30	0,1000	6,50	0,88	30	0,1000	5,30	1,18
	60	0,1011	5,60	1,09	60	0,1011	3,20	1,68
	120	0,1007	4,85	1,28	120	0,1007	2,10	1,96
	180	0,1004	4,10	1,47	180	0,1004	0,60	2,34
	240	0,1003	4,00	1,50	240	0,1003	0,70	2,32
	318 K							
	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
	15	0,1000	7,10	0,73	15	0,1000	5,60	1,10
	30	0,1000	6,10	0,98	30	0,1000	4,60	1,35
	60	0,1002	5,20	1,20	60	0,1002	2,40	1,90
120	0,1003	3,80	1,55	120	0,1003	1,10	2,22	
180	0,1001	3,20	1,70	180	0,1001	0,40	2,40	
240	0,1003	3,20	1,69	240	0,1003	0,40	2,39	

Tabel 5.13. Continuare

Me <sup>n+</sup>	Ch-DB18C6				Ch-DB30C10			
	298 K							
Ru (III)	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
	15	0,1002	6,91	0,77	15	0,1002	6,62	0,84
	30	0,1003	5,70	1,07	30	0,1003	4,70	1,32
	60	0,1004	4,63	1,34	60	0,1004	3,63	1,59
	120	0,1006	2,69	1,82	120	0,1006	1,29	2,16
	180	0,1006	1,56	2,10	180	0,1006	0,59	2,34
	240	0,1004	1,26	2,18	240	0,1004	0,46	2,38
308 K								
Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	
15	0,1000	6,10	0,98	15	0,1000	5,90	1,03	
30	0,1001	4,20	1,45	30	0,1001	4,20	1,45	
60	0,1002	3,23	1,69	60	0,1002	3,12	1,72	
120	0,1007	1,80	2,04	120	0,1007	1,15	2,20	
180	0,1006	0,80	2,29	180	0,1001	0,20	2,45	
240	0,1001	0,50	2,37	240	0,1001	0,20	2,45	
318 K								
Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	
15	0,1000	4,98	1,26	15	0,1000	4,98	1,26	
30	0,1001	3,70	1,57	30	0,1001	3,10	1,72	
60	0,1002	2,90	1,77	60	0,1002	2,30	1,92	
120	0,1007	1,30	2,16	120	0,1007	0,30	2,41	
180	0,1006	0,50	2,36	180	0,1001	0,05	2,49	
240	0,1001	0,10	2,47	240	0,1001	0,03	2,49	

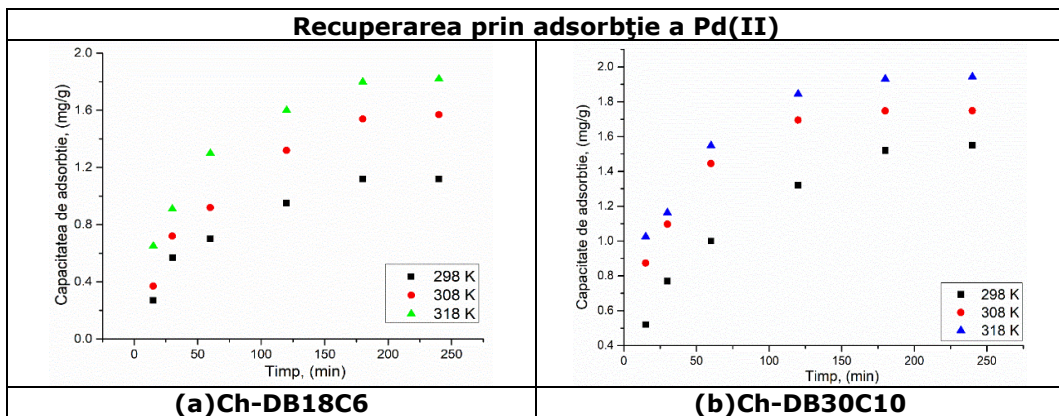


Figura 5.13. Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182, 183]



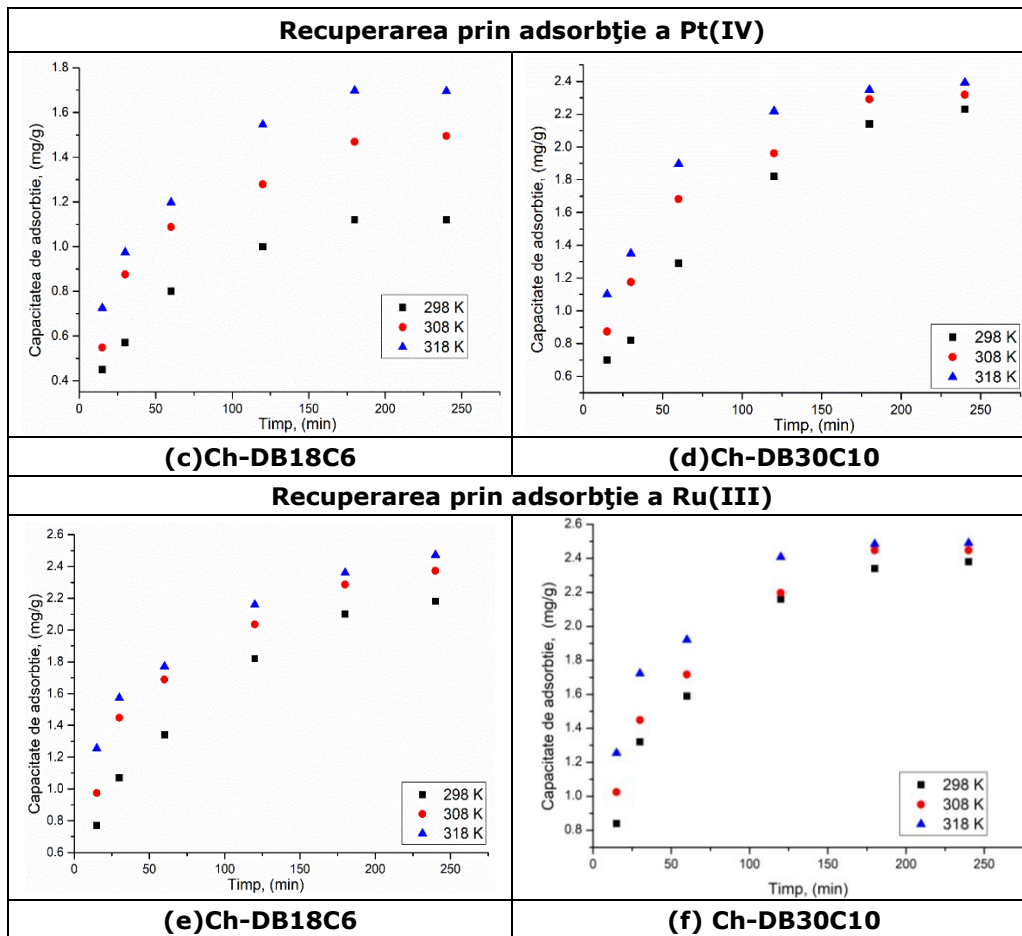


Figura 5.13. Continuare

Din datele obținute se observă faptul că, odată cu creșterea timpului de contact și a temperaturii, crește capacitatea de adsorbție. Astfel, maximul capacității de adsorbție pentru materialele adsorbante Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10, se obține la timpul de contact de 180 minute și la temperatura 298K [182, 183].

Datele obținute sunt prezentate sintetic în **Tabelul 5.14**.

**Tabelul 5.14.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

Materialul	Ch-DB18C6		
	Me <sup>n+</sup>	Pd(II)	Pt(IV)
t, [min]	180		
T, [K]	298		
q, mg/g	1,12	1,12	1,56
Materialul	Ch-DB30C10		
	Me <sup>n+</sup>	Pd(II)	Pt(IV)
t, [min]	180		
T, [K]	298		
q, [mg/g]	1,52	2,14	2,34

S-a constatat că materialul Ch-DB30C10 prezintă pentru toți cei 3 ioni metalici capacități de adsorbție mai mari decât materialul Ch-DB18C6.

Pentru studiile ulterioare, **timpul de contact a fost de 180 minute și temperatura 298K.**

#### d) Influența concentrației inițiale asupra procesului de adsorbție

Pentru a determina capacitatea maximă de adsorbție a materialelor cu proprietăți adsorbante Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10, s-au efectuat studii privind efectul concentrației inițiale a ionilor de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) asupra procesului de adsorbție. Acest studiu a avut ca scop stabilirea concentrației de echilibru și a capacității maxime de adsorbție a materialelor.

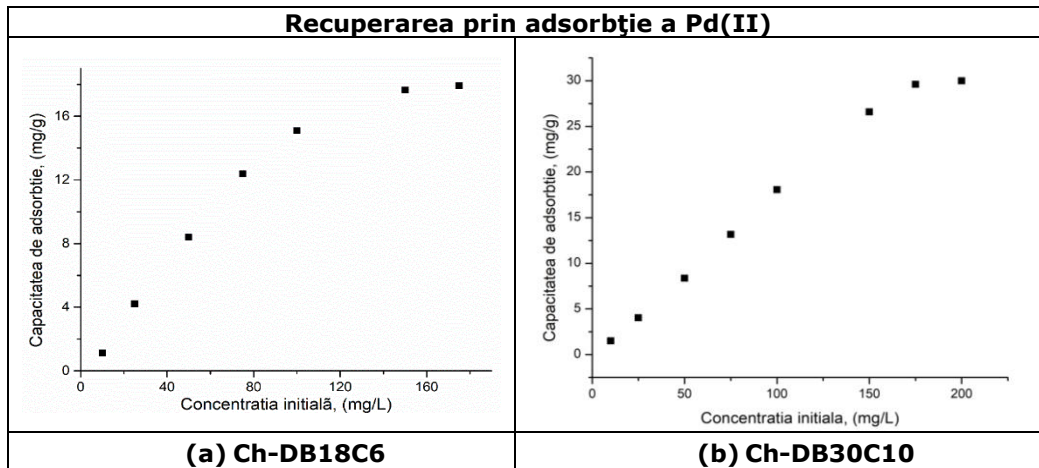
În acest scop s-a variat concentrația inițială a ionilor de Me<sup>n+</sup> din soluția apoasă, stabilindu-se capacitatea maximă de adsorbție. Datele experimentale obținute sunt prezentate în **Tabelul 5.15.** și în **Figura 5.14.**

**Tabelul 5.15.** Influența concentrației inițiale a ionilor Me<sup>n+</sup> asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

Me <sup>n+</sup>	Ch-DB18C6				Ch -DB30C10			
	C <sub>i</sub> , [mg/L]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	C <sub>i</sub> , [mg/L]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]
Pd (II)	10	0,1001	5,50	1,12	10	0,1001	4,00	1,50
	25	0,1005	8,08	4,21	25	0,1005	8,80	4,03
	50	0,1010	16,1	8,40	50	0,1010	16,2	8,37
	75	0,1009	25,0	12,4	75	0,1009	21,8	13,2
	100	0,1010	39,0	15,1	100	0,1010	27,0	18,1
	150	0,1006	79,0	17,6	150	0,1006	43,0	26,6
	175	0,1005	103	17,9	175	0,1005	56,0	29,6
	-	-	-	-	200	0,1001	79,9	30,0

Tabel 5.15. Continuare

$Me^{n+}$	Ch-DB18C6				Ch-DB30C10			
	$C_i$ , [mg/L]	Masa, [g]	$C_{rez}$ , [mg/L]	$q$ , [mg/g]	$C_i$ , [mg/L]	Masa, [g]	$C_{rez}$ , [mg/L]	$q$ , [mg/g]
Pt (IV)	10	0,1004	5,50	1,12	10	0,1004	1,10	2,22
	25	0,1005	7,20	4,43	25	0,1005	3,90	5,25
	50	0,1005	12,6	9,30	50	0,1005	7,60	10,6
	75	0,1007	16,0	14,7	75	0,1007	11,0	15,9
	100	0,1007	19,0	20,1	100	0,1007	14,0	21,4
	150	0,1001	61,0	22,3	150	0,1001	23,0	31,7
	175	0,1002	85,0	22,5	175	0,1002	30,0	36,2
	200	0,1002	110	22,5	200	0,1002	41,2	39,6
-	-	-	-	225	0,1001	64,2	40,2	
Ru (III)	10	0,1004	1,26	2,18	10	0,1004	0,68	2,32
	25	0,1001	3,80	5,29	25	0,1001	2,58	5,60
	50	0,1004	8,70	10,3	50	0,1004	4,70	11,3
	75	0,1001	15,0	15,0	75	0,1001	7,60	16,8
	100	0,1001	21,0	19,7	100	0,1001	9,55	22,6
	150	0,1003	39,0	27,7	150	0,1003	14,2	33,9
	175	0,1001	53,0	30,5	175	0,1001	17,8	39,3
	200	0,1002	76,8	30,7	200	0,1002	22,4	44,3
	-	-	-	-	225	0,1000	31,3	48,4
	-	-	-	-	250	0,1002	41,2	52,1
-	-	-	-	275	0,1000	66,9	52,0	



**Figura 5.14.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182, 183]

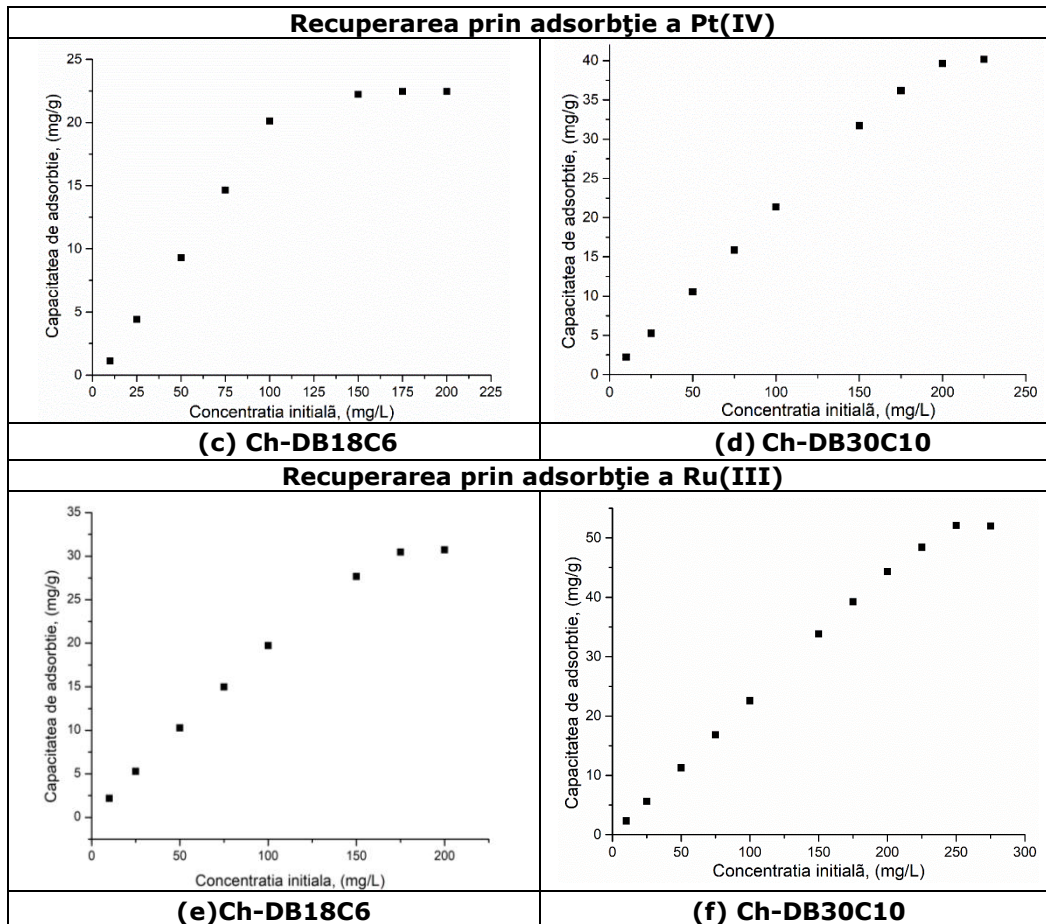


Figura 5.14. Continuare

Analizând rezultatele obținute se observă faptul că odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$ , capacitatea de adsorbție crește, până la atingerea stării de echilibru a materialului adsorbant, stare care corespunde saturării materialului adsorbant cu ionii de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) din soluția apoasă.

Pentru materialele studiate, în **Tabelul 5.16.** sunt prezentate sintetic datele experimentale obținute pentru capacitatea de adsorbție,  $q$ , și concentrația maximă a ionilor  $Me^{n+}$ .

**Tabelul 5.16.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

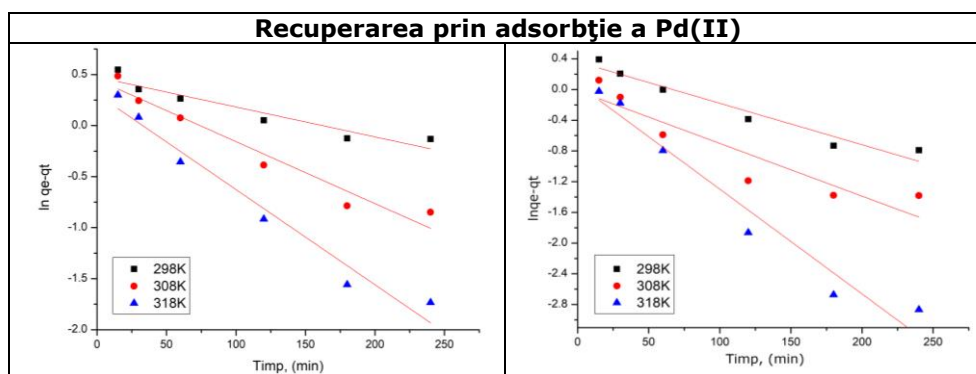
Materialul	Ch-DB18C6		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
$q_{max}$ , [mg/g]	17,9	22,5	30,7
$C_e$ , [mg/L]	175	175	200
Materialul	Ch-DB30C10		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
$q_{max}$ , [mg/g]	30,0	40,2	52,0
$C_e$ , [mg/L]	200	225	275

Din datele prezentate în **Tabelul 5.16.** se observă că materialul Ch-DB30C10 prezintă pentru toți ionii metalici studiați capacități de adsorbție semnificativ mai mari decât materialul Ch-DB18C6. De asemenea, se observă faptul că, în cazul materialului Ch-DB30C10, concentrațiile maxime de adsorbție sunt mai mari [182, 183].

#### e) Studii cinetice

Studiile cinetice pentru adsorbția Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 s-au efectuat în domeniul de temperatură 298K-318K, intervalul de timp de contact 15-240 minute și  $pH < 3$ , în vederea determinării constantelor de viteză corespunzătoare modelelor cinetice de pseudo-ordin unu, pseudo-ordin doi și a modelului Weber-Morris pentru a se stabili difuzia intraparticulă. Astfel, rezultatele experimentale, au fost modelate matematic prin intermediul celor trei modele cinetice, pentru a determina mecanismul cinetic care descrie procesul de adsorbție al ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10.

Izotermele obținute pentru cele trei modele sunt prezentate în **Figurile 5.15.** și **5.16.** și **5.17.**, iar parametrii cinetici specifici, pentru cele trei temperaturi la care s-a lucrat, sunt prezentați în **Tabelul 5.17.**

**Figura 5.15.** Modelele cinetice de pseudo-ordin unu pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182, 183]

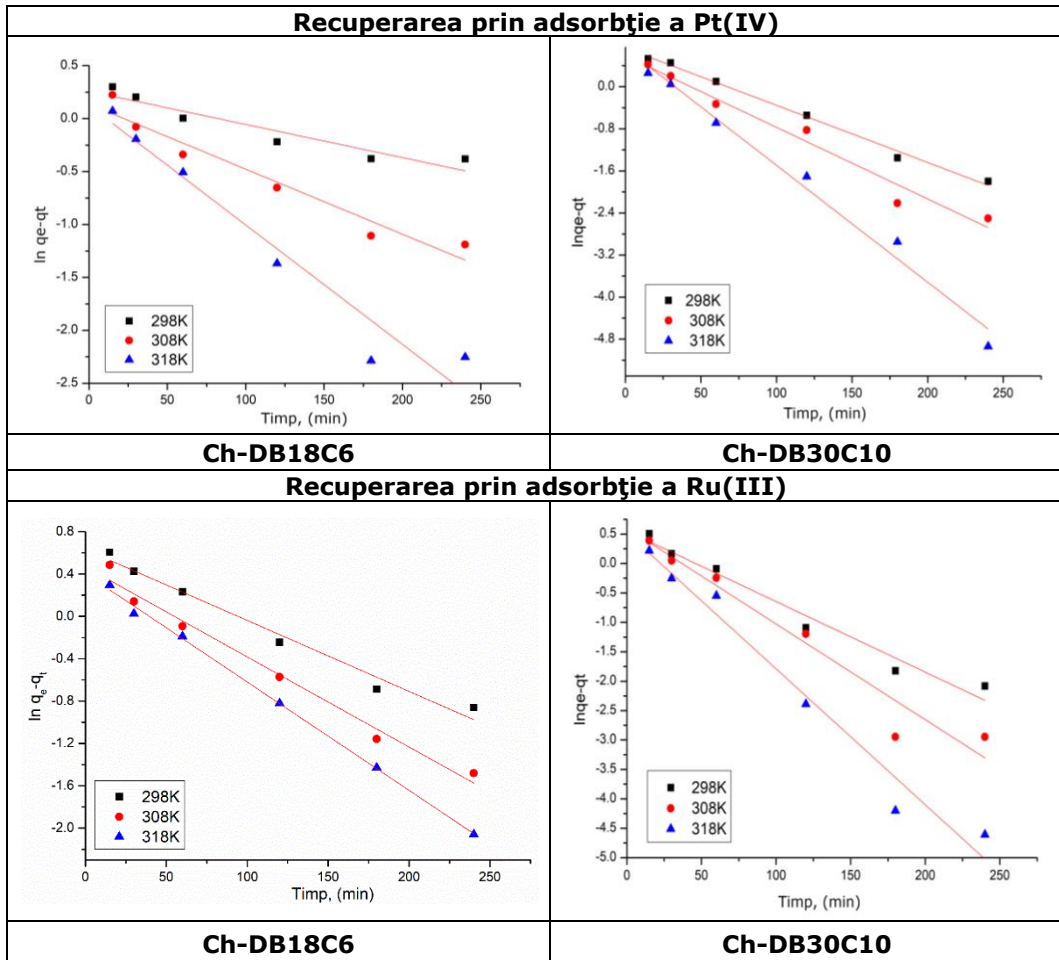
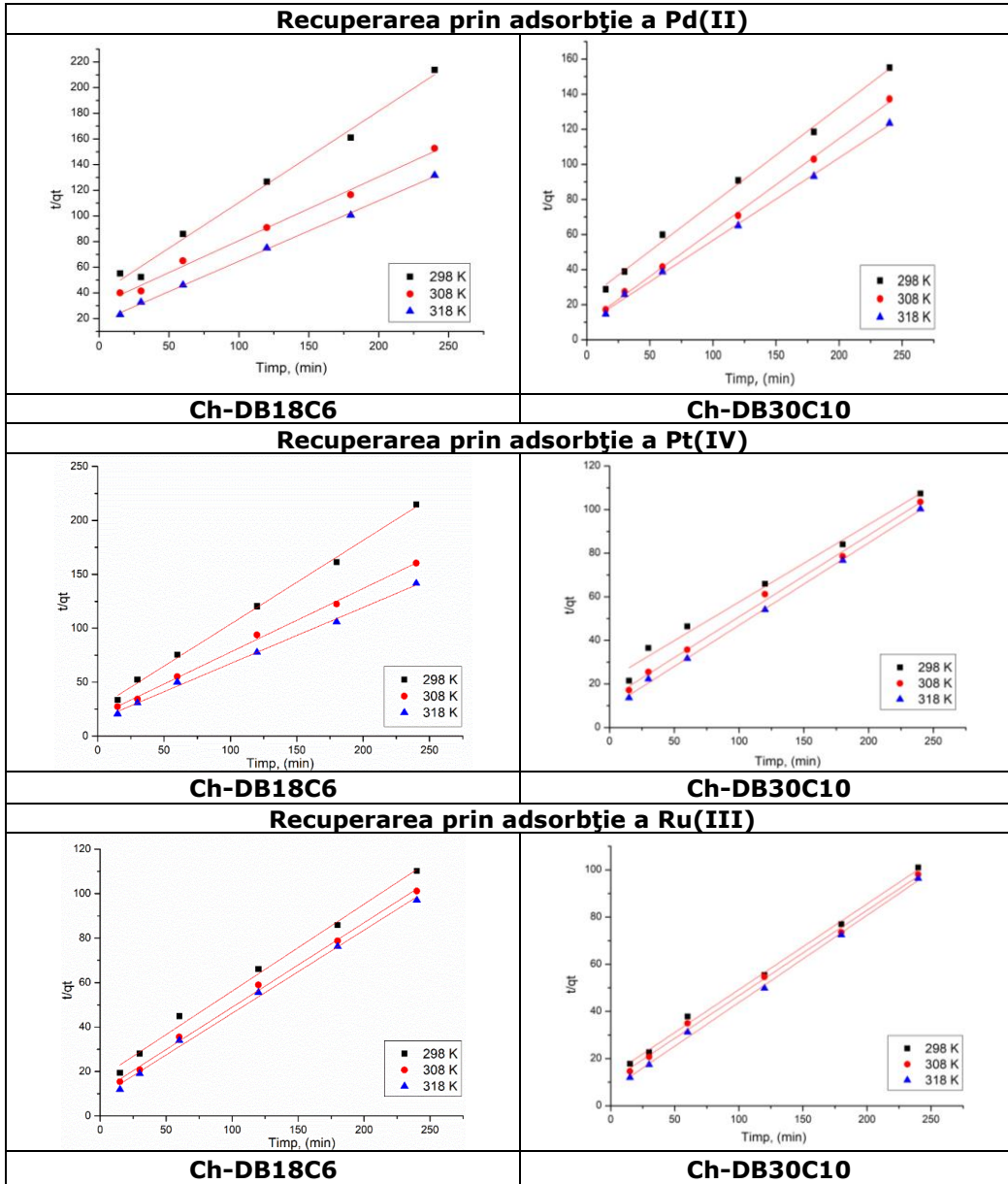


Figura 5.15. Continuare



**Figura 5.16.** Modelele cinetice de pseudo-ordin doi pentru adsorbția  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182, 183]

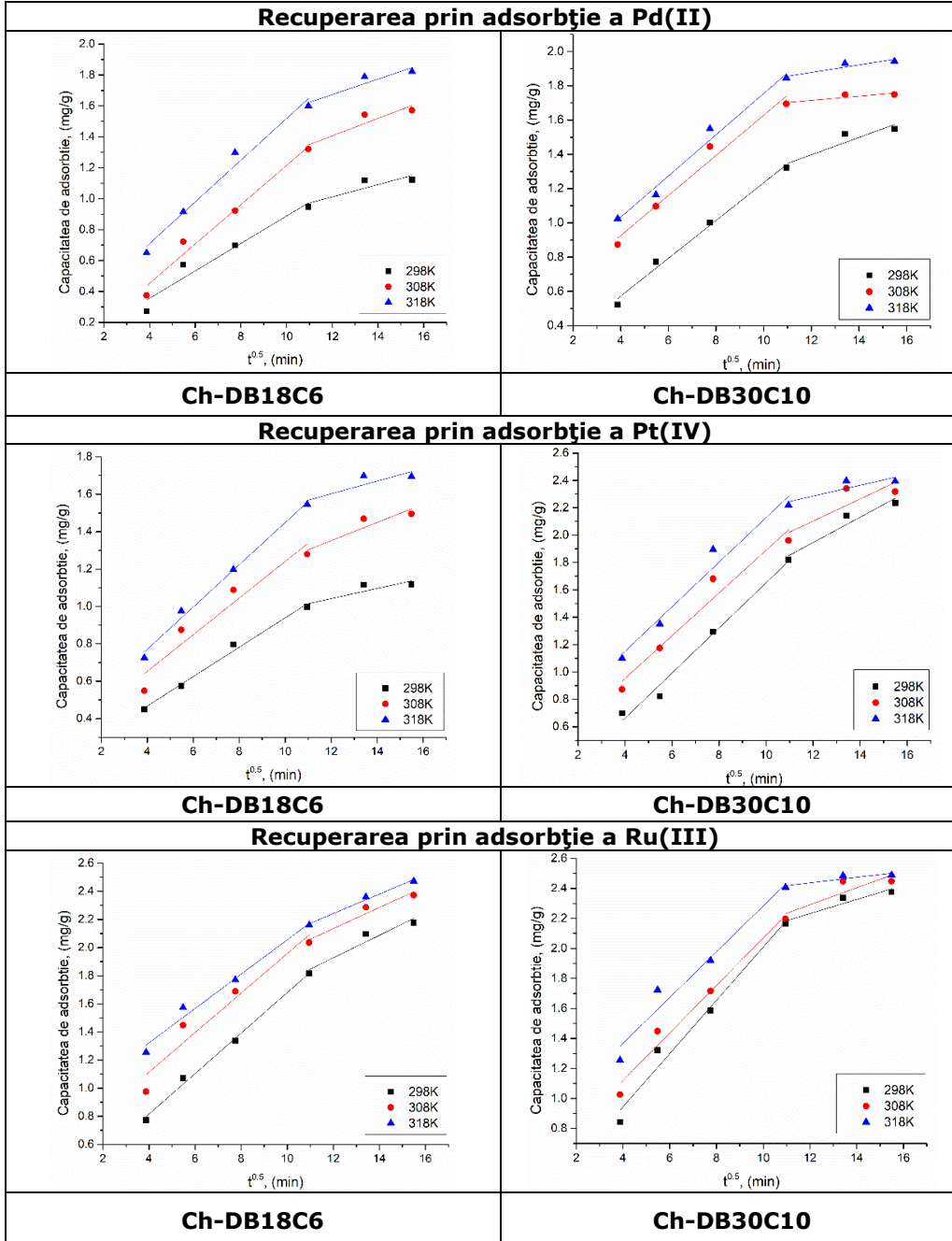


Figura 5.17. Modelele pentru difuzia intraparticulă pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10



**Tabelul 5.17.** Parametrii cinetici pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182, 183]

Materialul	$Me^{n+}$	Modelul cinetic de pseudo-ordin unu				
		Temp. [K]	$q_{e,exp}$ [mg/g]	$k_1$ [ $min^{-1}$ ]	$q_{e,calc}$ [mg/g]	$R^2$
Ch-DB18C6	Pd(II)	298	0,95	0,0029	1,61	0,9053
		308	1,32	0,0060	1,57	0,9520
		318	1,60	0,0093	1,35	0,9676
	Pt(IV)	298	0,99	0,0031	1,29	0,9022
		308	1,27	0,0061	1,14	0,9446
		318	1,54	0,0113	1,13	0,9461
	Ru(III)	298	1,81	0,0067	1,88	0,9796
		308	2,04	0,0085	1,59	0,9840
		318	2,16	0,0102	1,49	0,9982
Ch-DB30C10	Pd(II)	298	1,52	0,0054	1,43	0,9515
		308	1,75	0,0069	1,46	0,8567
		318	1,93	0,0136	1,48	0,9579
	Pt(IV)	298	2,14	0,0109	2,08	0,9941
		308	2,34	0,0136	2,07	0,9713
		318	2,39	0,0220	2,20	0,9854
	Ru(III)	298	2,34	0,012	1,73	0,9808
		308	2,44	0,013	1,61	0,9887
		318	2,50	0,023	1,68	0,9716
<b>Modelul cinetic de pseudo-ordin doi</b>						
Ch-DB18C6	Pd(II)	298	0,95	0,0502	1,40	<b>0,9918</b>
		308	1,32	0,1304	2,01	<b>0,9939</b>
		318	1,60	0,2574	2,11	<b>0,9990</b>
	Pt(IV)	298	0,99	0,0636	1,28	<b>0,9974</b>
		308	1,27	0,1528	1,69	<b>0,9978</b>
		318	1,54	0,2438	1,91	<b>0,9973</b>
	Ru(III)	298	1,81	0,3837	2,10	<b>0,9936</b>
		308	2,04	0,6369	2,12	<b>0,9975</b>
		318	2,16	0,9239	2,37	<b>0,9966</b>

Tabel 5.17 Continuare

Materialul	Me <sup>n+</sup>	Modelul cinetic de pseudo-ordin doi					
		Temp. [K]	q <sub>e,exp</sub> [mg g <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> [min <sup>-1</sup> ]	q <sub>e,calc</sub> [mg/g]	R <sup>2</sup>	
Ch-DB30C10	Pd(II)	298	1,52	0,2916	1,70	<b>0,9969</b>	
		308	1,75	0,3702	1,90	<b>0,9990</b>	
		318	1,93	0,4732	2,12	<b>0,9986</b>	
	Pt(IV)	298	2,14	0,3584	2,64	<b>0,9985</b>	
		308	2,34	0,5345	2,66	<b>0,9952</b>	
		318	2,39	0,7632	2,81	<b>0,9975</b>	
	Ru(III)	298	2,34	0,461	2,43	<b>0,9971</b>	
		308	2,44	0,677	2,49	<b>0,9979</b>	
		318	2,50	0,923	2,60	<b>0,9965</b>	
	<b>Difuzia intraparticulă</b>						
	Ch-DB18C6	Pd(II)	Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>
			298	0.0888	0.9144	0.0396	0.6203
308			0.1272	0.9650	0.0564	0.7354	
Pt(IV)		Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0.0786	0.9681	0.0272	0.6018	
		308	0.0979	0.8869	0.0487	0.7481	
Ru(III)		Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0.1440	0.9926	0.0803	0.8635	
		308	0.1406	0.9087	0.0751	0.9003	
Ch-DB30C10		Pd(II)	Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>
			298	0.1102	0.9855	0.0507	0.7510
			308	0.1172	0.9621	0.0122	0.6084
	Pt(IV)	Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0.1649	0.9798	0.0926	0.8685	
		308	0.1562	0.9369	0.0809	0.4931	
	Ru(III)	Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0.1774	0.9671	0.0472	0.8146	
		308	0.1583	0.9686	0.0566	0.5826	
	318	0.1525	0.9421	0.0185	0.6674		

Prin reprezentarea liniară a  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  s-a determinat constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu ( $k_1$ ), iar prin reprezentarea liniară a  $t/q_t = f(t)$  s-a calculat constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin doi ( $k_2$ ).

Procesul de adsorbție se pliază pe unul dintre cele două modele prezentate dacă coeficientul de corelare,  $R^2$ , este cât mai aproape de 1. Un alt factor care influențează alegerea modelului cinetic care descrie procesul de adsorbție, îl reprezintă capacitatea de adsorbție obținută experimental ( $q_{e,exp}$ ), să fie apropiată de cea calculată cu ajutorul modelului cinetic ( $q_{e,calc}$ ).

Analizând datele experimentale obținute în **Tabelul 5.17.**, se observă faptul că factorul de corelație,  $R^2$ , pentru cele trei temperaturi, cel mai apropiat de 1, având  $q_{e,exp}$  cel mai apropiat de  $q_{e,calc}$ . este obținut în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin doi. Datorită acestor rezultate obținute, putem spune că procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pentru cele două materiale Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 este descris cel mai bine de modelul cinetic de pseudo-ordin doi.

Datele experimentale cinetice au fost prelucrate conform modelului lui Weber și Morris, la cele 3 temperaturi de lucru pentru a distinge dacă difuzia prin film sau intraparticulă reprezintă etapa determinantă de viteză.

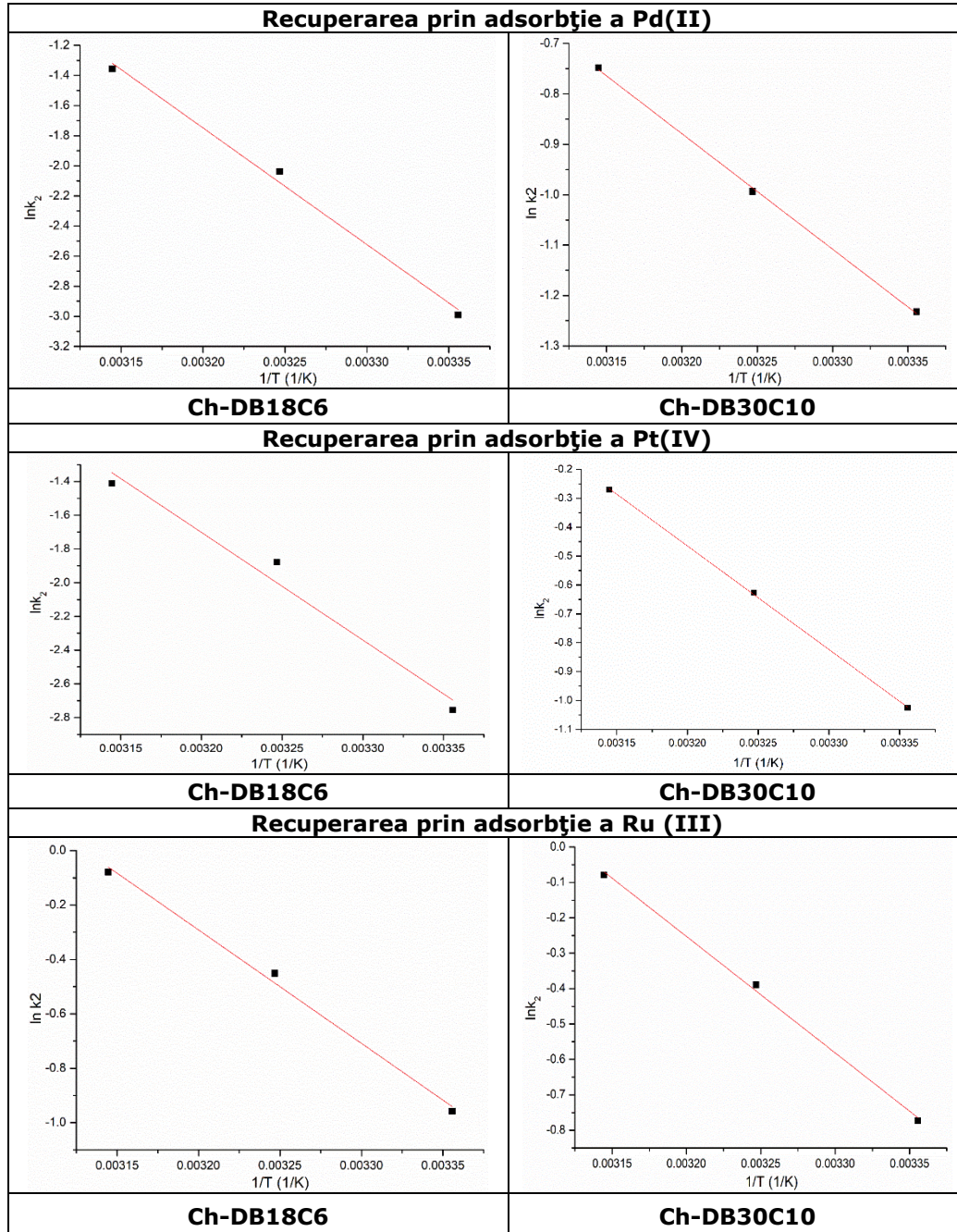
În urma prelucrării datelor experimentale s-a observat că mecanismul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  se realizează în mai multe etape, deoarece dreptele obținute prin reprezentarea grafică a dependenței lui  $q_t = f(t^{1/2})$  la diferite temperaturi, nu trec prin origine ( $C = 0$ ). Astfel putem afirma că atât difuzia intraparticulă, cât și difuzia prin film influențează cinetica procesului de adsorbție.

De asemenea, din datele prezentate în **Tabelul 5.17.** se observă faptul că odată cu creșterea temperaturii crește și valoarea constantei de difuzie ( $K_{diff}$ ). Totodată, se observă că constantele de difuzie pentru etapa 1 sunt mai mari decât constantele de difuzie pentru etapa 2, ceea ce ne permite să afirmăm că determinantă de viteză este etapa 1 și că în etapa 2 procesul este mai lent [132].

#### f) Energia de activare

Datorită faptului că reacțiile chimice au un rol important în controlarea vitezei procesului de adsorbție, este necesar să se calculeze energia minimă necesară transformării reactanților în produși de reacție. Astfel, s-a calculat energia de activare necesară adsorbției ionilor  $Me^{n+}$  pentru cele două materiale Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10. Cu ajutorul constantei de viteză,  $k_2$  și a ecuației lui Arrhenius, din reprezentarea grafică a  $\ln k_2 = f(1/T)$  (**Figura 5.18.**), s-a obținut o dreaptă, din a cărei pantă a fost calculată energia de activare,  $E_a$ .

În **Tabelul 5.18.** sunt prezentate valorile energiei de activare pentru fiecare ion metalic și pentru fiecare material.



**Figura 5.18.** Ecuția Arrhenius pentru adsorbția ionilor Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe materialele Ch-DB18C6 respectiv Ch-DB30C10 [182,183]

**Tabelul 5.18.** Energiile de activare pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182,183]

	Ch-DB18C6		Ch-DB30C10	
	$E_a$ , [kJ/mol]	$R^2$	$E_a$ , [kJ/mol]	$R^2$
Pd(II)	64,5	0,9940	19,1	0,9984
Pt(IV)	53,1	0,9760	36,4	0,9960
Ru(III)	34,7	0,9952	27,3	0,9920

Știind că valoarea energiei de activare,  $E_a$ , generează informații despre natura procesului de adsorbție, din datele prezentate în **Tabelul 5.18.** se constată faptul că recuperarea prin adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe cele două materiale este de natură fizică sau fizico-chimică [120].

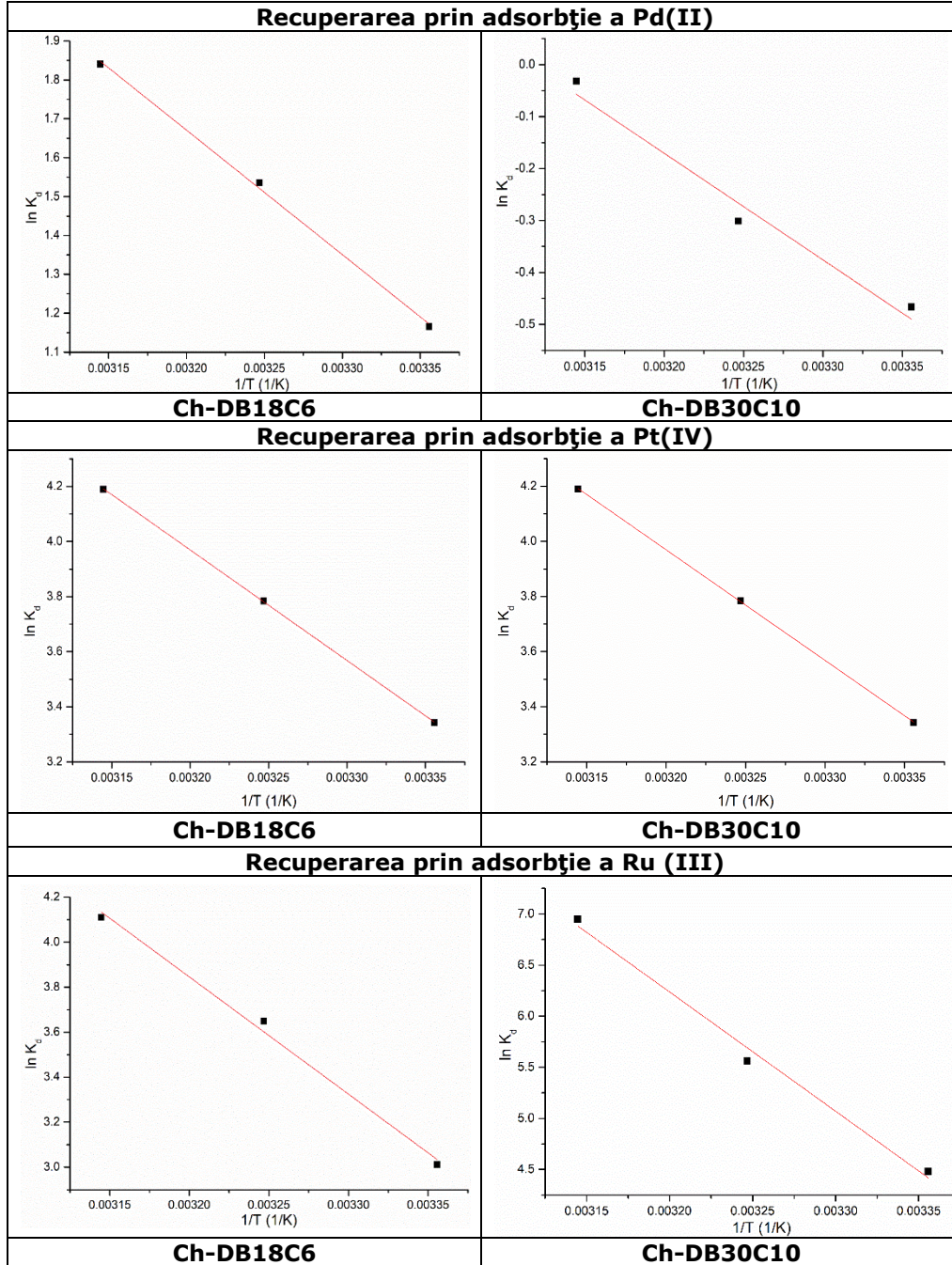
Se observă faptul că pentru materialul Ch-DB18C6 utilizat pentru recuperarea celor trei ioni metalici necesită energia de activare,  $E_a$  cea mai mare, spre deosebire de cazul în care se utilizează materialul Ch-DB30C10. Acest fapt poate fi pus pe seama funcționalizării mult mai eficiente a suportului de chitosan, nefiind necesară foarte multă energie pentru inițierea interacțiunilor.

#### g) Studii termodinamice

În domeniul de temperatură 298-318K s-au determinat parametrii termodinamici pentru procesul de adsorbție al ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10. Stabilirea acestor parametrii, ne oferă informații legate de spontaneitatea procesului de adsorbție, respectiv dacă acesta este sau nu influențat de temperatură.

Performanțele adsorbative ale materialelor sunt descrise de către variabile termodinamice și anume variația entalpiei libere ( $\Delta H^\circ$ ), a entropiei libere ( $\Delta S^\circ$ ) și a energiei libere Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), care a ajutat la stabilirea mecanismului de adsorbție.

Din panta dreptei a reprezentării grafice  $\ln K_d = f(1/T)$  (**Figura 5.19.**) au fost obținute valorile variațiilor entropiei și a entalpiei, iar prin intermediul ecuației van't Hoff, a fost calculată variația energiei libere Gibbs. Parametrii termodinamici rezultați sunt prezentați în **Tabelul 5.19.**



**Figura 5.19.** Dependența  $\ln K_d$  funcție de  $1/T$  pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialul Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182,183]

**Tabelul 5.19.** Parametrii termodinamici pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182,183]

Materialul	$Me^{n+}$	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta S^\circ$ [J/mol·K]	$\Delta G^\circ$ [kJ/mol]			$R^2$
				298 K	308 K	318 K	
Ch-DB18C6	Pd(II)	26,6	99,1	-2,84	-3,37	-4,90	0,9974
	Pt(IV)	21,3	83,3	-3,47	-4,30	-5,14	0,9981
	Ru(III)	43,3	171	-7,07	-9,60	-10,1	0,9946
Ch-DB30C10	Pd(II)	22,0	90,6	-5,00	-5,90	-6,80	0,9984
	Pt(IV)	33,4	141	-8,37	-9,78	-11,2	0,9999
	Ru(III)	97,1	362	-10,9	-14,6	-18,2	0,9981

Valorile pozitive ale entalpiei libere,  $\Delta H^\circ$ , demonstrează faptul că energia utilizată pentru punerea în contact a ionilor  $Me^{n+}$  cu suprafața materialelor cu proprietăți adsorbante, reprezintă energia necesară procesului de adsorbție. Afinitatea față de ionii  $Me^{n+}$  generează interacțiuni electrostatice și poate da complexare printr-un proces endoterm, care este în concordanță cu abilitățile pe care le are adsorbția la temperaturi ridicate.

Valorile variației energiei libere, Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , calculată din datele experimentale sunt negative, care în valoare absolută cresc odată cu temperatura, indicând faptul că adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 reprezintă un proces spontan și natural.

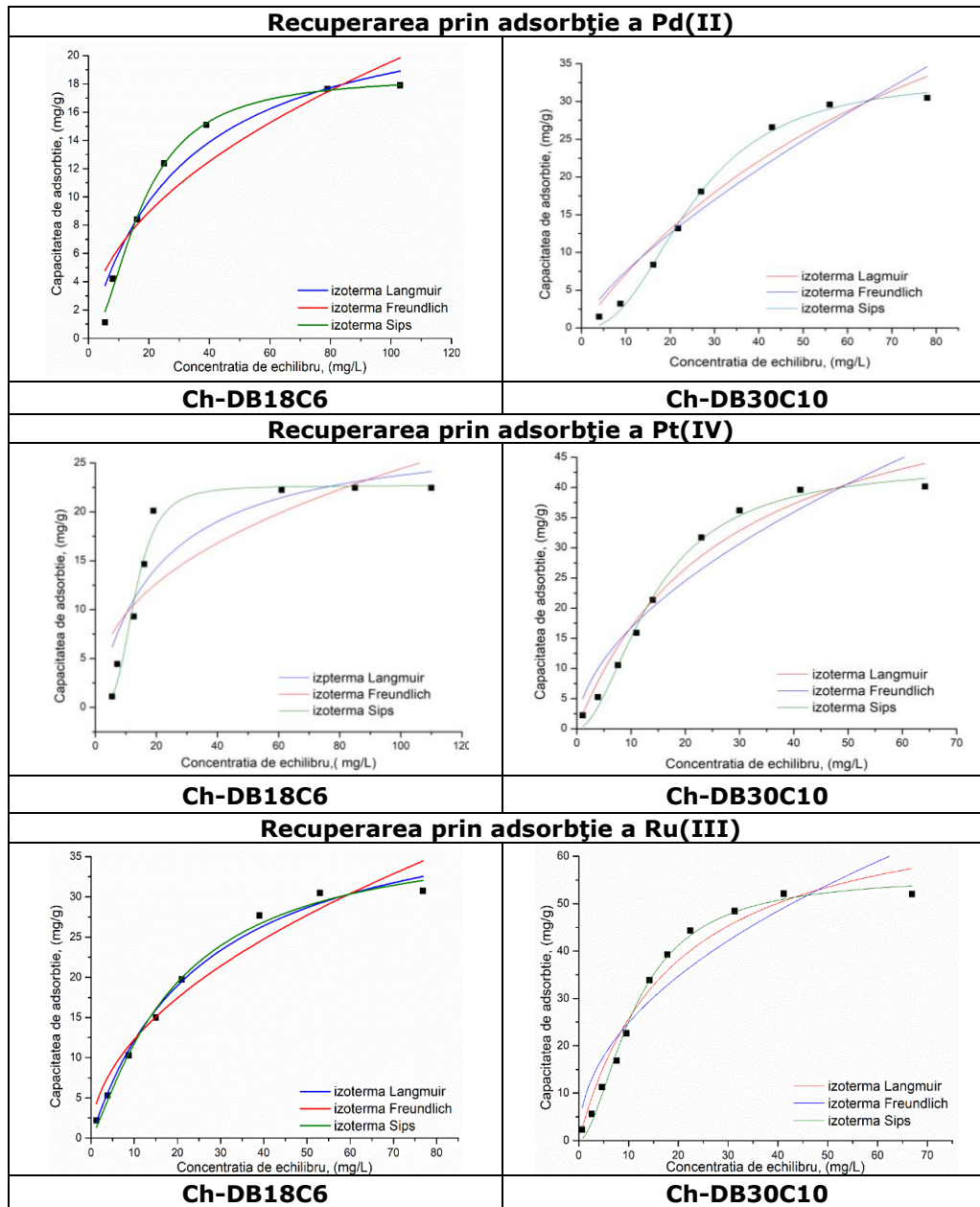
Valorile pozitive ale variației entropiei libere,  $\Delta S^\circ$ , sugerează faptul că procesul de adsorbție se intensifică la interfața material/soluție și faptul că, gradul de dezordine al particulelor crește odată cu creșterea temperaturii, ceea ce poate fi atribuit modificării de la suprafața materialului. **Astfel, adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe suprafața materialelor studiate reprezintă un proces endoterm și spontan.**

#### h) Studii de echilibru

O cerință de bază pentru a înțelege mecanismul procesului de adsorbție o reprezintă stabilirea datelor de echilibru, cunoscute în general, drept izoterme de adsorbție.

Astfel, prin modelarea matematică a datelor experimentale obținute, utilizând 3 izoterme de echilibru cunoscute și anume izoterma Langmuir, izoterma Freundlich și o izotermă derivată din cele două, izoterma Sips, s-a studiat comportarea ionilor  $Me^{n+}$  la suprafața materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10, în timpul procesului de adsorbție, prin variația concentrației inițiale ionilor  $Me^{n+}$  din soluție, la timpul de contact de 180 min, temperatura 298K și  $pH < 3$ . De asemenea s-a determinat și coeficientul de corelare,  $R^2$ , pentru a stabili izoterma care descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe cele două materiale.

Izotermele de adsorbție ale ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 sunt prezentate în **Figura 5.20.**, iar parametrii izotermelor obținute prin modelarea matematică sunt prezentați în **Tabelul 5.20.**



**Figura 5.20.** Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips a procesului de adsorbție a ionilor Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182, 183]



**Tabelul 5.20** Parametrii izotermelor de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția ionilor Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [182, 183]

$Me^{n+}$	Ch-DB18C6				Ch-DB30C10			
	Izoterma Langmuir							
	$q_{m,exp}$ [mg/g]	$K_L$ [L/g]	$q_L$ [mg/g]	$R^2$	$q_{m,exp}$ [mg/g]	$K_L$ [L/g]	$q_L$ [mg/g]	$R^2$
Pd(II)	17,6	0,051	20,3	0,8968	30,0	0,011	71,9	0,9434
Pt(IV)	22,4	0,050	28,4	0,8928	40,0	0,036	65,6	0,9615
Ru(III)	30,4	0,040	40,4	0,9887	52,1	0,053	73,6	0,9626
Izoterma Freundlich								
$Me^{n+}$	$K_F$ [mg/g]	$1/n_F$	$R^2$	$K_F$ [mg/g]	$1/n_F$	$R^2$		
Pd(II)	2,80	0,30	0,8631	7,33	0,7468	0,9111		
Pt(IV)	3,70	0,40	0,7897	4,71	0,550	0,8980		
Ru(III)	3,80	0,50	0,9450	8,19	0,481	0,8764		
Izoterma Sips								
$Me^{n+}$	$K_S$	$q_s$ [mg/g]	$1/n_s$	$R^2$	$K_S$	$q_s$ [mg/g]	$1/n_s$	$R^2$
Pd(II)	0,001	19,2	0,60	0,9904	0,004	33,1	0,14	0,9959
Pt(IV)	0,003	22,6	0,80	0,9901	0,071	43,9	0,12	0,9918
Ru(III)	0,027	33,1	0,30	0,9908	0,013	55,9	0,78	0,9931

Din datele prezentate în **Tabelul 5.20** se poate observa faptul că, pentru ambele materiale cu proprietăți adsorbate, Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10, utilizate pentru recuperarea celor trei ioni metalici, valoarea coeficientului de corelație,  $R^2$ , cea mai apropiată de 1, este în cazul izotermei Sips. Acest fapt ne permite să afirmăm că datele experimentale se corelează cel mai bine conform acestei izoterme.

Comparând capacitățile de adsorbție obținute pentru izoterma Sips cu cele obținute experimental, se observă că valorile sunt apropiate, fapt care contribuie la alegerea acestei izoterme ca fiind izoterma care descrie procesul de adsorbție.

Analizând valoarea factorului de eterogenitate,  $n_s$ , ( $n_s < 1$ ), putem afirma că există probabilitatea ca procesul de adsorbție să aibă loc prin migrarea ionilor metalici din faza apoasă pe suprafața materialului adsorbant, procesul fiind unul eterogen [206].

### 5.1.3. Recuperarea ionilor $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție pe materialele $MgSiO_3$ -DB18C6 și $MgSiO_3$ -DB30C10

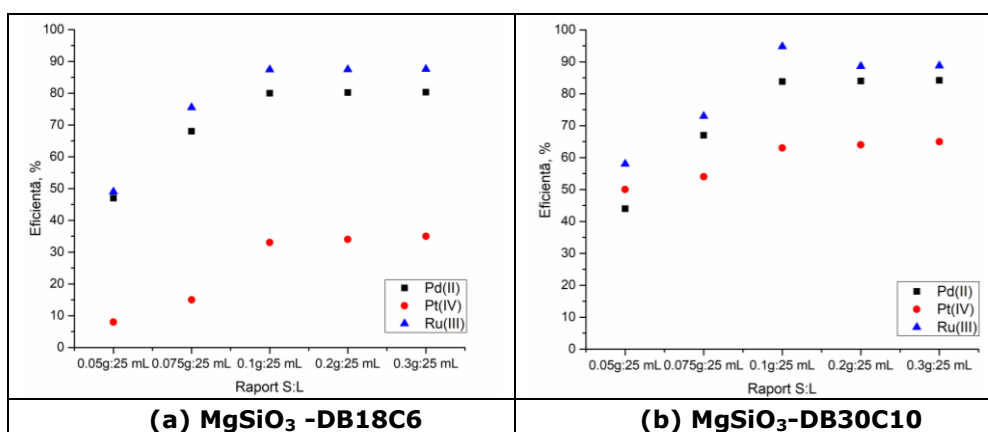
#### a) Influența raportului solid:lichid

Studiile privind influența raportului S:L ajută la stabilirea raportului optim la care se obține cea mai mare eficiență a procesului de adsorbție a  $Me^{n+}$  pe materialele cu proprietăți adsorbante  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10.

Datele experimentale sunt prezentate în **Tabelul 5.21.** și **Figura 5.21.**

**Tabelul 5.21.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pentru materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10

Materialul	$Me^{n+}$	Eficiența, %				
		Raportul S:L, (g:mL)				
		0,05:25	0,075:25	0,1:25	0,2:25	0,3:25
$MgSiO_3$ -DB18C6	Pd(II)	47,0	68,0	80,0	80,2	80,3
	Pt(IV)	8,00	15,0	33,0	34,0	35,0
	Ru(III)	49,0	75,5	87,4	87,5	87,6
$MgSiO_3$ -DB30C10	Pd(II)	44,0	67,0	83,8	84,0	84,2
	Pt(IV)	50,0	54,0	63,0	64,0	65,0
	Ru(III)	58,0	73,0	94,8	88,6	88,8

**Figura 5.21.** Influența raportului S:L, asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pentru materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 (a) și  $MgSiO_3$ -DB30C10 (b)

Conform datelor experimentale obținute se observă faptul că odată cu creșterea raportului S:L, crește eficiența procesului de adsorbție a  $Me^{n+}$ , indiferent de natura materialului. Începând cu raportul S:L=0,1:25 g/mL, eficiența procesului de adsorbție rămâne aproximativ constantă. De asemenea, se constată că materialul  $MgSiO_3$ -DB18C6 prezintă o eficiență mai redusă decât materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10, indiferent de ionul metalic studiat.

Astfel, pentru raportul S:L=0,1:25 g/mL, în cazul adsorbției Pd(II), eficiența maximă obținută este 80,0%, în cazul utilizării  $MgSiO_3$ -DB18C6, față de 83,8% în cazul utilizării  $MgSiO_3$ -DB30C10. În cazul adsorbției Pt(IV), eficiența maximă obținută la același raport S:L este 33,0%, în cazul utilizării  $MgSiO_3$ -DB18C6, față de 63,0% în cazul utilizării  $MgSiO_3$ -DB30C10. În cazul adsorbției Ru(III), eficiența maximă este 87,4%, în cazul utilizării  $MgSiO_3$ -DB18C6, față de 94,8% în cazul utilizării  $MgSiO_3$ -DB30C10.

Metalul adsorbit cu eficiența cea mai bună pe ambele materiale este Ru(III). Studiile ulterioare s-au efectuat pentru **raportul S:L = 0,1:25 g/mL**.

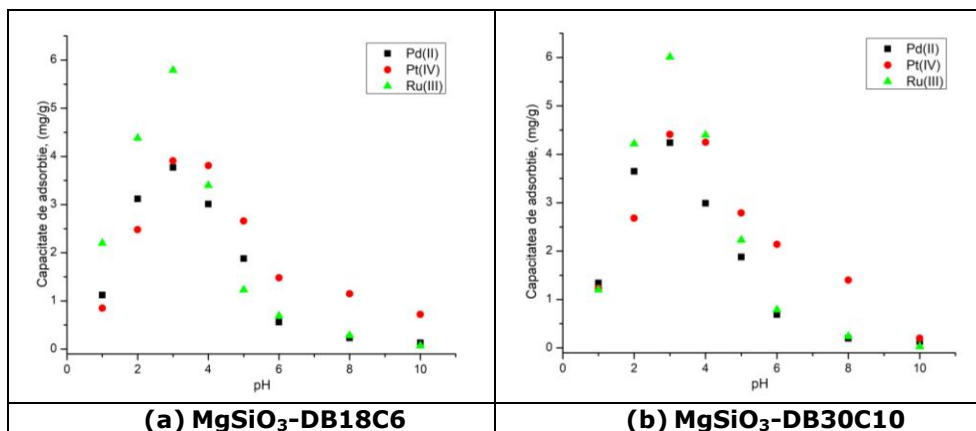
**b) Influența pH-ului asupra procesului de adsorbție**

S-a studiat efectul pH-ului asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6,  $MgSiO_3$ -DB30C10 pentru ionii metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(III).

Datele experimentale obținute sunt prezentate în **Tabelul 5.22.**, iar reprezentarea grafică a influenței pH-ului asupra capacității de adsorbție în **Figura 5.22.** Studiile au fost efectuate pornind de la concentrații inițiale diferite, și anume 20 mg/L Pd(II), 25 mg/L Pt(IV) și 25 mg/L Ru(III).

**Tabelul 5.22.** Influența pH-ului soluției de ioni  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10

$Me^{n+}$	$MgSiO_3$ -DB18C6				$MgSiO_3$ -DB30C10			
	pH	masa [g]	$C_{rez}$ [mg/L]	q [mg/g]	pH	masa [g]	$C_{rez}$ [mg/L]	q [mg/g]
Pd(II)	1,0	0,1007	15,5	1,12	1,0	0,1002	14,6	1,34
	2,0	0,1011	7,39	3,12	2,0	0,1011	5,23	3,65
	3,0	0,1009	4,78	3,77	3,0	0,1009	2,90	4,24
	4,0	0,1015	7,78	3,01	4,0	0,1015	7,86	2,99
	5,0	0,1005	12,4	1,88	5,0	0,1005	12,4	1,88
	6,0	0,1016	17,7	0,56	6,0	0,1016	17,2	0,69
	8,0	0,1014	19,1	0,23	8,0	0,1014	19,2	0,20
	10,0	0,1006	19,5	0,13	10,0	0,1006	19,5	0,13
Pt(IV)	1,0	0,1000	21,6	0,85	1,0	0,1000	20,1	1,23
	2,0	0,1000	15,1	2,48	2,0	0,1000	14,3	2,68
	3,0	0,1004	9,30	3,91	3,0	0,1004	7,30	4,41
	4,0	0,1005	9,70	3,81	4,0	0,1005	7,90	4,25
	5,0	0,1004	14,3	2,66	5,0	0,1004	13,8	2,79
	6,0	0,1030	18,9	1,48	6,0	0,103	16,2	2,14
	8,0	0,1021	20,3	1,15	8,0	0,1021	19,3	1,40
	10,0	0,1003	22,1	0,72	10,0	0,1020	24,2	0,20
Ru(III)	1,0	0,0998	16,2	2,20	1,0	0,0997	20,2	1,20
	2,0	0,1005	7,39	4,38	2,0	0,1002	8,09	4,22
	3,0	0,1005	1,72	5,79	3,0	0,1001	0,94	6,01
	4,0	0,1001	11,4	3,40	4,0	0,1000	7,40	4,40
	5,0	0,1007	20,0	1,23	5,0	0,1004	16,0	2,23
	6,0	0,1008	22,2	0,69	6,0	0,1007	21,8	0,79
	8,0	0,1003	23,9	0,28	8,0	0,1003	24,0	0,24
	10,0	0,1005	24,7	0,07	10,0	0,1004	24,9	0,03



**Figura 5.22.** Influența pH-ului soluției de ioni  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 [184]

Analizând datele experimentale obținute, respectiv reprezentările grafice, se poate observa faptul că, odată cu creșterea pH-ului în intervalul 1-3, capacitatea de adsorbție a materialelor crește, atingând valoarea maximă la pH=3.

Conform diagramei de distribuție a speciilor Pd(II), la pH=3, specia adsorbită este  $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$  [203].

Speciile Pt(IV) specifice, funcție de pH sunt  $PtOH^+$ , sau  $Pt(OH)_2(aq)$  sau chiar  $Pt^{2+}$  [204].

Ruteniul hidrolizează puternic la pH<4. Formele hidrolizate a ionilor de Ru(III) sunt  $[Ru(H_2O)]_6^{3+}$ ,  $[Ru(OH)(H_2O)]_5^{2+}$  sau  $[Ru(OH)_2(H_2O)]_4^+$  [205].

Pentru studiile ulterioare **pH-ul optim**, privind recuperarea prin adsorbție a  $Me^{n+}$  din soluții apoase, pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 **a fost pH=3**.

### c) Influența timpului de contact și a temperaturii asupra procesului de adsorbție

Temperatura, respectiv timpul de contact dintre ionii metalici din soluție și materialul cu proprietăți adsorbante sunt parametri care au influență asupra procesului de adsorbție.

În acest scop, s-au efectuat studii pentru a stabili timpul optim de contact dintre materialele cu proprietăți adsorbante ( $MgSiO_3$ -DB18C6,  $MgSiO_3$ -DB30C10) și ionii  $Me^{n+}$  din soluție, variind temperatura în domeniul 298-318K și timpul de contact între 15-240 minute, raport S:L=0,1:25 g:mL și pH<3, pornind de la o concentrație inițială de 20 mg/L Pd(II), 25 mg/L Pt(IV) și 25 mg/L Ru(III). Datele experimentale obținute sunt prezentate în **Tabelul 5.23.** și **Figura 5.23.**

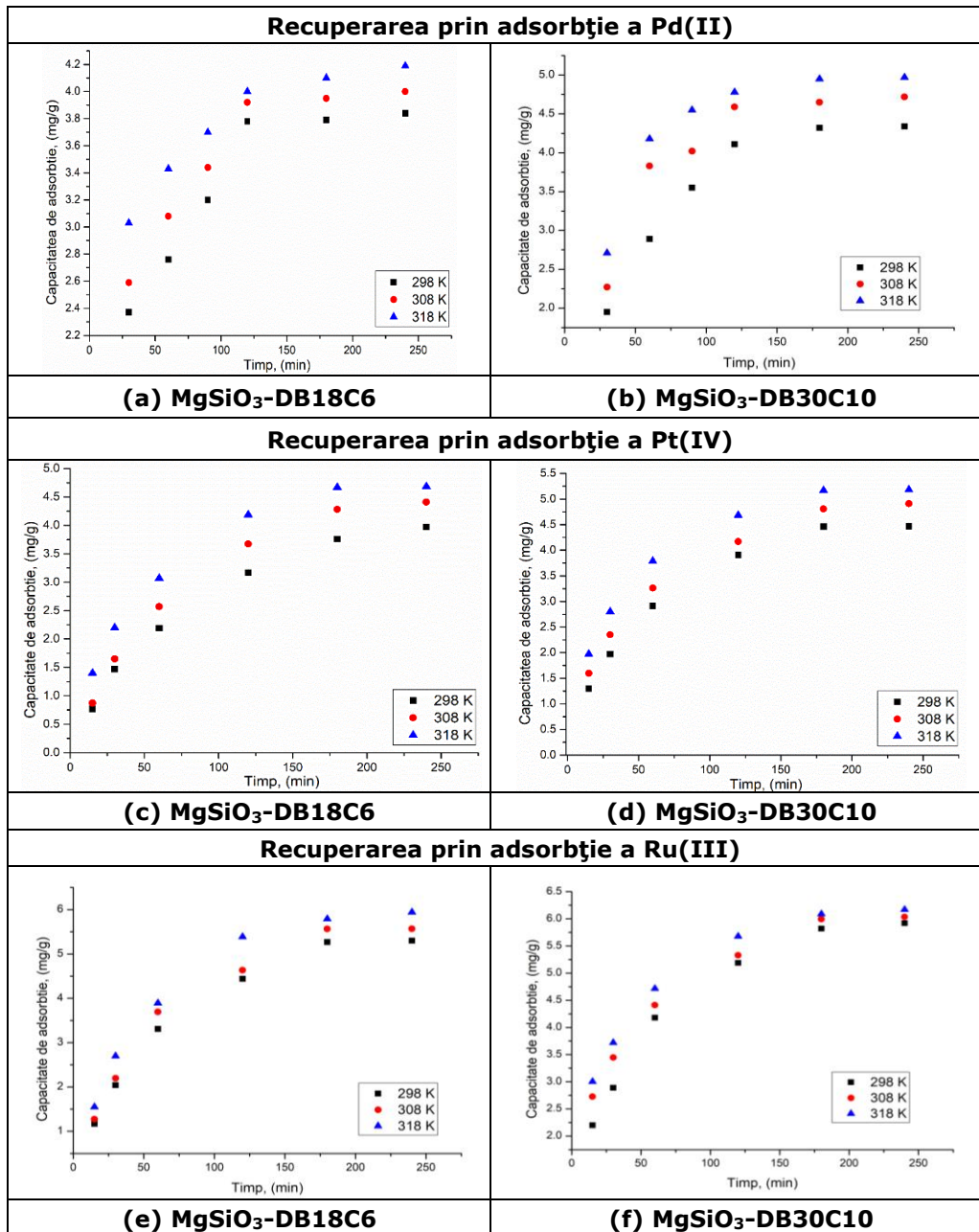
**Tabelul 5.23.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10

$Me^{n+}$	$MgSiO_3$ -DB18C6				$MgSiO_3$ -DB30C10			
	<b>Pd (II)</b>	<b>298 K</b>						
<b>Timp, [min]</b>		<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>
15		0,1001	10,5	2,37	30	0,1001	12,2	1,95
30		0,1000	8,98	2,76	60	0,1000	8,45	2,89
60		0,1000	7,20	3,20	90	0,1000	5,8	3,55
120		0,1000	5,70	3,58	120	0,1000	3,55	4,11
180		0,1002	4,80	3,79	180	0,1002	2,70	4,32
240		0,1002	4,60	3,84	240	0,1002	2,60	4,34
<b>308 K</b>								
<b>Timp, [min]</b>		<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>
15		0,1002	9,60	2,59	30	0,1001	10,9	2,27
30		0,1000	7,70	3,08	60	0,1000	4,70	3,83
60		0,1003	6,20	3,44	90	0,1002	3,90	4,02
120		0,1001	5,10	3,72	120	0,1002	1,60	4,59
180		0,1000	4,20	3,95	180	0,1000	1,40	4,65
240		0,1000	4,00	4,00	240	0,1001	1,10	4,72
<b>318 K</b>								
<b>Timp, [min]</b>		<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>
15		0,1000	7,90	3,03	30	0,0995	9,23	2,71
30		0,1001	6,26	3,43	60	0,1002	3,263	4,18
60		0,1000	5,20	3,70	90	0,1000	1,80	4,55
120		0,1001	4,10	3,97	120	0,1002	0,85	4,78
180		0,1000	3,60	4,10	180	0,1000	0,21	4,95
240		0,1002	3,20	4,19	240	0,1000	0,14	4,97
<b>Pt (IV)</b>	<b>298 K</b>							
	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>
	15	0,1002	21,9	0,77	15	0,1002	19,8	1,30
	30	0,1003	19,1	1,47	30	0,1003	17,1	1,97
	60	0,1005	16,2	2,19	60	0,1005	13,3	2,91
	120	0,1003	12,3	3,17	120	0,1003	9,30	3,91
	180	0,1004	9,90	3,76	180	0,1004	7,10	4,46
	240	0,1007	9,00	3,97	240	0,1007	7,00	4,47
	<b>308 K</b>							
	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>	<b>Timp, [min]</b>	<b>Masa, [g]</b>	<b><math>C_{rez}</math>, [mg/L]</b>	<b><math>q</math>, [mg/g]</b>
	15	0,1002	21,5	0,87	15	0,1002	18,6	1,60
	30	0,1000	18,4	1,65	30	0,1000	15,6	2,35
	60	0,1011	14,6	2,57	60	0,1011	11,8	3,26
	120	0,1007	10,2	3,67	120	0,1007	8,20	4,17
	180	0,1004	7,80	4,28	180	0,1004	5,40	4,88
	240	0,1003	7,30	4,41	240	0,1003	5,30	4,91

Tabel 5.23. Continuare

318 K								
Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	
15	0,1000	19,4	1,40	15	0,1000	17,1	1,98	
30	0,1000	16,2	2,20	30	0,1000	13,8	2,80	
60	0,1002	12,7	3,07	60	0,1002	9,80	3,79	
120	0,1003	8,20	4,19	120	0,1003	6,20	4,69	
180	0,1001	6,30	4,67	180	0,1001	4,30	5,17	
240	0,1003	6,20	4,69	240	0,1003	4,20	5,18	
298 K								
Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	
15	0,1002	20,3	1,17	15	0,1002	16,2	2,20	
30	0,1003	16,8	2,04	30	0,1003	13,4	2,89	
60	0,1004	11,7	3,31	60	0,1004	8,22	4,18	
120	0,1006	7,12	4,44	120	0,1006	4,12	5,19	
180	0,1006	3,80	5,27	180	0,1001	1,70	5,82	
240	0,1004	3,70	5,30	240	0,1001	1,30	5,92	
308 K								
Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	
15	0,1000	19,9	1,28	15	0,1000	14,1	2,73	
30	0,1001	16,2	2,20	30	0,1001	11,2	3,45	
60	0,1002	10,2	3,69	60	0,1002	7,32	4,41	
120	0,1007	6,33	4,64	120	0,1007	3,53	5,33	
180	0,1006	2,60	5,57	180	0,1006	0,88	5,99	
240	0,1001	2,70	5,57	240	0,1001	0,84	6,03	
318 K								
Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	Timp, [min]	Masa, [g]	C <sub>rez</sub> , [mg/L]	q, [mg/g]	
15	0,1000	18,8	1,55	15	0,1000	12,9	3,00	
30	0,1001	14,2	2,70	30	0,1001	10,1	3,72	
60	0,1002	9,40	3,89	60	0,1002	6,10	4,72	
120	0,1007	3,30	5,39	120	0,1007	2,13	5,68	
180	0,1006	1,70	5,79	180	0,1006	0,50	6,09	
240	0,1001	1,20	5,94	240	0,1001	0,30	6,17	

Ru  
(III)



**Figura 5.23.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 [184]

Analizând rezultatele obținute se observă faptul că, odată cu creșterea timpului de contact, respectiv a temperaturii, capacitatea de adsorbție a materialelor

crește. Astfel, pentru materialele adsorbante  $\text{MgSiO}_3\text{-DB18C6}$  și  $\text{MgSiO}_3\text{-DB30C10}$  maximul capacității de adsorbție în cazul ionilor Pd(II), Pt(IV) și Ru(III), a fost obținut pentru un timp de contact de 180 minute [184].

Prin creșterea temperaturii și a timpului de contact, eficiența procesului de adsorbție se îmbunătățește. Deoarece se observă că odată cu creșterea temperaturii capacitatea de adsorbție crește nesemnificativ, din considerente economice nu este necesar să se lucreze la temperaturi ridicate.

Datele obținute sunt prezentate sintetic, sunt prezentate în **Tabelul 5.24**.

**Tabelul 5.24.** Influența timpului de contact și a temperaturii asupra capacității de adsorbție a materialelor  $\text{MgSiO}_3\text{-DB18C6}$  și  $\text{MgSiO}_3\text{-DB30C10}$

Materialul $\text{Me}^{n+}$	Ch-DB18C6		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
t, [min]	180		
T, [K]	298		
q, mg/g	3,79	3,76	5,27
Materialul $\text{Me}^{n+}$	Ch-DB30C10		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
t, [min]	180		
T, [K]	298		
q, [mg/g]	4,32	4,46	5,82

Din datele prezentate în **Tabelul 5.24**, se constată că materialul  $\text{MgSiO}_3\text{-DB30C10}$  prezintă capacități de adsorbție mai mari decât materialul  $\text{MgSiO}_3\text{-DB18C6}$ , pentru toți cei 3 ioni metalici.

Pentru studiile ulterioare, **timpul de contact ales a fost de 180 minute și temperatura 298K.**

#### d) Influența concentrației inițiale asupra procesului de adsorbție

Pentru a se estima încărcarea maximă a suprafeței adsorbantului  $\text{MgSiO}_3\text{-DB18C6}$  și  $\text{MgSiO}_3\text{-DB30C10}$  cu ionii metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(III), s-au efectuat studii privind efectul concentrației ionilor  $\text{Me}^{n+}$  asupra procesului de adsorbție.

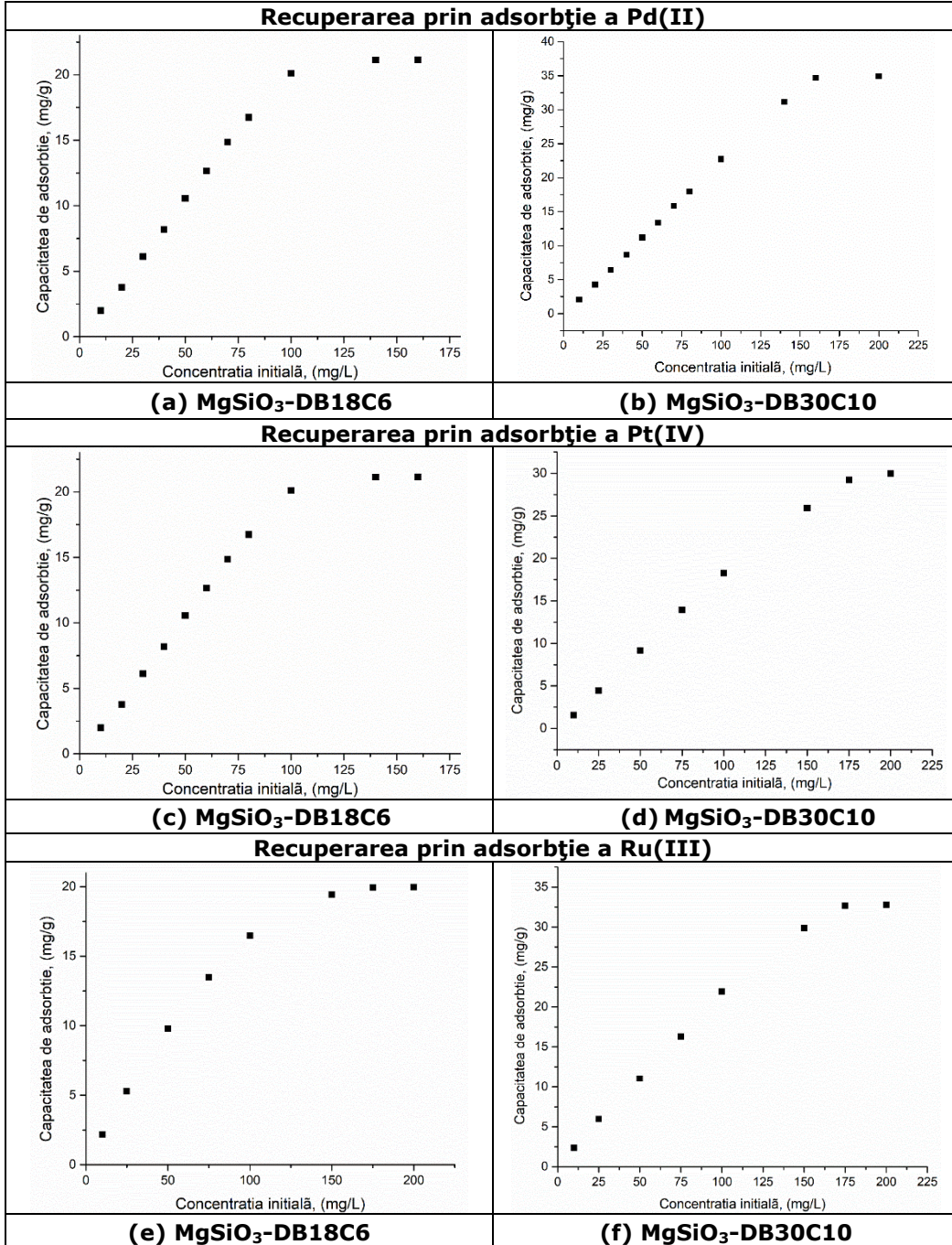
În acest scop s-a variat concentrația inițială a  $\text{Me}^{n+}$  funcție de capacitatea de adsorbție. În momentul în care capacitatea de adsorbție a materialului rămâne constantă, se atinge starea de echilibru a materialului.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în **Tabelul 5.25**, și în **Figura 5.24**.



**Tabelul 5.25.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10

$Me^{n+}$	$MgSiO_3$ -DB18C6				$MgSiO_3$ -DB30C10			
	$C_i$ , [mg/L]	Masa, [g]	$C_{rez}$ , [mg/L]	$q$ , [mg/g]	$C_i$ , [mg/L]	Masa, [g]	$C_{rez}$ , [mg/L]	$q$ , [mg/g]
<b>Pd (II)</b>	10	0,1007	2,00	1,99	10	0,1007	1,62	2,08
	20	0,1000	4,90	3,78	20	0,1000	2,90	4,28
	30	0,1008	5,33	6,12	30	0,1008	4,16	6,41
	40	0,1010	6,99	8,17	40	0,1010	5,00	8,66
	50	0,0992	8,10	10,6	50	0,0992	5,59	11,2
	60	0,1004	9,21	12,7	60	0,1004	6,21	13,4
	70	0,1002	10,5	14,9	70	0,1002	6,48	15,9
	80	0,1012	12,2	16,8	80	0,1012	7,20	18,0
	100	0,1009	18,8	20,1	100	0,1009	8,17	22,8
	140	0,1019	53,9	21,1	140	0,1019	12,9	31,2
	160	0,1005	75,0	21,1	160	0,1005	20,5	34,7
<b>Pt (IV)</b>	10	0,1004	6,70	0,82	10	0,1004	3,70	1,57
	25	0,1005	9,20	3,93	25	0,1005	7,20	4,43
	50	0,1005	15,2	8,66	50	0,1005	13,2	9,15
	75	0,1007	22,9	12,9	75	0,1007	18,9	13,9
	100	0,1007	38,5	15,3	100	0,1007	26,5	18,3
	150	0,1001	85,0	16,2	150	0,1001	46,2	25,9
	175	0,1002	109	16,5	175	0,1002	57,9	29,2
	200	0,1002	134	16,5	200	0,1002	79,9	30,0
<b>Ru (III)</b>	10	0,1004	1,26	2,18	10	0,1004	0,52	2,36
	25	0,1001	3,80	5,29	25	0,1001	1,10	5,97
	50	0,1004	10,7	9,79	50	0,1004	5,70	11,0
	75	0,1001	21,0	13,5	75	0,1001	9,90	16,3
	100	0,1001	34,0	16,5	100	0,1001	12,2	21,9
	150	0,1003	72,0	19,4	150	0,1003	30,2	29,9
	175	0,1001	95,2	19,9	175	0,1001	44,2	32,7
	200	0,1002	120	20,0	200	0,1002	68,7	32,8



**Figura 5.24.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3-DB18C6$  și  $MgSiO_3-DB30C10$  [184]

Rezultatele experimentale obținute demonstrează faptul că odată cu creșterea concentrației inițiale a  $Me^{n+}$ , crește cantitatea de metal adsorbită pe suprafața materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, datorită spațiilor libere disponibile în masa materialului adsorbant.

În **Tabelul 5.26.** sunt prezentate sintetic, datele experimentale obținute pentru capacitatea de adsorbție,  $q$  pentru materialele studiate și concentrația maximă a ionilor  $Me^{n+}$ .

**Tabelul 5.26.** Influența concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție a materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10

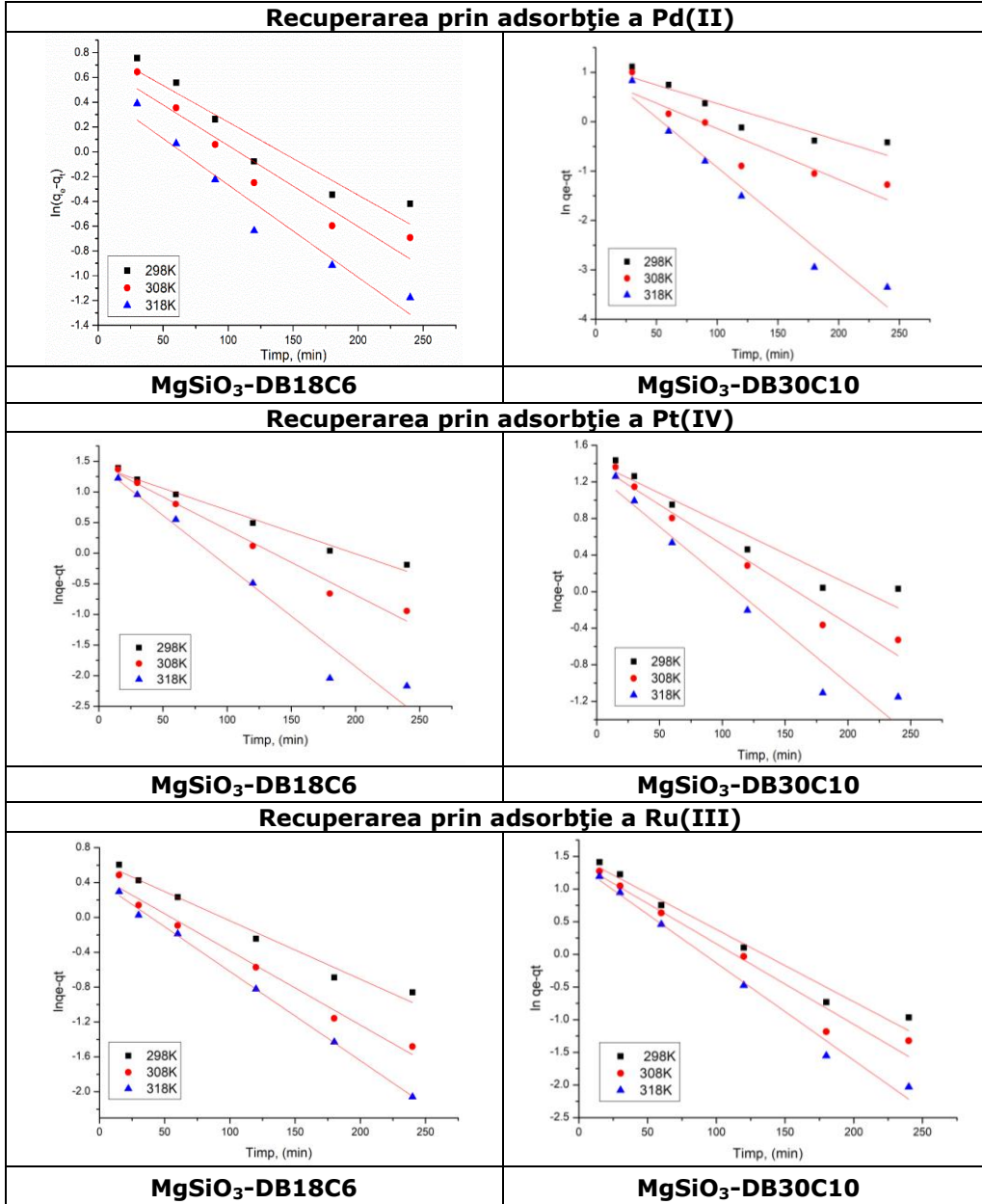
Materialul $Me^{n+}$	$MgSiO_3$ -DB18C6		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
$q_{max}$ , [mg/g]	21,1	16,5	20,0
$C_e$ , [mg/L]	160	200	200
Materialul $Me^{n+}$	$MgSiO_3$ -DB30C10		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
$q_{max}$ , [mg/g]	34,7	30,0	32,8
$C_e$ , [mg/L]	160	200	200

Din datele prezentate în **Tabelul 5.26.** se observă faptul că materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10 prezintă capacitățile de adsorbție cele mai semnificative pentru ionii metalici studiați față de materialul  $MgSiO_3$ -DB18C6 [184].

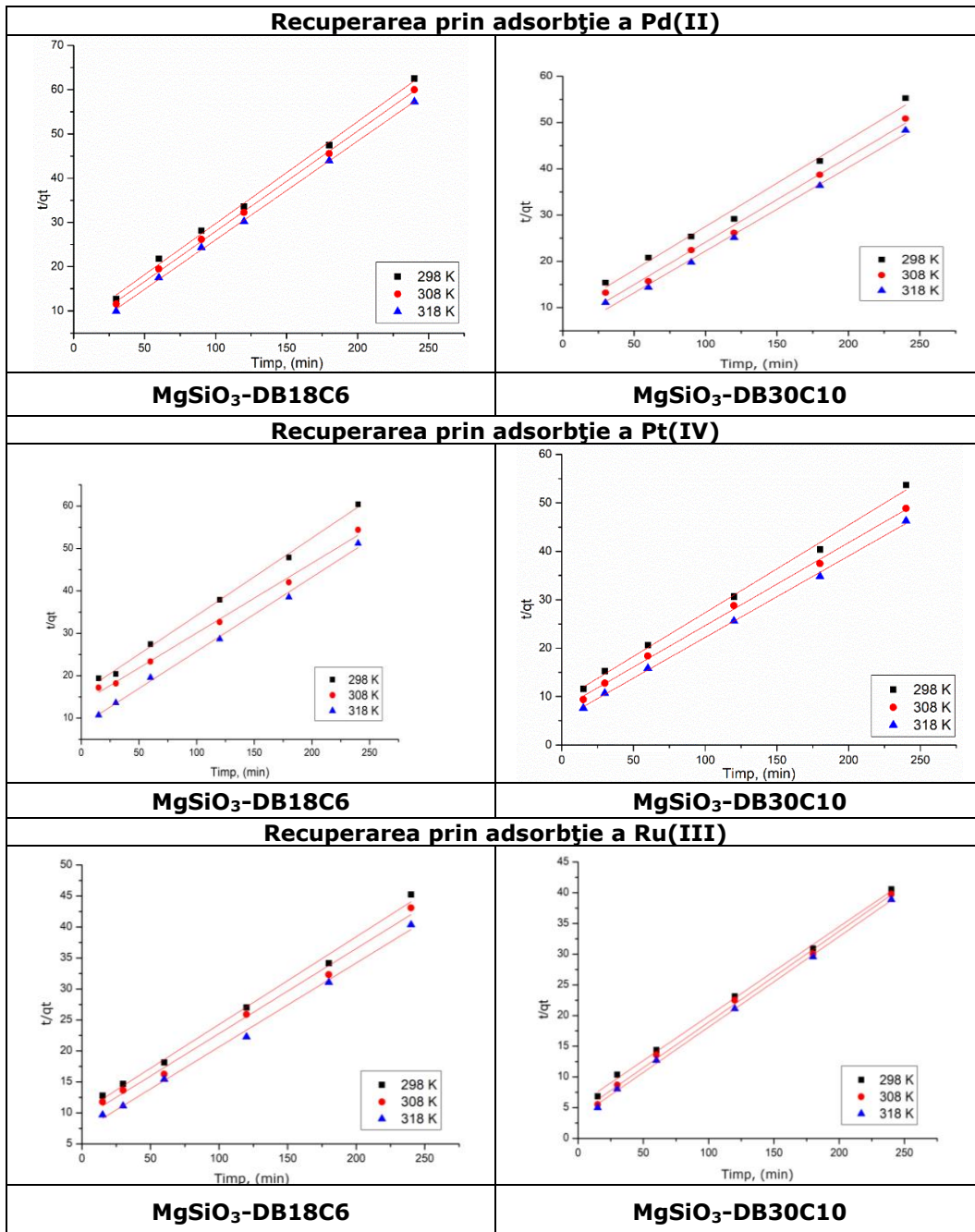
### e) Studii cinetice

Pentru a determina cinetica procesului de adsorbție al ionilor Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, s-au efectuat studii cinetice în domeniul de temperatură 298-318K, intervalul de timp de contact 15-240 minute, raport S:L=0,1:25 g/mL și la pH<3, în vederea determinării constantelor de viteză corespunzătoare modelelor cinetice de pseudo-ordin unu, pseudo-ordin doi și a modelului Weber-Morris (difuzia intraparticulă). Astfel, rezultatele experimentale, au fost modelate matematic prin intermediul celor trei modele cinetice.

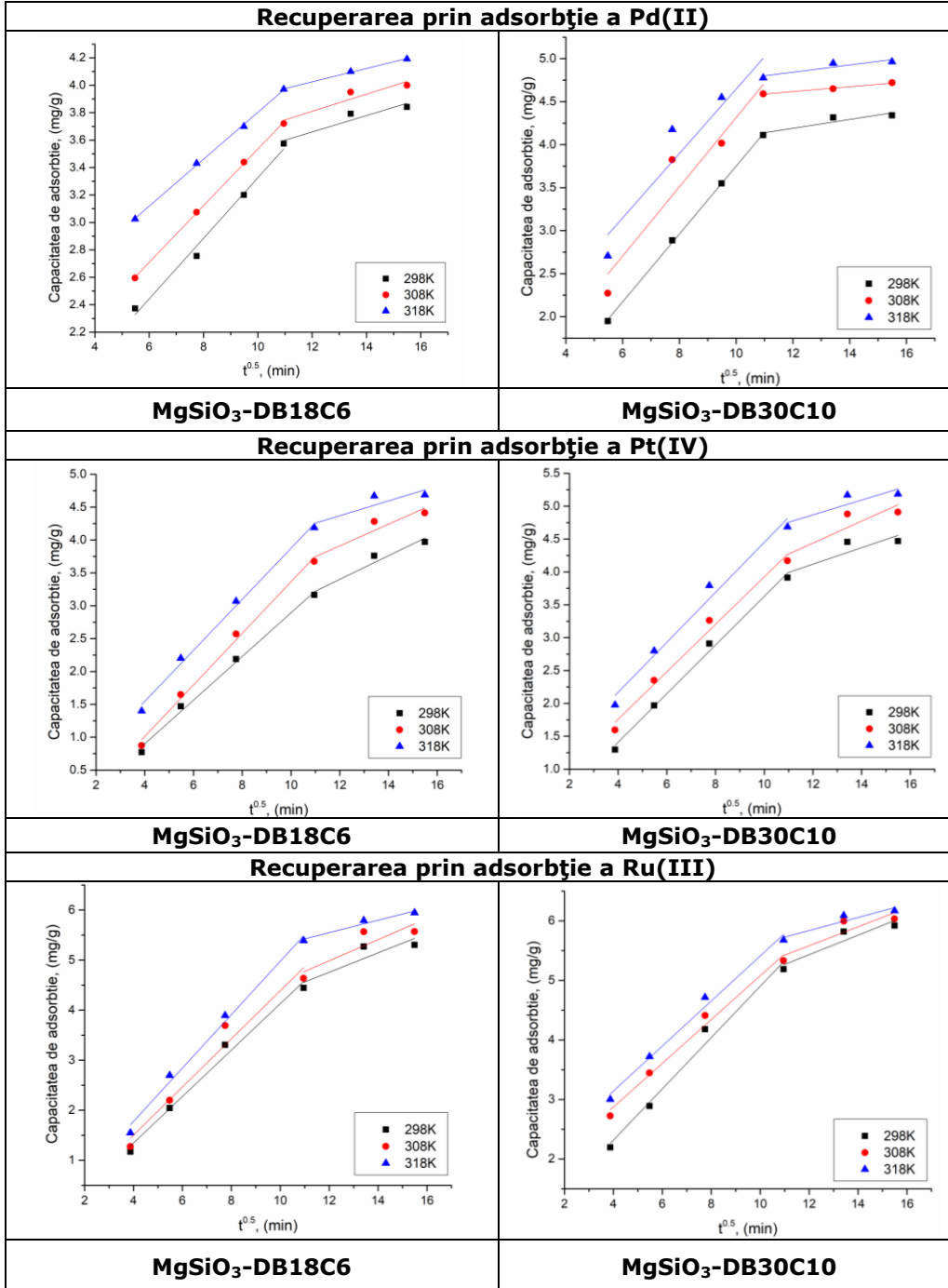
Izotermele obținute pentru cele două modele sunt prezentate în **Figurile 5.25., 5.26. și 5.27.**, iar parametrii cinetici specifici, pentru cele trei temperaturi, sunt prezentați în **Tabelul 5.27.**



**Figura 5.25.** Modelele cinetice de pseudo-ordin unu pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 [184]



**Figura 5.26.** Modelele cinetice de pseudo-ordin doi pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 [184]



**Figura 5.27.** Modelele pentru difuzia intraparticulă pentru adsorbția ionilor Me<sup>n+</sup> pe materialele MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10

**Tabelul 5.27.** Parametrii cinetici pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 [184]

Materialul	$Me^{n+}$	Modelul cinetic de pseudo-ordin unu					
		Temp. [K]	$q_{e,exp}$ [mg/g]	$k_1$ [ $min^{-1}$ ]	$q_{e,calc}$ [mg/g]	$R^2$	
<b><math>MgSiO_3</math>-DB18C6</b>	Pd(II)	298	3,58	0,006	1,60	0,9147	
		308	3,99	0,007	2,02	0,9305	
		318	4,20	0,008	2,29	0,9501	
	Pt(IV)	298	3,76	0,007	3,05	0,9841	
		308	4,28	0,011	3,45	0,9843	
		318	4,67	0,017	3,87	0,9744	
	Ru(III)	298	5,27	0,009	4,96	<b>0,9577</b>	
		308	5,56	0,011	4,98	<b>0,9515</b>	
		318	5,80	0,019	6,19	<b>0,9984</b>	
	<b><math>MgSiO_3</math>-DB30C10</b>	Pd(II)	298	4,32	0,008	3,06	0,8656
			308	4,65	0,009	2,51	0,8456
			318	4,95	0,098	2,65	0,9627
Pt(IV)		298	4,46	0,019	3,21	0,9282	
		308	4,88	0,021	3,82	0,9764	
		318	5,17	0,027	4,34	0,9488	
Ru(III)		298	5,92	0,011	4,44	0,9771	
		308	6,03	0,011	4,04	0,9688	
		318	6,20	0,015	4,13	0,9895	
<b>Modelul cinetic de pseudo-ordin doi</b>							
<b><math>MgSiO_3</math>-DB18C6</b>		Pd(II)	298	3,58	2,050	3,72	<b>0,9974</b>
			308	3,99	2,190	3,84	<b>0,9966</b>
	318		4,20	2,360	3,99	<b>0,9974</b>	
	Pt(IV)	298	3,76	1,014	3,88	<b>0,9977</b>	
		308	4,28	1,755	4,30	<b>0,9954</b>	
		318	4,67	2,699	4,71	<b>0,9972</b>	
	Ru(III)	298	5,27	2,690	5,22	<b>0,9950</b>	
		308	5,56	3,390	5,53	<b>0,9974</b>	
		318	5,80	4,260	5,74	<b>0,9995</b>	

Tabel 5.27. Continuare

Materialul	Me <sup>n+</sup>	Modelul cinetic de pseudo-ordin doi					
		Temp. [K]	q <sub>e,exp</sub> [mg g <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> [min <sup>-1</sup> ]	q <sub>e,calc</sub> [mg/g]	R <sup>2</sup>	
MgSiO <sub>3</sub> -DB30C10	Pd(II)	298	4,32	3,310	5,38	<b>0,9917</b>	
		308	4,65	3,840	5,11	<b>0,9974</b>	
		318	4,95	5,530	5,45	<b>0,9966</b>	
	Pt(IV)	298	4,46	1,359	4,50	<b>0,9978</b>	
		308	4,88	2,143	4,76	<b>0,9988</b>	
		318	5,17	3,039	5,00	<b>0,9978</b>	
	Ru(III)	298	5,92	3,330	5,81	<b>0,9950</b>	
		308	6,03	4,530	5,91	<b>0,9944</b>	
		318	6,20	5,900	6,75	<b>0,9965</b>	
	<b>Difuzia intraparticulă</b>						
	MgSiO <sub>3</sub> -DB18C6	Pd(II)	Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>
			298	0.2207	0.9835	0.0598	0.8276
308			0.2064	0.9994	0.0624	0.8192	
Pt(IV)		Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0.3322	0.9916	0.1797	0.9065	
		308	0.3921	0.9918	0.1651	0.8138	
Ru(III)		Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0.4638	0.9806	0.1941	0.6400	
		308	0.4808	0.9503	0.2112	0.5868	
MgSiO <sub>3</sub> -DB30C10		Pd(II)	Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>
			298	0.3496	0.9993	0.0514	0.7318
			308	0.4025	0.8760	0.0284	0.9806
	Pt(IV)	Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0.3698	0.9914	0.1254	0.6117	
		308	0.3609	0.9799	0.1668	0.6389	
	Ru(III)	Temp. [K]	K <sub>1</sub> diff.	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> diff.	R <sup>2</sup>	
		298	0.4307	0.9761	0.1639	0.7675	
		308	0.3675	0.9818	0.1586	0.6616	
			318	0.3781	0.9845	0.1100	0.8005



Constanta de viteză pentru modelul cinetic de pseudo-ordin unu,  $k_1$ , s-a determinat din panta dreptei  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , iar constanta de viteză pentru modelul de pseudo-ordin doi,  $k_2$ , din panta dreptei  $t/q_t = f(t)$ .

Analizând datele prezentate în **Tabelul 5.27.**, se observă faptul că factorul de corelare,  $R^2$ , pentru cele trei temperaturi, cel mai apropiat de 1, dar și valoarea pentru  $q_{e,exp}$  cea mai apropiată de  $q_{e,calc.}$ , se obțin cu modelul cinetic de pseudo-ordin doi. Datorită acestui fapt, putem afirma faptul că procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe cele două materiale  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 este descris cel mai bine de modelul cinetic de pseudo-ordin doi.

Pentru a distinge dacă difuzia prin film sau intraparticulă reprezintă etapa determinantă de viteză datele experimentale cinetice au fost prelucrate conform modelului lui Weber și Morris, la 3 temperaturi.

În urma prelucrării datelor experimentale s-a observat că mecanismul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  se realizează în mai multe etape, deoarece dreptele obținute prin reprezentarea grafică a dependenței lui  $q_t = f(t^{1/2})$  la diferite temperaturi, nu trec prin origine ( $C = 0$ ). Astfel putem afirma că atât difuzia intraparticulă, cât și difuzia prin film influențează cinetica procesului de adsorbție.

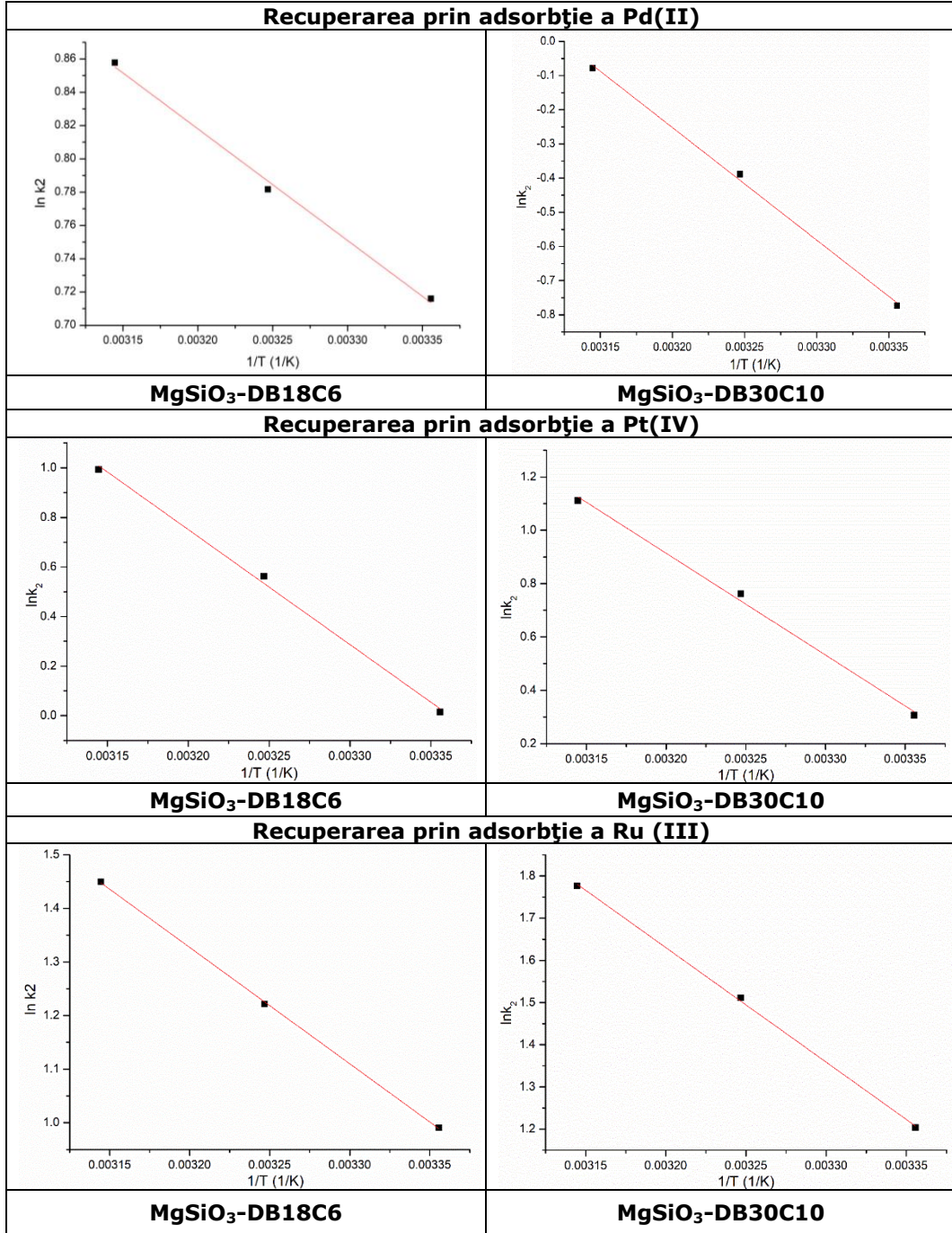
De asemenea, din datele prezentate în **Tabelul 5.27.** se observă faptul că odată cu creșterea temperaturii crește și valoarea constantei  $K_{diff}$ . De asemenea, se observă faptul că și constantele de difuzie pentru etapa 1 sunt mai mari decât constantele de difuzie pentru etapa 2, ceea ce ne permite să afirmăm faptul că determinantă de viteză este etapa 1 și că în etapa 2 procesul este mai lent [132].

#### **f) Energia de activare**

În vederea stabilirii energiei necesare pentru a depăși starea de tranziție a reactanților la produși de reacție, s-a calculat energia de activare necesară adsorbției  $Me^{n+}$  pentru cele două materiale  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, cu ajutorul valorii constantei de viteză  $k_2$  și a ecuației lui Arrhenius.

Reprezentând grafic  $\ln k_2 = f(1/T)$  (**Figura 5.28.**), s-a obținut o dreaptă, din a cărei pantă a fost calculată energia de activare,  $E_a$ , pentru fiecare caz studiat.

Valoriile energiei de activare sunt prezentate în **Tabelul 5.28.**



**Figura 5.28.** Ecuația Arrhenius pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 respectiv  $MgSiO_3$ -DB30C10 [184]

**Tabelul 5.28.** Energiile de activare ale materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 [184]

	<b><math>MgSiO_3</math>-DB18C6</b>		<b><math>MgSiO_3</math>-DB30C10</b>	
	<b><math>E_a</math>, [kJ/mol]</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>E_a</math>, [kJ/mol]</b>	<b><math>R^2</math></b>
Pd(II)	55,8	0,9994	58,3	0,9999
Pt(IV)	69,7	0,9960	48,9	0,9944
Ru(III)	18,1	0,9976	31,7	0,9994

Știind că valoarea energiei de activare,  $E_a$ , furnizează informații despre natura procesului de adsorbție, din datele prezentate în **Tabelul 5.28.** se constată faptul că, recuperarea prin adsorbție a  $Me^{n+}$  pe cele două materiale este de natură fizică sau fizico-chimică [120].

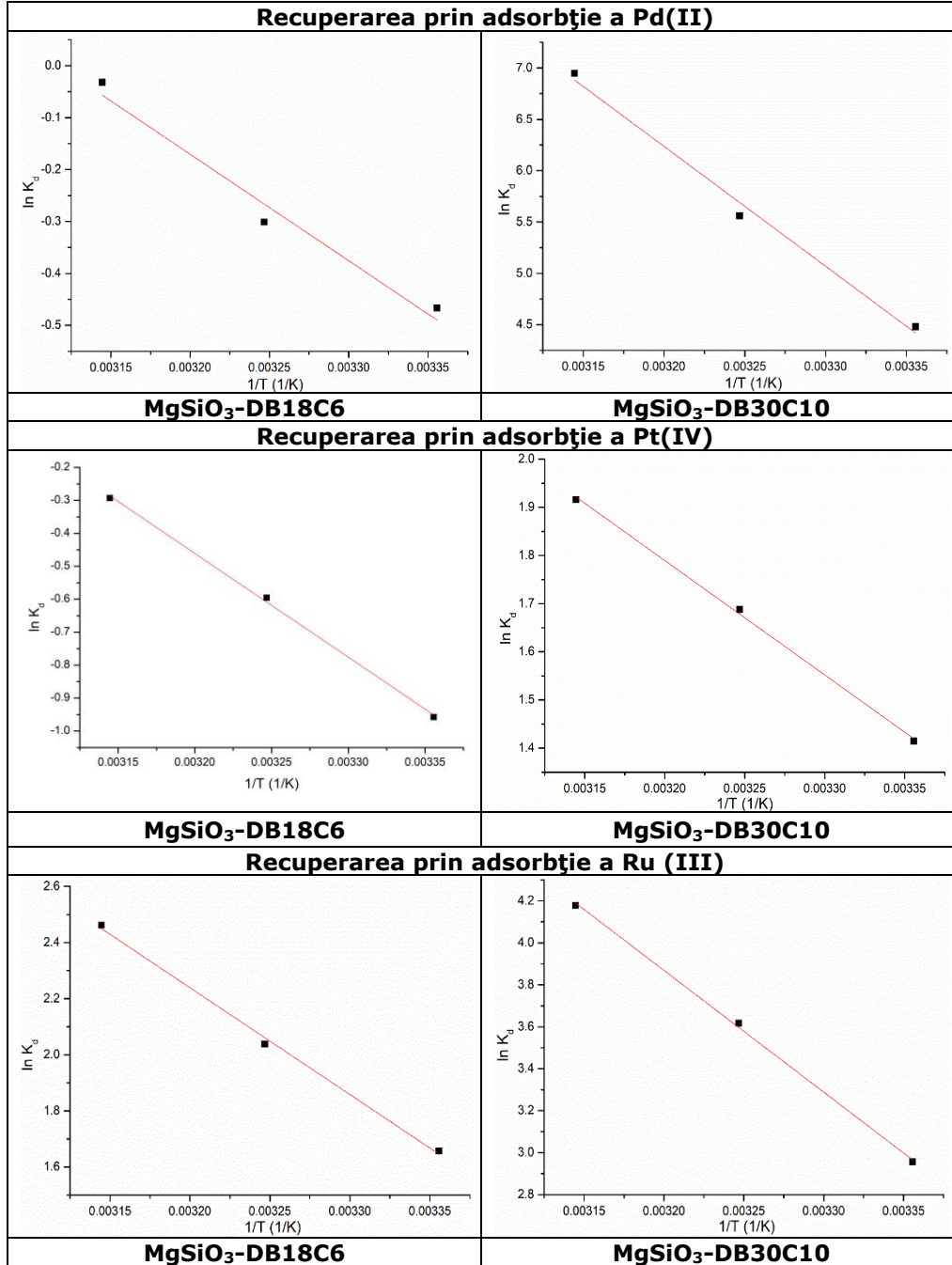
Se mai observă de asemenea că pentru materialul  $MgSiO_3$ -DB18C6 utilizat pentru recuperarea Pt(IV) necesită o energie de activare,  $E_a$ , cea mai mare, spre deosebire de cazul în care se utilizează materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10. Pentru recuperarea Pd(II) și a Ru(III), materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10 necesită o energie de activare mai mare decât în cazul utilizării  $MgSiO_3$ -DB18C6.

### g) Studii termodinamice

Determinarea parametrilor termodinamici ai procesului de adsorbție al ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, s-a efectuat în domeniul de temperatură 298-318K. Stabilirea acestor parametri, generează informații legate de spontaneitatea procesului de adsorbție, respectiv se stabilește dacă procesul este sau nu influențat de temperatură.

Performanțele adsorbative ale materialelor sunt descrise de către variabile termodinamice: variația entalpiei libere ( $\Delta H^\circ$ ), a entropiei libere ( $\Delta S^\circ$ ) și a energiei libere Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), care ajută la stabilirea mecanismului de adsorbție.

Reprezentând grafic  $\ln K_d = f(1/T)$  s-a obținut o dreaptă (**Figura 5.29.**), din panta căreia au fost obținute valorile variațiilor entropiei libere și a entalpiei libere, iar prin intermediul ecuației van't Hoff, a fost calculată variația energiei libere Gibbs. În **Tabelul 5.29.** sunt prezentați parametrii termodinamici rezultați.



**Figura 5.29.** Dependența  $\ln K_d$  funcție de  $1/T$  pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 [184]

**Tabelul 5.29.** Parametrii termodinamici pentru adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 [184]

Materialul	$Me^{n+}$	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta S^\circ$ [J/mol·K]	$\Delta G^\circ$ [kJ/mol]			$R^2$
				298 K	308 K	318 K	
<b>MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6</b>	Pd(II)	17,1	53,16	-15,8	-16,4	-16,9	0,9635
	Pt(IV)	8,38	12,07	-21,3	-22,4	-23,4	0,9944
	Ru(III)	43,3	170,7	-7,50	-9,20	-10,9	0,9976
<b>MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10</b>	Pd(II)	62,3	210,5	-62,7	-64,8	-66,9	0,9955
	Pt(IV)	8,40	124,8	-28,7	-30,0	-31,2	0,9984
	Ru(III)	48,2	186,5	-7,30	-9,20	-11,0	0,9992

Valorilor pozitive ale entalpiei libere,  $\Delta H^\circ$ , demonstrează faptul că energia utilizată pentru punerea în contact a ionilor de  $Me^{n+}$  cu suprafața materialului, reprezintă energia necesară procesului de adsorbție. Afinitatea față de ioni de  $Me^{n+}$  generează interacțiuni electrostatice și poate interacțiuni de complexare printr-un proces endoterm.

Valoriile variației energiei libere Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , calculată din datele experimentale sunt negative, care în valoare absolută cresc odată cu creșterea temperaturii, indicând faptul că adsorbția  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 reprezintă un proces spontan și natural.

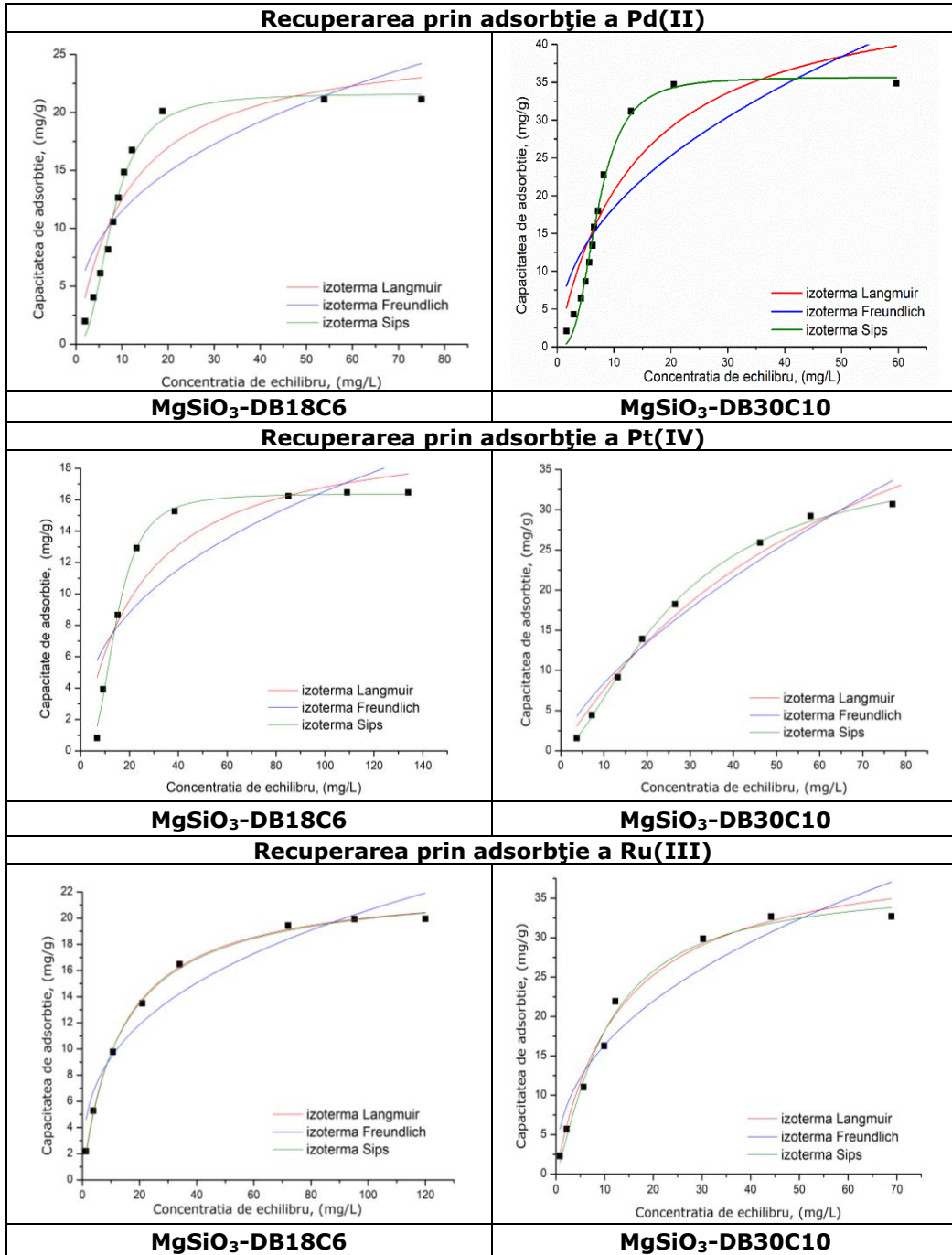
Valorile pozitive ale variației entropiei libere,  $\Delta S^\circ$ , sugerează faptul că procesul de adsorbție se intensifică la interfața material/soluție și faptul că gradul de dezordine al particulelor crește odată cu creșterea temperaturii, ceea ce poate fi atribuit modificării suprafeței materialului. **Astfel, adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe suprafața materialelor studiate este un proces endoterm și spontan.**

#### h) Studii de echilibru

Pentru a descrie modul în care  $Me^{n+}$  interacționează cu materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, s-au efectuat studii de echilibru care constau în modelarea matematică a datelor experimentale obținute, utilizând izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Sips.

Astfel, s-a studiat comportarea ionilor  $Me^{n+}$  la suprafața materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 în timpul procesului de adsorbție, prin variația concentrației inițiale a soluției de  $Me^{n+}$ , la timpul de contact de 180 min, temperatura 298K și  $pH < 3$ . S-a determinat și coeficientul de corelare,  $R^2$ , pentru a stabili izotema care descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe cele două materiale.

În **Figura 5.30.** sunt prezentate izotermele de adsorbție ale ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, iar parametrii izotermelor obținute prin modelarea matematică, sunt prezentați în **Tabelul 5.30.**



**Figura 5.30.** Izotermele de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3-DB18C6$  și  $MgSiO_3-DB30C10$  [184]

**Tabelul 5.30.** Parametrii izotermelor de echilibru Langmuir, Freundlich și Sips pentru procesul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 [184]

$Me^{n+}$	$MgSiO_3$ -DB18C6				$MgSiO_3$ -DB30C10			
	Izoterma Langmuir							
	$q_{m,exp}$ [mg/g]	$K_L$ [L/g]	$q_L$ [mg/g]	$R^2$	$q_{m,exp}$ [mg/g]	$K_L$ [L/g]	$q_L$ [mg/g]	$R^2$
Pd(II)	21,1	0,09	26,4	0,8800	34,8	0,07	48,9	0,8421
Pt(IV)	21,1	0,09	26,4	0,8800	29,2	0,01	64,4	0,9539
Ru(III)	19,9	0,07	22,7	0,9967	32,7	0,08	41,4	0,9717
Izoterma Freundlich								
$Me^{n+}$	$K_F$ [mg/g]	$1/n_F$	$R^2$	$K_F$ [mg/g]	$1/n_F$	$R^2$		
Pd(II)	4,91	0,36	0,7206	6,45	0,45	0,6885		
Pt(IV)	4,91	0,36	0,7206	1,75	0,68	0,9556		
Ru(III)	4,25	0,34	0,9304	6,17	0,42	0,9124		
Izoterma Sips								
$Me^{n+}$	$K_s$	$q_s$ [mg/g]	$1/n_s$	$R^2$	$K_s$	$q_s$ [mg/g]	$1/n_s$	$R^2$
Pd(II)	0,003	21,7	0,06	0,9980	0,001	35,7	0,02	0,9910
Pt(IV)	0,003	21,7	0,06	0,9980	0,005	36,8	0,26	0,9988
Ru(III)	0,078	21,9	0,03	0,9973	0,260	36,8	0,05	0,9973

Din datele prezentate în **Tabelul 5.30.** se poate observa faptul că valoarea coeficientului de corelare,  $R^2$ , cea mai apropiată de 1 pentru ambele materiale,  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, utilizate pentru recuperarea celor trei ioni metalici, este obținută în cazul izotermei Sips. Datorită acestui deziderat ne permite să afirmăm că datele experimentale se corelează cel mai bine conform acestei izoterme.

În ceea ce privește valorile capacităților de adsorbție obținute prin calcul cu ajutorul izotermei Sips și valorile obținute din datele experimentale, se observă faptul că valorile sunt apropiate, fapt care susține alegerea acestei izoterme ca izotermă ce descrie cel mai bine procesul de adsorbție al ionilor  $Me^{n+}$ .

Datorită faptului că valoarea factorului de eterogenitate,  $n_s < 1$ , putem afirma că există probabilitatea ca procesul de adsorbție să aibă loc prin migrarea ionilor metalici din faza apoasă pe suprafața materialului adsorbant, procesul fiind unul eterogen [206].

## 5.2. Concluzii

Pentru a pune în evidență performanțele adsorbative ale celor șase materiale XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10,  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, în ceea ce privește recuperarea ionilor Pd(II), Pt(IV), Ru(III) din soluții apoase, prin procesul de adsorbție în regim static, s-a studiat influența unor parametrii specifici ca: raportul solid:lichid dintre adsorbant și adsorbit, pH-ul soluției cu conținut de ioni de  $Me^{n+}$ , timpul de contact dintre adsorbant și adsorbit, temperatura la care are loc procesul de adsorbție, precum și concentrația inițială a soluțiilor de ioni de  $Me^{n+}$ , asupra capacității de adsorbție a materialelor preparate.

În vederea stabilirii mecanismului de adsorbție al celor mai importanți ioni metalici din grupul platinei, Pd(II), Pt(IV), Ru(III), au fost efectuate studii cinetice, termodinamice și de echilibru pe cele șase materiale obținute. Astfel, pentru a determina parametrii cinetici s-a urmărit influența timpului de contact și a temperaturii asupra procesului de adsorbție, iar pentru determinarea izotermei care descrie cel mai bine procesul de adsorbție s-a urmărit influența concentrației inițiale a ionului  $Me^{n+}$  asupra capacității de adsorbție.

Din datele experimentale obținute s-au constatat următoarele:

- indiferent de natura materialului, a extractantului și a ionului metalic studiat odată cu creșterea raportului S:L crește eficiența procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$ , constatându-se că începând cu raportul solid:lichid 0,1g:25mL, eficiența procesului de adsorbție este aproximativ constantă, din acest motiv s-a stabilit că **raportul optim solid:lichid este S:L=0,1:25 g/mL**;
- studiile de adsorbție au fost efectuate la  $pH < 3$ , datorită faptului că peste această valoare, ionii  $Me^{n+}$  luați în studiu precipită;
- odată cu creșterea timpului de contact dintre adsorbant și adsorbit, crește capacitatea de adsorbție a materialelor până la atingerea unei stării de echilibru, acesta fiind atins la **180 minute**.
- procesul de adsorbție este influențat pozitiv de temperatură, astfel că în intervalul 298-318K, se observă o mică creștere a capacității de adsorbție a materialelor, studiile putând fi efectuate la **temperatura de 298K**;
- pentru toate cazurile studiate, procesele de adsorbție respectă cu acuratețe **modelul cinetic de pseudo-ordin doi**, coeficientul de regresie  $R^2$  fiind foarte apropiat de 1;
- procesele de adsorbție sunt procese fizice, cel mult fizico-chimice, fapt demonstrat de valoarea energiei de activare;
- aplicarea modelului difuziei intraparticulă la sorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele studiate evidențiază faptul că procesul de adsorbție se desfășoară în două etape. În prima etapă, mecanismul de adsorbție este controlat de către difuzia externă, în care are loc transferul de masă a ionilor  $Me^{n+}$ , iar în cea de-a doua etapă are loc difuzia intraparticulă, de la suprafața adsorbantului în interiorul porilor acestuia;
- în ceea ce privește izotermele de echilibru studiate, Langmuir, Freundlich și Sips s-a constatat că toate materialele studiate **respectă** cu acuratețe **modelul izotermei Sips**, fiind susținute de valoarea coeficientului de corelare,  $R^2$ , apropiată de 1, dar și a faptului că valoarea maximă a capacității de adsorbție determinată experimental ( $q_{e \text{ exp.}}$ ), este apropiată de cea determinată prin calcul ( $q_{e \text{ calc}}$ );

### 5.3. Recuperarea ionilor metalici din grupul platinei prin adsorbție în regim dinamic

Adsorbția ionilor metalici în regim static este un proces util/aplicat în studiile de laborator, dar transpunerea acestor studii la scară industrială prezintă o serie de dezavantaje.

Astfel, adsorbția în regim dinamic, în strat fix în coloană, este un proces continuu, în cazul în care materialul adsorbant este în contact permanent cu adsorbatul. Este un proces simplu și cu costuri relativ reduse.



Performanța procesului de adsorbție în regim dinamic este redată de către curbele de străpungere a coloanei, reprezentate de dependența concentrației ionului metalic din coloana cu strat fix funcție de timp. Mecanismul de adsorbție este bazat pe diferite fenomene precum, dispersarea axială, rezistența difuziei filmului, rezistența difuziei intraparticulă și echilibrul de adsorbție dintre adsorbant și adsorbit [207-208].

În timpul procesului de adsorbție în regim dinamic se pot forma trasee, adsorbția fiind neuniformă, fapt ce constituie un dezavantaj, optimizarea și design-ul acestui proces, fiind dificilă [209].

Pentru ca adsorbția în regim dinamic să fie avantajoasă, este necesar ca materialul adsorbant să prezinte următoarele proprietăți: (i) să se prezinte sub formă granulară; (ii) să aibă selectivitate și capacitate mare de adsorbție; (iii) să aibă rezistență fizică mare (să nu se dezintegreze în apă); (iv) să aibă capacitate de regenerare; (v) să fie ușor de reutilizat și (vi) să aibă un preț scăzut [210].

În cadrul acestei teze de doctorat s-au efectuat studii de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție în regim dinamic, într-o coloană cu strat fix, variindu-se înălțimea stratului de material adsorbant, cantitatea de material adsorbant, debitul soluției cu ioni  $Me^{n+}$ , cât și timpul de contact adsorbant-adsorbit. S-a urmărit să se stabilească selectivitatea materialelor sintetizate pentru recuperarea celor mai importanți ioni metalici din grupul platinei, Pd(II), Pt(IV) și Ru(III). Totodată pentru a se stabili eficiența materialelor și capacitatea lor de reutilizare s-a stabilit numărul de cicluri de adsorbție-desorbție.

### 5.3.1 Modul de lucru

Pentru aceste studii s-a utilizat o coloană de sticlă cu frită, cu diametrul de 20 mm, înălțimea de 30 cm, care a fost încărcată cu cantități diferite (3, 5 și 10 g) de material adsorbant (XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10,  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10), obținându-se un pat fix cu diferite înălțimi (4,5; 2,5 și 1,5 cm) peste care s-au trecut câte 250 mL soluție în care au fost în amestec ionii de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III), concentrația fiecărui ion fiind de 50 mg/L. Debitul soluției a fost menținut constant la 6 mL/min cu ajutorul unei pompe peristaltice.

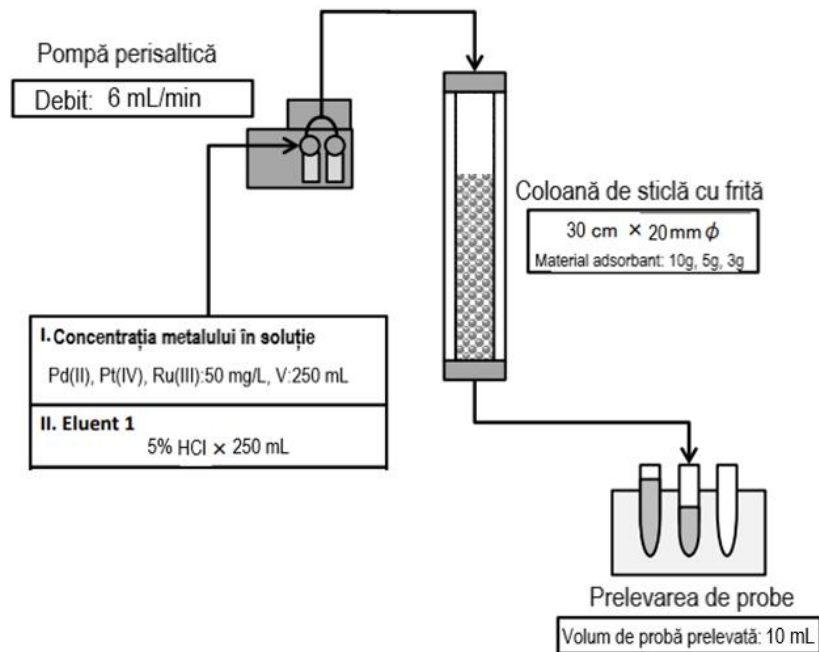
În urma studiilor efectuate s-a constatat faptul că în timpul procesului de adsorbție în regim dinamic materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 au determinat colmatarea coloanei datorită proprietăților morfologice ale suprafeței, a structurii și a faptului că sunt sub formă de pulbere, astfel încât studiile nu au putut fi realizate.

S-au prelevat volume de probă de câte 10 mL analizându-se concentrația reziduală a ionilor  $Me^{n+}$ , prin spectrofotometrie de adsorbție atomică (AAS), spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) și spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv masă (ICP-OES).

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit dependența capacității de adsorbție de înălțimea stratului de material adsorbant din coloană, de volumul maxim de soluție care poate fi trecut prin coloană până în momentul străpunerii acesteia și de volumul de probă prelevat.

Studiile de adsorbție-desorbție, s-au realizat în vederea stabilirii numărului maxim de cicluri de adsorbție-desorbție, până când se epuizează materialul. Desorbțiile au fost efectuate cu o soluție de HCl 5%.

În **Figura 5.31.** este reprezentat schematic modul de lucru pentru recuperarea prin adsorbție în regim dinamic a ionilor  $Me^{n+}$  [211].



**Figura 5.31.** Reprezentarea schematică a procesului de adsorbție a ionilor metalici din soluție apoasă în regim dinamic

### 5.3.2. Recuperarea ionilor $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție în regim dinamic, utilizând materialele XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

Pentru a se stabili eficiența procesului de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție în regim dinamic, este necesar să se cunoască punctul de străpungere a coloanei.

În acest scop s-a studiat rolul înălțimii stratului de material adsorbant, respectiv a cantității de material adsorbant, volumul efluentului, timpul de stagnare în coloană, cât și debitul efluentului.

Datele experimentale sunt prezentate în **Tabelul 5.31.** și **Figurile 5.32.a – 5.32.f.**

**Tabelul 5.31.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  din soluția apoasă de înălțimea stratului de material adsorbant și de secvența de volum prelevată, în cazul utilizării materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>XAD7-DB18C6</b>								
<b>H=4,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	3,65	0,07	0,01	0,00	0,01	0,00
7	60	10,00	7,65	0,15	0,01	0,00	0,01	0,00
8	70	11,67	15,7	0,31	0,01	0,00	0,01	0,00
9	80	13,33	27,8	0,56	0,01	0,00	0,01	0,00
10	90	15,00	32,8	0,66	0,01	0,00	0,01	0,00
11	100	16,67	37,8	0,76	0,01	0,00	0,01	0,00
12	110	18,33	43,5	0,87	0,01	0,00	0,01	0,00
13	120	20,00	45,6	0,91	1,23	0,02	0,01	0,00
14	130	21,67	47,8	0,96	2,34	0,05	0,01	0,00
15	140	23,33	48,4	0,97	3,32	0,07	0,01	0,00
16	150	25,00	49,5	0,99	5,11	0,10	0,01	0,00
17	160	26,67	50,0	1,00	11,3	0,23	1,98	0,04
18	170	28,33	50,0	1,00	13,5	0,27	5,76	0,12
19	180	30,00	50,0	1,00	19,8	0,40	15,8	0,32
20	190	31,67	50,0	1,00	23,7	0,47	27,8	0,56
21	200	33,33	50,0	1,00	35,4	0,71	31,5	0,63
22	210	35,00	50,0	1,00	42,7	0,85	39,4	0,79
23	220	36,67	50,0	1,00	43,9	0,88	43,5	0,87
24	230	38,33	50,0	1,00	44,8	0,90	46,7	0,93
25	240	40,00	50,0	1,00	45,8	0,92	48,9	0,98
26	250	41,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
<b>H=2,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
7	60	10,00	0,1	0,00	0,10	0,00	0,01	0,00

Tabel 5.31. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=2,5 cm</b>								
8	70	11,67	0,1	0,00	0,10	0,00	0,01	0,00
9	80	13,33	0,1	0,00	1,21	0,02	0,95	0,02
10	90	15,00	0,1	0,18	1,43	0,03	1,26	0,03
11	100	16,67	9,21	0,47	2,5	0,05	2,31	0,05
12	110	18,33	23,5	0,73	7,3	0,15	5,34	0,11
13	120	20,00	36,7	0,79	13,4	0,27	8,76	0,18
14	130	21,67	39,7	0,87	19,1	0,38	10,7	0,21
15	140	23,33	43,5	0,96	26,7	0,53	15,7	0,31
16	150	25,00	47,8	1,00	35,7	0,71	21,5	0,43
17	160	26,67	50,0	1,00	42,6	0,85	28,7	0,57
18	170	28,33	50,0	1,00	43,5	0,87	31,6	0,63
19	180	30,00	50,0	1,00	47,8	0,96	37,8	0,76
20	190	31,67	50,0	1,00	50,0	1,00	45,7	0,91
21	200	33,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
22	210	35,00	-	-	-	-	-	-
23	220	36,67	-	-	-	-	-	-
24	230	38,33	-	-	-	-	-	-
25	240	40,00	-	-	-	-	-	-
26	250	41,67	-	-	-	-	-	-
<b>H=1,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,00	0,00	0,01	0,00	0,1	0,00
3	20	3,33	0,2	0,00	0,79	0,02	0,1	0,00
4	30	5,00	0,3	0,00	1,30	0,03	0,1	0,00
5	40	6,67	0,5	0,00	3,65	0,07	0,1	0,00
6	50	8,33	12,3	0,25	11,3	0,23	0,1	0,00
7	60	10,00	34,6	0,69	14,5	0,29	4,65	0,09
8	70	11,67	47,8	0,96	22,5	0,45	15,7	0,31
9	80	13,33	50,0	1,00	33,5	0,67	28,9	0,58
10	90	15,00	50,0	1,00	48,3	0,97	46,7	0,93
11	100	16,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
12	110	18,33	-	-	-	-	-	-
13	120	20,00	-	-	-	-	-	-
14	130	21,67	-	-	-	-	-	-
15	140	23,33	-	-	-	-	-	-

Tabel 5.31. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=1,5 cm</b>								
16	150	25,00	-	-	-	-	-	-
17	160	26,67	-	-	-	-	-	-
18	170	28,33	-	-	-	-	-	-
19	180	30,00	-	-	-	-	-	-
20	190	31,67	-	-	-	-	-	-
21	200	33,33	-	-	-	-	-	-
22	210	35,00	-	-	-	-	-	-
23	220	36,67	-	-	-	-	-	-
24	230	38,33	-	-	-	-	-	-
25	240	40,00	-	-	-	-	-	-
26	250	41,67	-	-	-	-	-	-
<b>XAD7-DB30C10</b>								
<b>H=4,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
7	60	10,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
8	70	11,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
9	80	13,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
10	90	15,00	1,32	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00
11	100	16,67	3,34	0,07	0,01	0,00	0,01	0,00
12	110	18,33	5,67	0,11	0,01	0,00	0,01	0,00
13	120	20,00	6,78	0,14	0,01	0,00	0,01	0,00
14	130	21,67	8,98	0,18	0,01	0,00	0,01	0,00
15	140	23,33	9,32	0,19	0,01	0,00	0,01	0,00
16	150	25,00	11,3	0,23	1,32	0,03	0,01	0,00
17	160	26,67	12,1	0,24	3,45	0,07	0,01	0,00
18	170	28,33	14,1	0,28	6,57	0,13	0,01	0,00
19	180	30,00	15,6	0,31	8,98	0,18	0,01	0,00
20	190	31,67	17,5	0,35	12,3	0,25	0,01	0,00
21	200	33,33	19,3	0,39	15,7	0,31	0,01	0,00
22	210	35,00	21,4	0,43	18,9	0,38	2,43	0,05
23	220	36,67	24,1	0,48	22,3	0,45	4,54	0,09
24	230	38,33	26,7	0,53	25,2	0,50	6,78	0,14
25	240	40,00	28,3	0,57	27,8	0,56	8,65	0,17
26	250	41,67	30,3	0,61	29,1	0,58	10,1	0,20
27	260	43,33	33,4	0,67	32,2	0,64	12,3	0,25
28	270	45,00	35,3	0,71	34,5	0,69	14,5	0,29
29	280	46,67	36,7	0,73	36,7	0,73	16,5	0,33

Tabel 5.31. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=4,5 cm</b>								
30	290	48,33	37,8	0,76	39,8	0,80	18,5	0,37
31	300	50,00	39,3	0,79	41,2	0,82	20,2	0,40
32	310	51,67	42,3	0,85	43,5	0,87	22,4	0,45
33	320	53,33	44,5	0,89	44,5	0,89	24,5	0,49
34	340	55,00	46,5	0,93	45,7	0,91	26,7	0,53
35	350	56,67	48,9	0,98	46,7	0,93	28,9	0,58
36	360	58,33	49,2	0,98	47,8	0,96	30,3	0,61
37	370	60,00	50,0	1,00	48,9	0,98	32,4	0,65
38	380	61,67	50,0	1,00	49,4	0,99	34,5	0,69
39	390	63,33	50,0	1,00	50,0	1,00	36,8	0,74
40	400	65,00	50,0	1,00	50,0	1,00	38,6	0,77
41	410	66,67	50,0	1,00	50,0	1,00	40,3	0,81
42	420	68,33	50,0	1,00	50,0	1,00	42,5	0,85
43	430	70,00	50,0	1,00	50,0	1,00	44,6	0,89
44	440	71,67	50,0	1,00	50,0	1,00	46,8	0,94
45	450	73,33	50,0	1,00	50,0	1,00	48,5	0,97
46	460	75,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
47	470	76,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
48	480	78,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
49	490	80,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
50	500	81,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
<b>H=2,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
7	60	10,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
8	70	11,67	0,01	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00
9	80	13,33	1,56	0,07	0,01	0,00	0,01	0,00
10	90	15,00	3,65	0,11	0,01	0,00	0,01	0,00
11	100	16,67	5,65	0,16	0,01	0,00	0,01	0,00
12	110	18,33	7,89	0,18	2,32	0,05	0,01	0,00
13	120	20,00	9,21	0,23	3,45	0,07	0,01	0,00
14	130	21,67	11,4	0,27	4,54	0,09	0,01	0,00
15	140	23,33	13,4	0,31	6,78	0,14	0,01	0,00
16	150	25,00	15,6	0,38	8,98	0,18	0,01	0,00
17	160	26,67	18,9	0,43	10,2	0,20	0,01	0,00
18	170	28,33	21,4	0,48	13,4	0,27	0,01	0,00
19	180	30,00	24,1	0,53	15,6	0,31	4,54	0,09

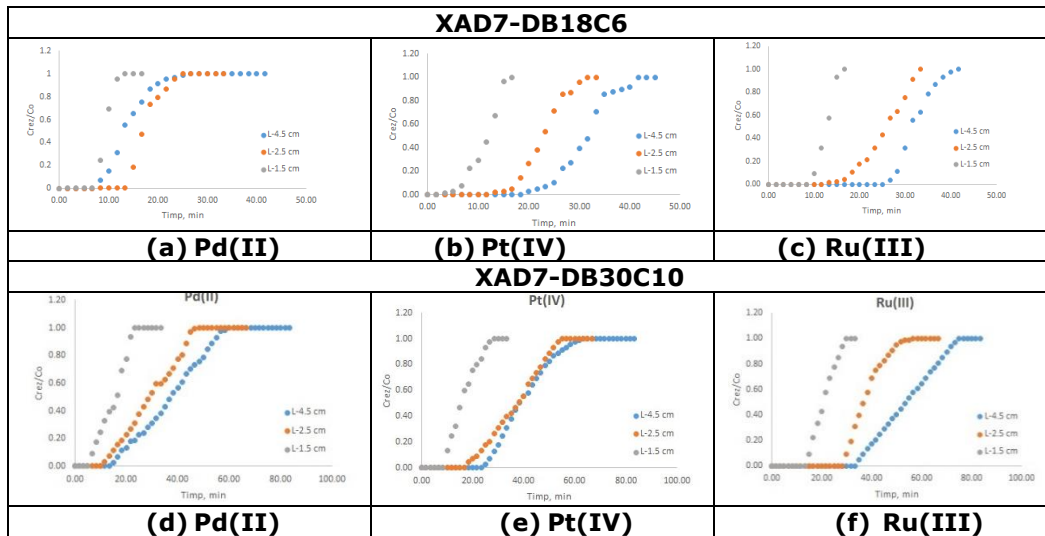
Tabel 5.31. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=2,5 cm</b>								
20	190	31,67	26,7	0,60	17,8	0,36	9,54	0,19
21	200	33,33	29,8	0,60	19,8	0,40	15,6	0,31
22	210	35,00	31,2	0,62	21,3	0,43	19,8	0,40
23	220	36,67	33,4	0,67	23,5	0,47	24,5	0,49
24	230	38,33	35,6	0,71	25,6	0,51	28,9	0,58
25	240	40,00	38,7	0,77	27,8	0,56	34,5	0,69
26	250	41,67	40,1	0,80	32,5	0,65	37,6	0,75
27	260	43,33	44,5	0,89	34,5	0,69	39,4	0,79
28	270	45,00	48,7	0,97	36,7	0,73	41,2	0,82
29	280	46,67	49,8	1,00	38,9	0,78	43,4	0,87
30	290	48,33	50,0	1,00	42,3	0,85	45,4	0,91
31	300	50,00	50,0	1,00	44,5	0,89	47,6	0,95
32	310	51,67	50,0	1,00	46,7	0,93	48,7	0,97
33	320	53,33	50,0	1,00	48,9	0,98	49,2	0,98
34	340	55,00	50,0	1,00	50,0	1,00	49,4	0,99
35	350	56,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
36	360	58,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
37	370	60,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
38	380	61,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
39	390	63,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
40	400	65,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
41	410	66,67	-	-	-	-	-	-
42	420	68,33	-	-	-	-	-	-
43	430	70,00	-	-	-	-	-	-
44	440	71,67	-	-	-	-	-	-
45	450	73,33	-	-	-	-	-	-
46	460	75,00	-	-	-	-	-	-
47	470	76,67	-	-	-	-	-	-
48	480	78,33	-	-	-	-	-	-
49	490	80,00	-	-	-	-	-	-
50	500	81,67	-	-	-	-	-	-
<b>H=1,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	4,54	0,09	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	8,76	0,18	0,01	0,00	0,01	0,00
7	60	10,00	12,4	0,25	6,76	0,14	0,01	0,00
8	70	11,67	16,5	0,33	12,3	0,25	0,01	0,00
9	80	13,33	19,8	0,40	16,17	0,32	0,01	0,00
10	90	15,00	21,3	0,43	23,4	0,47	4,56	0,09

Tabel 5.31. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=1,5 cm</b>								
11	100	16,67	25,6	0,51	29,8	0,60	11,2	0,22
12	110	18,33	34,5	0,69	32,4	0,65	16,7	0,33
13	120	20,00	38,9	0,78	37,7	0,75	21,4	0,43
14	130	21,67	46,7	0,93	39,9	0,80	28,9	0,58
15	140	23,33	50,0	1,00	42,3	0,85	34,5	0,69
16	150	25,00	50,0	1,00	46,7	0,93	38,9	0,78
17	160	26,67	50,0	1,00	48,9	0,98	42,5	0,85
18	170	28,33	50,0	1,00	50,0	1,00	46,8	0,94
19	180	30,00	50,0	1,00	50,0	1,00	49,9	1,00
20	190	31,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
21	200	33,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
22	210	35,00	-	-	-	-	-	-
23	220	36,67	-	-	-	-	-	-
24	230	38,33	-	-	-	-	-	-
25	240	40,00	-	-	-	-	-	-
26	250	41,67	-	-	-	-	-	-
27	260	43,33	-	-	-	-	-	-
28	270	45,00	-	-	-	-	-	-
29	280	46,67	-	-	-	-	-	-
30	290	48,33	-	-	-	-	-	-
31	300	50,00	-	-	-	-	-	-
32	310	51,67	-	-	-	-	-	-
33	320	53,33	-	-	-	-	-	-
34	340	55,00	-	-	-	-	-	-
35	350	56,67	-	-	-	-	-	-
36	360	58,33	-	-	-	-	-	-
37	370	60,00	-	-	-	-	-	-
38	380	61,67	-	-	-	-	-	-
39	390	63,33	-	-	-	-	-	-
40	400	65,00	-	-	-	-	-	-
41	410	66,67	-	-	-	-	-	-
42	420	68,33	-	-	-	-	-	-
43	430	70,00	-	-	-	-	-	-
44	440	71,67	-	-	-	-	-	-
45	450	73,33	-	-	-	-	-	-
46	460	75,00	-	-	-	-	-	-
47	470	76,67	-	-	-	-	-	-
48	480	78,33	-	-	-	-	-	-
49	490	80,00	-	-	-	-	-	-
50	500	81,67	-	-	-	-	-	-





**Figura 5.32.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  din soluția apoasă de înălțimea stratului de material adsorbant și de secvența de volum prelevată, în cazul utilizării materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

Analizând datele experimentale prezentate în **Tabelul 5.31** și **Figurile 5.32. a-3.32.f** putem spune faptul că, odată cu creșterea înălțimii stratului de material, crește și timpul necesar procesului de adsorbție a ionilor metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(IV) până în momentul străpunerii coloanei, când raportul dintre concentrația reziduală,  $C_{rez}$ , la momentul  $t$  și concentrația inițială,  $C_0$ , a soluției, funcție de volumul de soluție introdus, nu mai este egal cu zero.

Zona în care raportul dintre  $C_{rez}/C_0$  este zero, corespunde zonei transferului de masă (mass transfer zone-MTZ) care reprezintă, de fapt, suprafața activă a stratului de material adsorbant din coloană și putem considera că în această zonă procesul de adsorbție este complet. Această zonă de adsorbție se extinde pe întreaga înălțime a coloanei funcție de timpul de contact.

Pe măsură ce secvența de volum de soluție cu ioni  $Me^{n+}$  trecut prin coloană crește, materialul adsorbant nu mai poate adsorbi toți ionii metalici, datorită saturației, moment pe care îl putem considera punctul de străpungere a coloanei (breakpoint).

După un timp, coloana este complet saturată, nemaivând loc adsorbția ionilor metalici din soluție, iar raportul dintre  $C_{rez}/C_0$  devine egal cu 1.

Zona dintre punctul de saturare și punctul de străpungere al coloanei corespunde zonei de adsorbție primară, care are formă sinusoidală.

Astfel, se observă faptul că odată cu creșterea înălțimii stratului de material, respectiv a masei acestuia, crește timpul necesar procesului de recuperare a  $Me^{n+}$  prin adsorbție.

Rezultatele sunt prezentate sintetic în **Tabelul 5.32**.

**Tabelul 5.32.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  de parametrii specifici procesului de adsorbție în regim dinamic a materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

<b>XAD7-DB18C6</b>			
<b>Parametrii</b>	<b>H= 4,5 cm (m=10 g)</b>		
	<b>Ionul metalic recuperat</b>		
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	40	110	150
Timp, min	6,67	18,33	25,00
	<b>H= 2,5 cm (m=5 g)</b>		
	<b>Ionul metalic recuperat</b>		
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	80	70	70
Timp, min	13,33	11,67	11,67
	<b>H= 1,5 cm (m=3 g)</b>		
	<b>Ionul metalic recuperat</b>		
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	40	10	50
Timp, min	6,67	1,67	8,33
<b>XAD7-DB30C10</b>			
	<b>H= 4,5 cm (m=10 g)</b>		
	<b>Ionul metalic recuperat</b>		
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	80	140	200
Timp, min	13,33	23,33	33,33
	<b>H= 2,5 cm (m=5 g)</b>		
	<b>Ionul metalic recuperat</b>		
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	60	100	170
Timp, min	10,00	16,67	28,33
	<b>H= 1,5 cm (m=3 g)</b>		
	<b>Ionul metalic recuperat</b>		
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	30	50	80
Timp, min	5,00	8,33	13,33

Se poate constata că odată cu scăderea înălțimii stratului de material, respectiv a masei acestuia, scade și volumul de soluție trecută prin coloană, respectiv timpul până în momentul străpungerii acesteia.

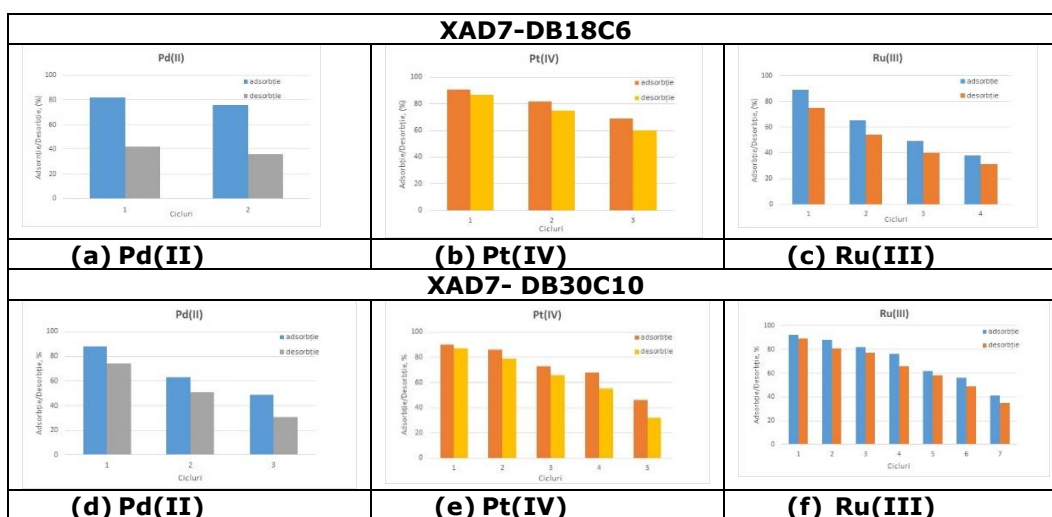
De asemenea, se poate constata faptul că volumul de străpungere, respectiv timpul necesar sunt mai mari pentru cazul în care se utilizează materialul XAD7-DB30C10, decât în cazul utilizării materialului XAD7-DB18C6.

Ru(III) este ionul metalic cel mai puțin afectat în competiție, deoarece se observă că în cazul lui concentrația reziduală începe să crească, după o cantitate mai mare de soluție trecută, reținându-se o cantitate mai mare decât în cazul celorlalți doi ioni competitori.

Aplicațiile unui material în procese de adsorbție depind nu numai de capacitatea acestuia de adsorbție ci și de capacitatea materialului de a se regenera în vederea reutilizării. Pentru a îndeplini această proprietate este necesar să poată fi

ușor desorbit metalul de pe suprafața materialului și evident în cantitate suficient de mare, astfel încât să fie eficientă reutilizarea acestuia. În acest sens, s-au efectuat cicluri de adsorbție-desorbție.

Rezultatele obținute sunt prezentate în **Figurile 5.33.a-5.33.c.**



**Figura 5.33.** Ciclurile de adsorbție-desorbție, în cazul utilizării materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

În urma efectuării ciclurilor de adsorbție-desorbție a materialului XAD7-DB18C6 pentru cei trei ioni metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) se observă faptul că volumul de eluent trecut prin coloană până în momentul străpungerii coloanei, scade odată cu creșterea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție; capacitatea de adsorbție a materialului în ciclul de adsorbție scade, coloana fiind străpunsă mai repede.

De asemenea, se constată faptul că numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialul XAD7-DB30C10 este mai mare decât în cazul materialului XAD7-DB18C6, pentru toți cei trei ioni metalici studiați.

**Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție a materialului XAD7-DB18C6 pentru Ru(III) este de 4 cicluri, 3 cicluri pentru Pt(IV) și 2 cicluri pentru Pd(II).**

**Iar în cazul materialului XAD7-DB30C10 se poate efectua un număr de 7 cicluri adsorbție-desorbție pentru Ru(III), 5 cicluri adsorbție-desorbție pentru Pt(IV) și 3 cicluri adsorbție-desorbție pentru Pd(II).**

### 5.3.3. Recuperarea ionilor $Me^{n+}$ din soluții apoase prin adsorbție în regim dinamic, utilizând materialele $MgSiO_3$ -DB18C6 și $MgSiO_3$ -DB30C10

S-a investigat debitul soluției cu conținut de ioni metalici asupra curbei de străpungere în procesul de adsorbție a  $Me^{n+}$  pe materialele  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 funcție de înălțimea stratului adsorbant.

Datele experimentale sunt prezentate în **Tabelul 5.33.** și **Figura 5.34.a-5.34.f.**

**Tabelul 5.33.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  din soluția apoasă de înălțimea stratului de material adsorbant și de secvența de volum prelevată, în cazul utilizării materialelor  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b><math>MgSiO_3</math>-DB18C6</b>								
<b>H=4,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
2	10	1,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	1,34	0,07	0,01	0,00	0,01	0,00
7	60	10,00	3,45	0,13	0,01	0,00	0,01	0,00
8	70	11,67	6,54	0,23	0,01	0,00	0,01	0,00
9	80	13,33	11,3	0,33	0,01	0,00	0,01	0,00
10	90	15,00	16,7	0,42	0,01	0,00	0,01	0,00
11	100	16,67	20,9	0,58	0,01	0,00	0,01	0,00
12	110	18,33	28,9	0,76	1,32	0,05	0,01	0,00
13	120	20,00	37,8	0,83	2,32	0,07	0,01	0,00
14	130	21,67	41,6	0,99	3,54	0,15	0,01	0,00
15	140	23,33	49,4	1,00	7,68	0,25	1,98	0,09
16	150	25,00	50,0	1,00	12,3	0,39	4,32	0,14
17	160	26,67	50,0	1,00	19,5	0,56	6,76	0,20
18	170	28,33	50,0	1,00	27,8	0,65	9,76	0,25
19	180	30,00	50,0	1,00	32,5	0,79	12,4	0,35
20	190	31,67	50,0	1,00	39,5	0,84	17,6	0,44
21	200	33,33	50,0	1,00	41,9	0,93	21,8	0,53
22	210	35,00	50,0	1,00	46,7	0,98	26,7	0,63
23	220	36,67	50,0	1,00	48,9	1,00	31,5	0,71
24	230	38,33	50,0	1,00	50	1,00	35,7	0,91
25	240	40,00	50,0	1,00	50	1,00	45,6	1,00
26	250	41,67	50,0	1,00	50	1,00	50	1,00

Tabel 5.33. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=2,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	0,10	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	0,10	0,05	0,10	0,00	0,10	0,00
7	60	10,00	2,34	0,23	0,10	0,00	0,10	0,00
8	70	11,67	11,5	0,39	0,10	0,00	0,10	0,00
9	80	13,33	19,3	0,49	2,43	0,05	0,10	0,00
10	90	15,00	24,5	0,59	4,54	0,09	0,10	0,00
11	100	16,67	29,6	0,71	6,78	0,14	0,10	0,00
12	110	18,33	35,6	0,80	9,32	0,19	0,78	0,11
13	120	20,00	39,8	0,85	15,6	0,31	1,67	0,18
14	130	21,67	42,5	0,93	21,5	0,43	3,54	0,21
15	140	23,33	46,5	1,00	31,4	0,63	7,65	0,31
16	150	25,00	49,8	1,00	39,8	0,80	10,3	0,43
17	160	26,67	50,0	1,00	42,5	0,85	15,7	0,57
18	170	28,33	50,0	1,00	45,6	0,91	24,9	0,63
19	180	30,00	50,0	1,00	48,9	0,98	35,8	0,76
20	190	31,67	50,0	1,00	50,0	1,00	48,7	0,91
21	200	33,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
22	210	35,00	-	-	-	-	-	-
23	220	36,67	-	-	-	-	-	-
24	230	38,33	-	-	-	-	-	-
25	240	40,00	-	-	-	-	-	-
26	250	41,67	-	-	-	-	-	-
<b>H=1,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,10	0,00	0,10	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	1,23	0,02	2,34	0,05	0,01	0,00
4	30	5,00	2,34	0,05	4,56	0,09	0,01	0,00
5	40	6,67	5,67	0,11	9,65	0,19	2,04	0,04
6	50	8,33	16,7	0,33	16,5	0,33	9,65	0,19
7	60	10,00	45,8	0,92	27,6	0,55	14,6	0,29
8	70	11,67	49,8	1,00	36,7	0,73	28,4	0,57
9	80	13,33	50,0	1,00	47,8	0,96	37,8	0,76
10	90	15,00	50,0	1,00	50,0	1,00	45,6	0,91
11	100	16,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
12	110	18,33	-	-	-	-	-	-
13	120	20,00	-	-	-	-	-	-
14	130	21,67	-	-	-	-	-	-

Tabel 5.33. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=1,5 cm</b>								
15	140	23,33	-	-	-	-	-	-
16	150	25,00	-	-	-	-	-	-
17	160	26,67	-	-	-	-	-	-
18	170	28,33	-	-	-	-	-	-
19	180	30,00	-	-	-	-	-	-
20	190	31,67	-	-	-	-	-	-
21	200	33,33	-	-	-	-	-	-
22	210	35,00	-	-	-	-	-	-
23	220	36,67	-	-	-	-	-	-
24	230	38,33	-	-	-	-	-	-
25	240	40,00	-	-	-	-	-	-
26	250	41,67	-	-	-	-	-	-
<b>MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10</b>								
<b>H=4,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
7	60	10,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
8	70	11,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
9	80	13,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
10	90	15,00	2,31	0,05	0,01	0,00	0,01	0,00
11	100	16,67	4,56	0,09	0,01	0,00	0,01	0,00
12	110	18,33	6,76	0,14	0,01	0,00	0,01	0,00
13	120	20,00	8,98	0,18	0,01	0,00	0,01	0,00
14	130	21,67	10,3	0,21	0,01	0,00	0,01	0,00
15	140	23,33	12,3	0,25	0,01	0,00	0,01	0,00
16	150	25,00	14,5	0,29	3,54	0,07	0,01	0,00
17	160	26,67	16,7	0,33	5,65	0,11	0,01	0,00
18	170	28,33	18,7	0,37	7,89	0,16	0,01	0,00
19	180	30,00	20,4	0,41	9,87	0,20	0,01	0,00
20	190	31,67	22,3	0,45	11,2	0,22	0,01	0,00
21	200	33,33	24,5	0,49	13,4	0,27	0,01	0,00
22	210	35,00	26,5	0,53	15,3	0,31	3,56	0,07
23	220	36,67	28,7	0,57	17,6	0,35	6,76	0,14
24	230	38,33	30,9	0,62	19,7	0,39	9,87	0,20
25	240	40,00	32,4	0,65	21,3	0,43	12,3	0,25
26	250	41,67	34,5	0,69	23,4	0,47	15,6	0,31
27	260	43,33	36,7	0,73	25,6	0,51	18,7	0,37
28	270	45,00	38,6	0,77	27,8	0,56	21,3	0,43

Tabel 5.33. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=4,5 cm</b>								
29	280	46,67	40,3	0,81	29,4	0,59	24,5	0,49
30	290	48,33	42,4	0,85	31,2	0,62	27,8	0,56
31	300	50,00	44,5	0,89	33,4	0,67	30,4	0,61
32	310	51,67	46,7	0,93	35,6	0,71	33,6	0,67
33	320	53,33	48,9	0,98	37,8	0,76	36,7	0,73
34	330	55,00	50,0	1,00	39,4	0,79	39,7	0,79
35	340	56,67	50,0	1,00	41,2	0,82	42,5	0,85
36	350	58,33	50,0	1,00	43,5	0,87	45,6	0,91
37	360	60,00	50,0	1,00	45,6	0,91	48,9	0,98
38	370	61,67	50,0	1,00	47,8	0,96	49,2	0,98
39	380	63,33	50,0	1,00	50,0	1,00	49,4	0,99
40	390	65,00	50,0	1,00	50,0	1,00	49,8	1,00
41	400	66,67	50,0	1,00	50,0	1,00	49,9	1,00
42	410	68,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
43	420	70,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
44	430	71,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
45	440	73,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
46	450	75,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
47	460	76,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
48	470	78,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
49	480	80,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
50	500	81,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
<b>H=2,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
7	60	10,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
8	70	11,67	0,01	0,05	0,01	0,00	0,01	0,00
9	80	13,33	2,32	0,09	0,01	0,00	0,01	0,00
10	90	15,00	4,56	0,13	0,01	0,00	0,01	0,00
11	100	16,67	6,57	0,18	0,01	0,00	0,01	0,00
12	110	18,33	8,92	0,20	1,32	0,03	0,01	0,00
13	120	20,00	10,2	0,25	3,45	0,07	0,01	0,00
14	130	21,67	12,4	0,29	5,67	0,11	0,01	0,00
15	140	23,33	14,5	0,33	7,89	0,16	0,01	0,00
16	150	25,00	16,7	0,37	9,32	0,19	0,01	0,00
17	160	26,67	18,4	0,41	11,4	0,23	0,01	0,00
18	170	28,33	20,4	0,45	13,4	0,27	0,01	0,00
19	180	30,00	22,3	0,49	15,6	0,31	5,65	0,11

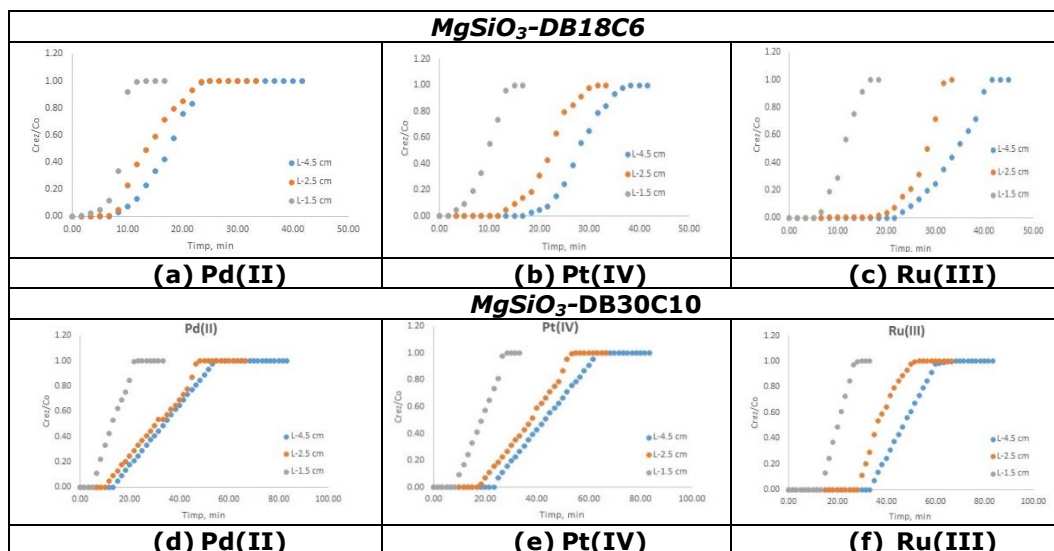
Tabel 5.33. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=2,5 cm</b>								
20	190	31,67	24,5	0,53	17,8	0,36	10,1	0,20
21	200	33,33	26,7	0,53	19,2	0,38	14,6	0,29
22	210	35,00	28,7	0,57	21,3	0,43	21,4	0,43
23	220	36,67	30,8	0,62	23,4	0,47	26,7	0,53
24	230	38,33	32,3	0,65	25,7	0,51	29,6	0,59
25	240	40,00	34,5	0,69	29,4	0,59	32,3	0,65
26	250	41,67	36,7	0,73	31,3	0,63	36,7	0,73
27	260	43,33	38,9	0,78	33,4	0,67	39,8	0,80
28	270	45,00	43,4	0,87	35,6	0,71	42,3	0,85
29	280	46,67	48,9	0,98	37,6	0,75	44,6	0,89
30	290	48,33	50,0	1,00	39,5	0,79	46,7	0,93
31	300	50,00	50,0	1,00	43,5	0,87	48,8	0,98
32	310	51,67	50,0	1,00	47,8	0,96	49,9	1,00
33	320	53,33	50,0	1,00	49,9	1,00	50,0	1,00
34	340	55,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
35	350	56,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
36	360	58,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
37	370	60,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
38	380	61,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
39	390	63,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
40	400	65,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
41	410	66,67	-	-	-	-	-	-
42	420	68,33	-	-	-	-	-	-
43	430	70,00	-	-	-	-	-	-
44	440	71,67	-	-	-	-	-	-
45	450	73,33	-	-	-	-	-	-
46	460	75,00	-	-	-	-	-	-
47	470	76,67	-	-	-	-	-	-
48	480	78,33	-	-	-	-	-	-
49	490	80,00	-	-	-	-	-	-
50	500	81,67	-	-	-	-	-	-
<b>H=1,5 cm</b>								
1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	10	1,67	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
3	20	3,33	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
4	30	5,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
5	40	6,67	5,65	0,11	0,01	0,00	0,01	0,00
6	50	8,33	11,2	0,22	0,01	0,00	0,01	0,00
7	60	10,00	16,7	0,33	4,65	0,09	0,01	0,00
8	70	11,67	21,2	0,42	8,43	0,17	0,01	0,00
9	80	13,33	26,5	0,53	12,3	0,25	0,01	0,00



Tabel 5.33. Continuare

Proba	Volum (mL)	Timp (min)	Pd (II)		Pt(IV)		Ru (III)	
			$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$	$C_{rez}$ (mg/L)	$\frac{C_{rez}}{C_0}$
<b>H=1,5 cm</b>								
10	90	15,00	31,2	0,62	16,5	0,33	6,54	0,13
11	100	16,67	34,5	0,69	20,5	0,41	12,3	0,25
12	110	18,33	37,8	0,76	24,5	0,49	18,5	0,37
13	120	20,00	42,3	0,85	28,7	0,57	24,5	0,49
14	130	21,67	49,8	1,00	32,4	0,65	30,4	0,61
15	140	23,33	50,0	1,00	36,7	0,73	36,5	0,73
16	150	25,00	50,0	1,00	40,4	0,81	42,3	0,85
17	160	26,67	50,0	1,00	48,9	0,98	48,7	0,97
18	170	28,33	50,0	1,00	50,0	1,00	49,9	1,00
19	180	30,00	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
20	190	31,67	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
21	200	33,33	50,0	1,00	50,0	1,00	50,0	1,00
22	210	35,00	-	-	-	-	-	-
23	220	36,67	-	-	-	-	-	-
24	230	38,33	-	-	-	-	-	-
25	240	40,00	-	-	-	-	-	-
26	250	41,67	-	-	-	-	-	-
27	260	43,33	-	-	-	-	-	-
28	270	45,00	-	-	-	-	-	-
29	280	46,67	-	-	-	-	-	-
30	290	48,33	-	-	-	-	-	-
31	300	50,00	-	-	-	-	-	-
32	310	51,67	-	-	-	-	-	-
33	320	53,33	-	-	-	-	-	-
34	340	55,00	-	-	-	-	-	-
35	350	56,67	-	-	-	-	-	-
36	360	58,33	-	-	-	-	-	-
37	370	60,00	-	-	-	-	-	-
38	380	61,67	-	-	-	-	-	-
39	390	63,33	-	-	-	-	-	-
40	400	65,00	-	-	-	-	-	-
41	410	66,67	-	-	-	-	-	-
42	420	68,33	-	-	-	-	-	-
43	430	70,00	-	-	-	-	-	-
44	440	71,67	-	-	-	-	-	-
45	450	73,33	-	-	-	-	-	-
46	460	75,00	-	-	-	-	-	-
47	470	76,67	-	-	-	-	-	-
48	480	78,33	-	-	-	-	-	-
49	490	80,00	-	-	-	-	-	-
50	500	81,67	-	-	-	-	-	-



**Figura 5.34.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  din soluția apoasă de înălțimea stratului de material adsorbant și de secvența de volum prelevată, în cazul utilizării materialelor  $MgSiO_3-DB18C6$  și  $MgSiO_3-DB30C10$

Analizând datele experimentale prezentate în **Tabelul 5.33.** și **Figurile 5.34.a-5.34.f.** putem spune faptul că, odată cu creșterea înălțimii stratului de material, crește și timpul necesar procesului de adsorbție a ionilor metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(IV) până în momentul străpungerii coloanei, când raportul dintre concentrația reziduală la momentul  $t$  și concentrația inițială a soluției funcție de volumul de soluție introdus nu mai este egal cu zero.

Se observă faptul că odată cu creșterea înălțimii stratului de material, respectiv a masei acestuia, crește volumul utilizat pentru recuperarea ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție.

Rezultatele sunt prezentate sintetic în **Tabelul 5.34.**

**Tabelul 5.34.** Dependența concentrației reziduale a ionilor  $Me^{n+}$  de parametrii specifici procesului de adsorbție în regim dinamic a materialelor  $MgSiO_3-DB18C6$  și  $MgSiO_3-DB30C10$

<b>MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6</b>			
<b>Parametrii</b>	<b>H= 4,5 cm (m=10 g)</b>		
	<b>Ionul metalic recuperat</b>		
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	40	100	130
Timp, min	6,67	16,67	21,67
<b>H= 2,5 cm (m=5 g)</b>			
<b>Ionul metalic recuperat</b>			
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	40	70	100
Timp, s	6,67	11,67	16,67

Tabel 5.34. Continuare

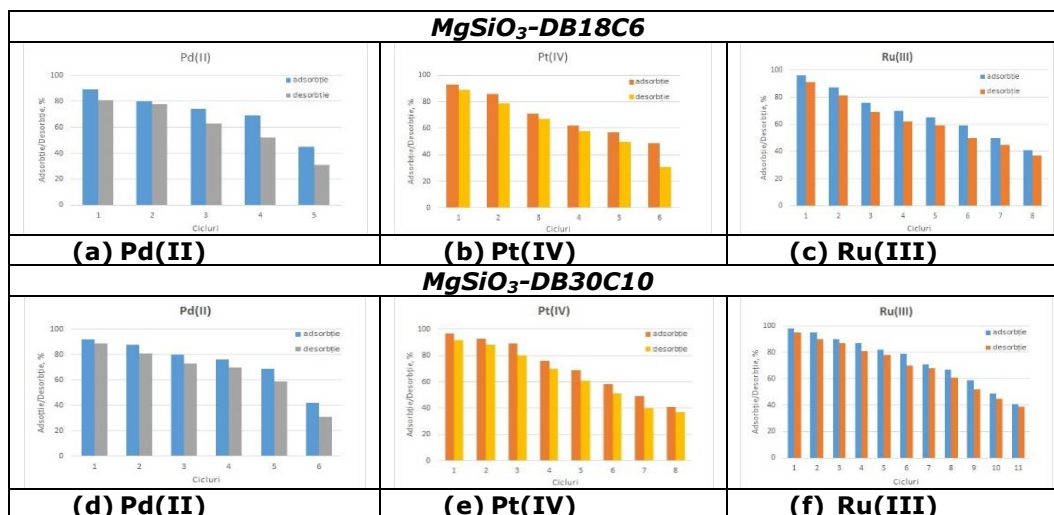
<b><i>MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6</i></b>			
<b>H= 1,5 cm (m=3 g)</b>			
<b>Ionul metalic recuperat</b>			
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	10	10	30
Timp, min	1,67	1,67	5,00
<b><i>MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10</i></b>			
<b>H= 4,5 cm (m=10 g)</b>			
<b>Ionul metalic recuperat</b>			
<b>Parametrii</b>	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	80	140	200
Timp, s	13,33	23,33	33,33
<b>H= 2,5 cm (m=5 g)</b>			
<b>Ionul metalic recuperat</b>			
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	60	100	170
Timp, s	10,00	16,67	28,33
<b>H= 1,5 cm (m=3 g)</b>			
<b>Ionul metalic recuperat</b>			
	<b>Pd(II)</b>	<b>Pt(IV)</b>	<b>Ru(III)</b>
Volumul de străpungere, mL	30	50	80
Timp, s	5,00	8,33	13,33

Conform datelor din **Tabelul 5.34.**, se poate constata faptul că volumul soluției trecut prin coloană până în momentul când are loc străpungerea, respectiv timpul necesar sunt mai mari pentru cazul în care se utilizează materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10, decât în cazul utilizării materialului  $MgSiO_3$ -DB18C6.

Ru(III) este ionul metalic cel mai puțin afectat în această competiție. Concentrația reziduală începe să crească, fiind necesară o cantitate mai mare de soluție trecută prin coloană, până în momentul străpungerii. Ionii Ru(III) sunt reținuți în cantitate mai mare față de ceilalți doi ioni competitori.

Aplicațiile unui material în procese de adsorbție depinde nu numai de capacitatea acestuia de adsorbție ci și de capacitatea materialului de a se regenera în vederea reutilizării. Pentru a îndeplini această proprietate este necesar să poată fi ușor desorbit metalul de pe suprafața materialului, rezultând un eluent cu o concentrație mai mare, fiind eficientă recuperarea ulterioară a acestora. În acest sens, s-au efectuat cicluri de adsorbție-desorbție.

Rezultatele obținute pentru cele două materiale studiate,  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, sunt prezentate în **Figurile 5.35.a-5.35.f.**



**Figura 5.35.** Ciclurile de adsorbție-desorbție pentru materialele MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10

În urma efectuării ciclurilor de adsorbție-desorbție a materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 pentru cei trei ioni metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) se observă că volumul de eluent cu ioni Me<sup>n+</sup> trecut prin coloană scade odată cu creșterea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție; capacitatea de adsorbție a materialului în ciclul de adsorbție scade, coloana fiind străpunsă mai repede, fiind necesară desorbția.

De asemenea, se constată faptul că numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru cazul în care se utilizează materialul MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 este mai mare, decât în cazul utilizării materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și este valabil pentru toți cei trei ioni metalici studiați.

**Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție a materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 pentru Ru(III) este de 8 cicluri, 6 cicluri pentru Pt(IV) și 5 cicluri pentru Pd(II).**

**Iar în cazul materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 se poate efectua un număr de 11 cicluri adsorbție-desorbție pentru Ru(III), 8 cicluri adsorbție-desorbție pentru Pt(IV) și 6 cicluri adsorbție-desorbție pentru Pd(II).**

#### 5.3.4. Concluzii

Procesul de adsorbție, în regim dinamic, a ionilor metalici depinde de timpul de contact dintre adsorbant și adsorbit, timpul de staționare a adsorbitului în coloană fiind un parametru important ce are influență asupra eficienței procesului de adsorbție.

Performanța procesului de adsorbție în regim dinamic este redată de către curbele de străpungere a coloanei, care au fost reprezentate prin dependența concentrației ionului metalic din coloana cu strat fix, funcție de timp.

În acest sens, s-au efectuat studii de recuperare a Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) prin adsorbție în regim dinamic, în coloană cu strat fix, variindu-se înălțimea stratului de material adsorbant, cantitatea de material adsorbant, debitul soluției cu ioni  $Me^{n+}$ , cât și timpul de contact adsorbant-adsorbit. S-a urmărit să se stabilească selectivitatea materialelor sintetizate pentru recuperarea celor mai importanți ioni metalici din grupul platinei, Pd(II), Pt(IV) și Ru(III).

De asemenea s-au efectuat cicluri de adsorbție-desorbție a ionilor de  $Me^{n+}$  din eluent, în vederea reutilizării materialului adsorbant, stabilindu-se astfel capacitatea acestuia de a se regenera.

Din datele experimentale obținute s-au constatat următoarele:

- odată cu creșterea înălțimii stratului de material, crește și volumul necesar străpungerii coloanei în cazul ionilor metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(IV), când raportul dintre concentrația reziduală a ionilor  $Me^{n+}$  la momentul  $t$  și concentrația inițială a soluției, funcție de volumul de soluție trecut prin coloană, nu mai este egal cu zero.
- volumul de străpungere, respectiv timpul necesar sunt mai mari pentru cazul în care se utilizează materialul XAD7-DB30C10, decât în cazul utilizării materialului XAD7-DB18C6.
- Ru(III) este ionul metalic cel mai puțin afectat în competiție, deoarece se observă că în cazul lui concentrația reziduală începe să crească, după o cantitate mai mare de soluție trecută prin coloană, reținându-se o cantitate mai mare decât ceilalți doi ioni competitori.

În urma efectuării ciclurilor de adsorbție-desorbție a materialului XAD7-DB18C6 pentru cei trei ioni metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) se observă că volumul de eluent cu conținut de ioni metalici trecut prin coloană scade odată cu creșterea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție; capacitatea de adsorbție a materialului în ciclul de adsorbție scade, coloana fiind străpunsă mai repede, fiind necesară desorbția.

De asemenea, se constată faptul că numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialele XAD7-DB30C10 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 este mai mare decât în cazul materialelor XAD7-DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB18C6, pentru toți cei trei ioni metalici studiați.

Ca urmare a faptului că în timpul procesului de adsorbție în regim dinamic se pot forma trasee, adsorbția fiind neuniformă, a fost dificilă optimizarea și proiectarea design-ului acestui proces.

## 6. OPTIMIZAREA PROCESULUI DE RECUPERARE PRIN ADSORBȚIE A IONILOR $Me^{n+}$ PRIN DESIGN FACTORIAL

Statistica și metodele statistice joacă un rol important în planificarea, conducerea, analiza și interpretarea datelor rezultate în urma determinărilor experimentale. Atunci când mai multe variabile influențează o anumită caracteristică a unui proces cea mai bună strategie este aceea de a proiecta un experiment, astfel încât la finalul acestuia să se poată trage concluzii fiabile și eficiente din punct de vedere economic [212, 213].

Ținta design-ului factorial a fost aceea de a determina parametri care au o influență semnificativă asupra procesului de adsorbție, prin determinarea valorilor acestor parametri (pH, timpul de contact, concentrația inițială de  $Me^{n+}$  și temperatura) în vederea stabilirii rezultatelor procesului (capacitate de adsorbție maximă) la valorile dorite.

### 6.1. Modul de lucru

Pentru planificarea factorilor prin design factorial s-a utilizat soft-ul MINITAB 15 prin analiza statistică a datelor obținute experimental. Pentru aceasta, s-au utilizat două tipuri de experimente și anume:

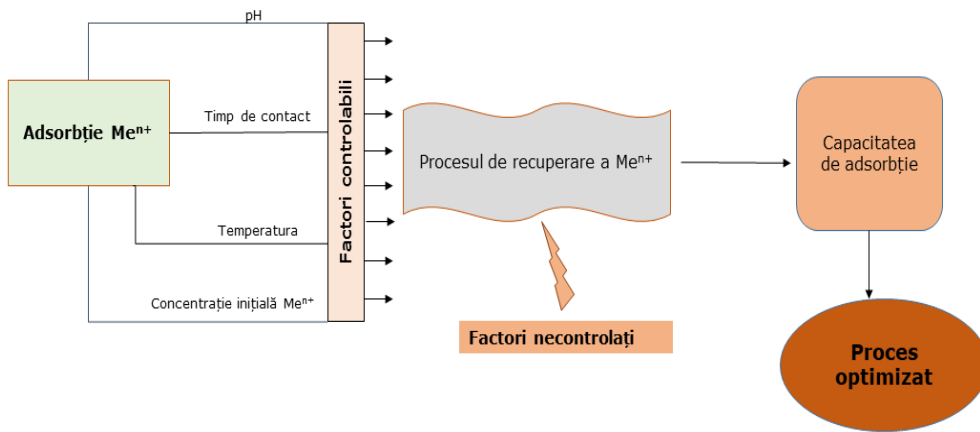
- *experimente neliniare* în care s-a urmărit determinarea variabilelor care au o semnificație importantă asupra procesului de adsorbție și determinarea factorilor controlabili pentru a obține un maxim al capacității de adsorbție;

- *experimente liniare* care au condus la proiectarea modelelor suprafață de răspuns și care au avut ca și obiectiv optimizarea procesului de adsorbție, astfel încât să se obțină o valoare maximă a capacității de adsorbție.

Prin intermediul acestor experimente au fost stabiliți factorii controlabili importanți, care conduc la obținerea valorii maxime a capacității de adsorbție, fiind utilizate modele matematice de răspuns.

Acest tip de interpretare a fost utilizată pentru optimizarea datelor experimentale obținute în cazul utilizării materialelor obținute prin funcționalizarea celor trei suporturi Amberlite XAD7, chitosan și  $MgSiO_3$  cu DB30C10, pentru recuperarea ionilor Pt(IV) din soluții apoase.

În **Figura 6.1.** este prezentată schema de optimizare a procesului de recuperare a ionilor Pt(IV) prin adsorbție utilizând design-ul factorial.



**Figura 6.1.** Schema de optimizare a procesului de recuperare a Pt(IV) prin adsorbție prin factorial design

Valorile de intrare sunt determinările experimentale realizate în subcapitolul 5.1. al acestei teze de doctorat și sunt prezentate centralizat în **Tabelul 6.1.**

**Tabelul 6.1.** Datele de intrare pentru optimizarea procesului de recuperare a ionilor Pt(IV) prin adsorbție, prin design factorial

Parametrii	Materiale		
	XAD7-DB30C10	Ch-DB30C10	MgSiO <sub>3</sub> -DB30C10
<b>pH</b>	-	1-4	1-4
<b>Timp de contact, min</b>	15-240	15-240	15-240
<b>Temperatură, K</b>	298-318	298-318	298-318
<b>Concentrația inițială a ionilor Pt(IV), mg/L</b>	15-175	10-225	10-200

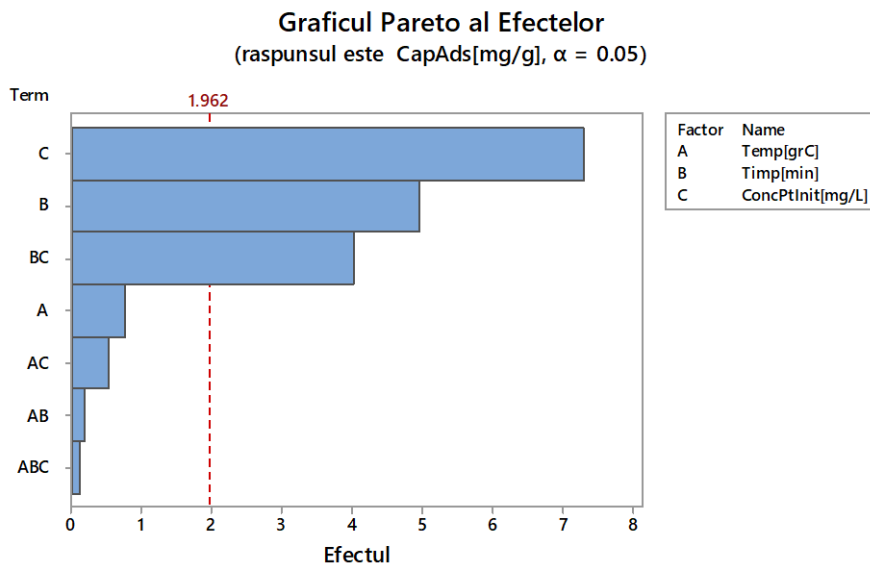
Ținta acestui studiu a fost acela de a obține capacitatea maximă de adsorbție și de a confirma rezultatele experimentale obținute în urma studiilor efectuate în subcapitolul 5.1.

## 6.2. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor Pt(IV) pe materialul XAD7-DB30C10

În vederea controlării procesului de adsorbție în vederea recuperării ionilor Pt(IV) din soluții apoase, s-a efectuat un studiu de design factorial, utilizând metodologia de proiectare a factorilor de suprafață și a factorilor de răspuns, metodă utilizată pentru avantajele sale și anume: proces îmbunătățit și costuri globale reduce.

### a. Experimentele liniare

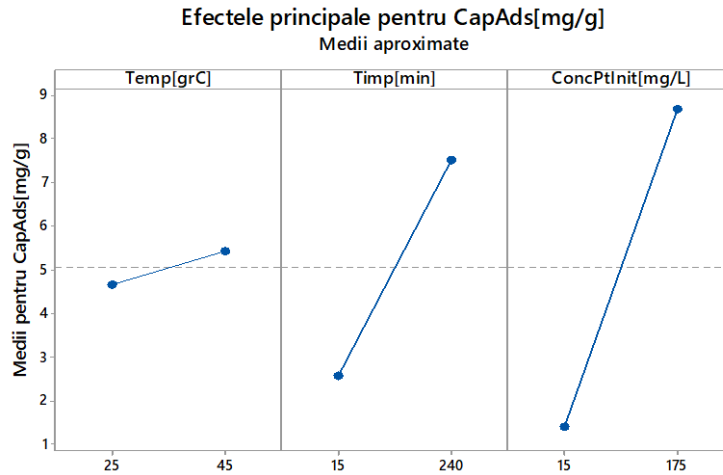
Obiectivul principal al tehnicii experimentelor liniare a fost acela de optimizare a unui răspuns al procesului chimic, în cazul nostru adsorbția și anume: capacitate de adsorbție ( $q$ , mg/g) funcție de modificările variabilelor de intrare: timp de contact, temperatura și concentrația inițială a ionilor de Pt(IV), urmărindu-se impactul acestora asupra capacității de adsorbție (**Figura 6.2.**). Factorii de control ai design-ului factorial s-au distribuit aleator prin seturi de experimente.



**Figura 6.2.** Efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-DB30C10

Din diagrama Pareto se poate observa că, timpul de contact și concentrația inițială a ionilor Pt(IV) au un efect semnificativ asupra capacității de adsorbție a materialului. Principalele efecte ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție sunt prezentate în **Figura 6.3.**

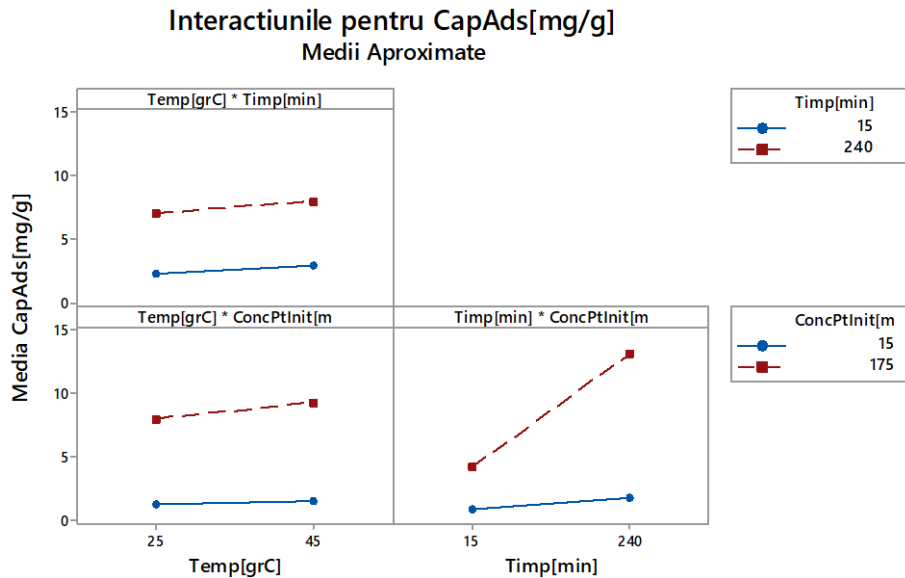




**Figura 6.3.** Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului XAD7-DB30C10

Conform **Figurii 6.3.**, se observă că toate efectele principale sunt pozitive. De asemenea, se observă faptul că pentru timpul de contact și concentrația inițială a ionilor Pt(IV) apar cele mai semnificative efecte datorită faptului că panta este mai mare, fiind evidențiate și de diagrama Pareto.

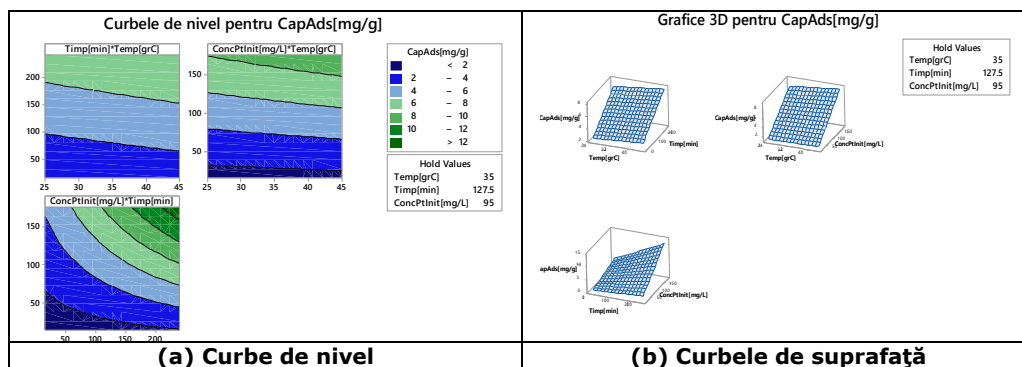
Datele obținute prin modelarea procesului de adsorbție prin design factorial sunt într-o strânsă corelare cu rezultatele obținute din studiile de adsorbție realizate în laborator și prezentate în subcapitolele anterioare. Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) sunt prezentate în **Figura 6.4.**



**Figura 6.4.** Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a materialului XAD7-DB30C10

Interacțiunile apar atunci când dreptele din **Figura 6.4.** nu sunt paralele. Astfel, o puternică deviație de la paralelism pune în evidență o puternică interacție între factorii de control. Astfel, în **Figura 6.4.** se poate observa o interacție semnificativă între timp și concentrația inițială a ionilor Pt(IV).

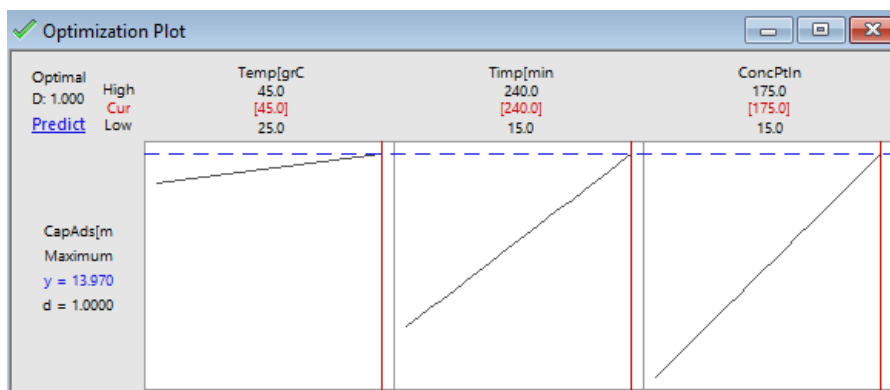
În **Figura 6.5.** sunt prezentate curbele de nivel (**Figura 6.5 a.**) și de suprafață (**Figura 6.5 b.**) pentru toți factorii de control studiați (timp de contact, concentrația inițială și temperatură) în cazul în care mărimea de ieșire sau răspunsul este capacitatea de adsorbție.



**Figura 6.5.** Curbele de nivel (a) și curbele de suprafață (b) a materialului XAD7-DB30C10

Curbele de nivel (**Figura 6.5.a.**) nu indică neliniarități, cu excepția reprezentării  $\text{ConcPtInit}=f(\text{Timp})$ , care prezintă ușoare neliniarități. Din curbele de suprafață (**Figura 6.5.b.**) se poate observa că primele două imagini sunt liniare, iar a treia prezintă ușoare neliniarități (vezi curbele de nivel).

De asemenea, s-a efectuat și o optimizare globală a procesului chimic, în cazul nostru adsorbția Pt(IV), stabilindu-se cea mai bună setare a factorilor de control (timp de contact, temperatură și concentrația inițială a ionilor Pt(IV)) pentru a maximiza capacitatea de adsorbție ( $q$ ). Rezultatul optimizării globale este prezentat în **Figura 6.6.**

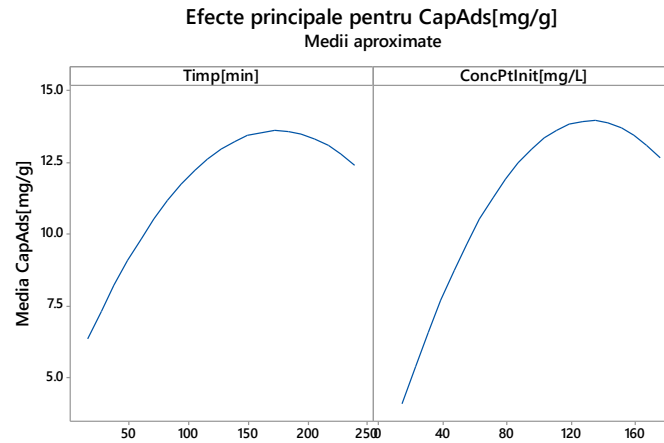


**Figura 6.6.** Optimizarea globală a procesului de adsorbție a Pt(IV) a materialului XAD7-DB30C10

În acțiunea de optimizare a procesului de adsorbție a ionilor Pt(IV), maximul capacității de adsorbție se obține pentru maximul domeniilor de variație al factorilor de control ai procesului. Prin ridicarea valorilor pentru temperatură, timp și concentrația inițială de Pt(IV), capacitatea de adsorbție poate fi crescută (liniar). Creșterea poate fi limitată din motive obiective, de limitare a valorilor factorilor de control.

#### **b. Experimente neliniare RSD (Response Surface Design). Optimizarea procesului de adsorbție**

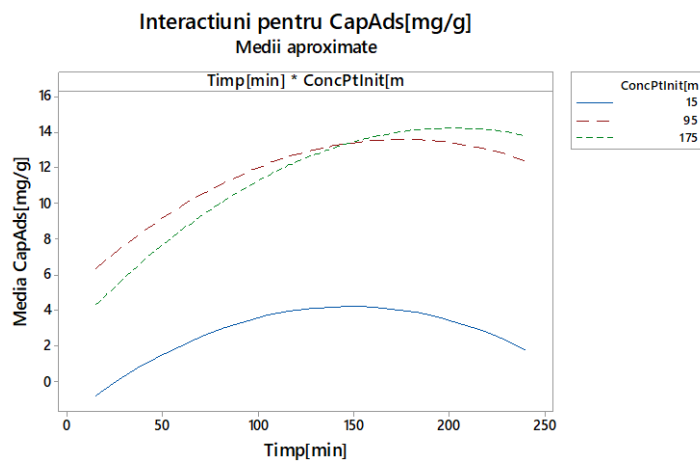
Obiectivul principal al tehnicii experimentelor neliniare - RSD a fost acela de optimizare a unuia din răspunsurile procesului chimic, în cazul nostru adsorbția și anume: capacitatea de adsorbție ( $q$ , mg/g) funcție de variabilele de intrare care au un efect semnificativ asupra acesteia. Aceste variabile de intrare sunt timpul de contact și concentrația inițială a ionilor Pt(IV), efect stabilit în experimentele liniare. Factorii de control al design-ului s-au distribuit aleator, prin seturi de experimente. Efectele principale ale factorilor controlați sunt prezentate în **Figura 6.7.**



**Figura 6.7.** Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a Pt(IV) a materialului XAD-DB30C10

Se observă faptul că, pentru ambele variabile de intrare (timp de contact și concentrația inițială a ionilor Pt(IV)) există un efect neliniar, obținându-se maxime ale capacității de adsorbție pentru un timp de contact de 175 minute și o concentrație inițială de 135 mg/L Pt(IV).

Interacțiunile care apar între variabilele de intrare sunt prezentate în **Figura 6.8.**

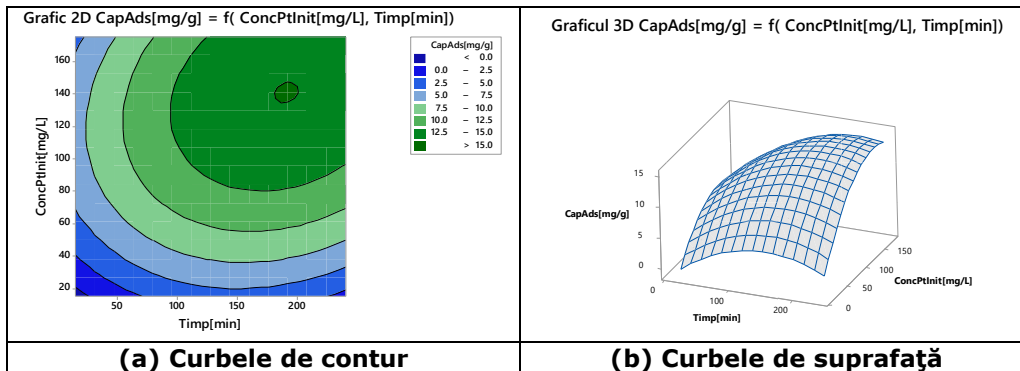


**Figura 6.8.** Interacțiunile dintre variabilele de intrare a materialului XAD7-DB30C10

Curbele pentru concentrația inițială a ionilor Pt(IV) de 15 și 95 mg/L sunt paralele ceea ce înseamnă că nu există interacțiuni.

Se observă că există ușoare interacțiuni între concentrația inițială a ionilor Pt(IV), 95 mg/L Pt(IV) și cea de 175 mg/L Pt(IV). Practic interacțiunile nu maschează efectele principale.

În **Figura 6.9.** sunt exemplificate curbele de contur (**Figura 6.9.a**) și de suprafață (**Figura 6.9.b**) pentru doi dintre factorii de control (timp de contact și concentrația inițială de Pt(IV)) în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție.



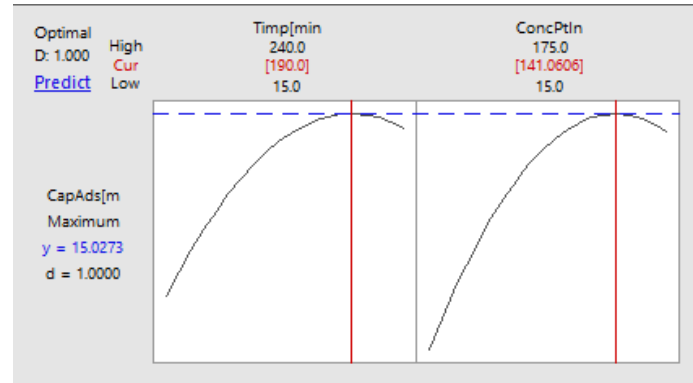
**Figura 6.9.** Curbele de contur (a) și suprafață (b) pentru timp și concentrația inițială de Pt(IV) în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a materialului XAD7-DB30C10

Capacitatea de adsorbție are un comportament neliniar, având un maxim la un timp de contact de 190 minute și o concentrație inițială în jurul valorii de 140 mg/L Pt(IV).

Utilizând facilitatea de optimizare, oferită de softul MINITAB, se poate determina setarea optimă pentru timp și concentrația inițială, pentru o valoare maximă a capacității de adsorbție. Această optimizare a răspunsului procesului de adsorbție este prezentată în **Tabelul 6.2.** și **Figura 6.10.**

**Tabelul 6.2.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a platinei pe materialul XAD7-DB30C10

<b>Parametri</b>	
<b>Soluția globală</b>	
Timp, minute	190
Concentrația inițială de Pt(IV), mg/L	141
<b>Răspunsul prezis</b>	
Capacitatea de adsorbție, mg/g	15,03



**Figura 6.10.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Pt(IV) pe materialul XAD7-DB30C10

Prin optimizarea procesului de recuperare a Pt(IV) prin adsorbție pe materialul XAD7-DB30C10 a fost obținut un maxim al capacității de adsorbție de 15,03 mg/g, la o setare a factorilor de control - timp de contact de 190 minute și o concentrație inițială de 141,06 mg/L Pt(IV), corelându-se cu datele experimentale obținute în regim static, în care capacitatea maximă de adsorbție a fost de 12,3 mg/g, pentru un timp de contact de 180 minute și o concentrație inițială de 150 mg/L Pt(IV).

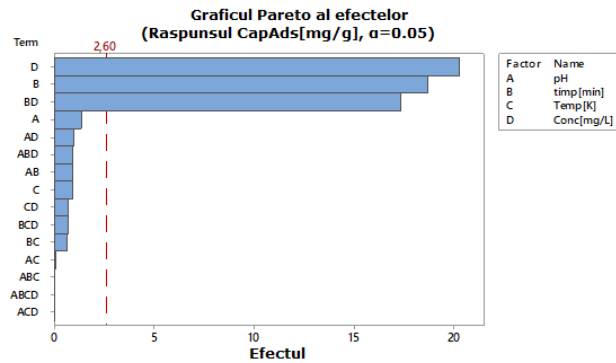
### 6.3. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10 prin design factorial

Prin utilizarea metodologiei de proiectare a factorilor de suprafață și a factorilor de răspuns a design-ului factorial, s-au efectuat experimente liniare și neliniare în vederea controlării procesului de adsorbție a platinei din apele uzate utilizând materialul funcționalizat Ch-DB30C10.

#### a. Experimente liniare

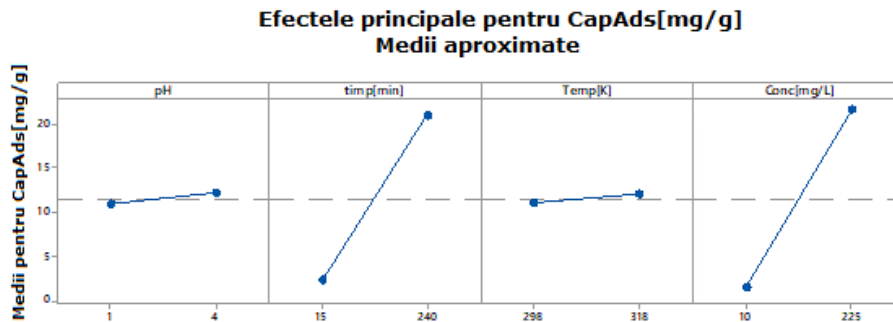
Prin intermediul experimentelor liniare s-a urmărit optimizarea procesului de adsorbție a ionilor Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10. S-a urmărit efectul variabilelor de intrare pH, timp de contact, temperatura și concentrație inițială, asupra capacității de adsorbție a Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10 (**Figura 6.11.**). Factorii de control ai design-ului factorial au fost distribuiți aleator prin seturi de experimente.

6.3. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10 prin design factorial 191



**Figura 6.11.** Efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe Ch-DB30C10

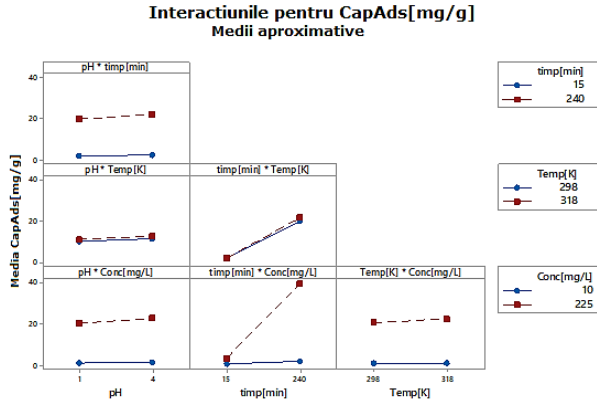
Analizând diagrama Pareto se poate observa că un efect semnificativ asupra capacității de adsorbție a materialului Ch-DB30C10, îl are concentrația inițială a ionilor Pt(IV) și timpul de contact. Principalele efecte ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție sunt prezentate în **Figura 6.12.**



**Figura 6.12.** Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a Ch-DB30C10

Conform **Figurii 6.12.**, se observă faptul că toate efectele principale sunt pozitive. Se mai poate observa faptul că timpul de contact și concentrația inițială de Pt(IV) au efecte semnificative, având panta cea mai mare, acestea fiind evidențiate și de diagrama Pareto.

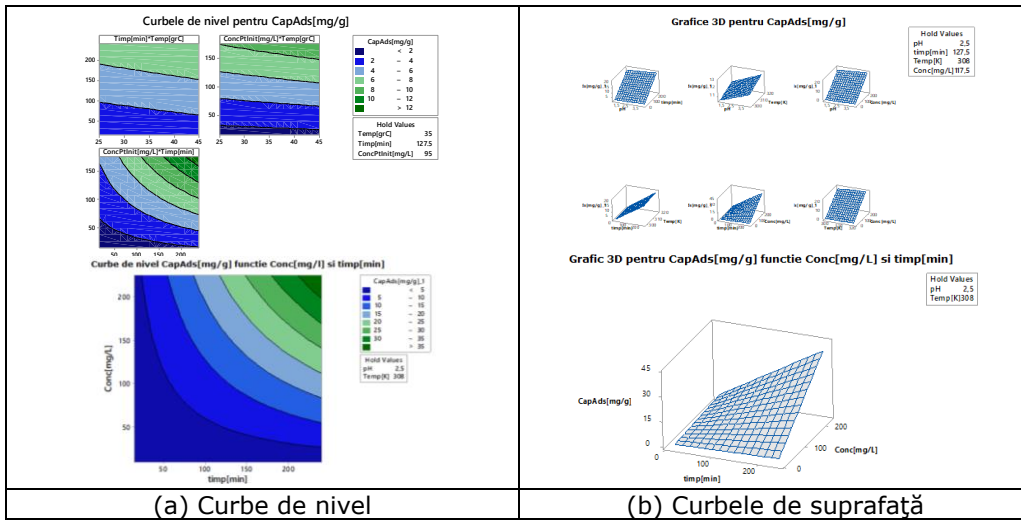
Rezultatele experimentale a studiului de adsorbție realizate în laborator sunt într-o strânsă corelare cu datele obținute prin modelarea procesului de adsorbție prin design factorial. În ceea ce privește interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsul capacității de adsorbție, sunt prezentate în **Figura 6.13.**



**Figura 6.13.** Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a materialului Ch-DB30C10

Dacă dreptele din **Figura 6.13.** nu sunt paralele, înseamnă că apar interacții între factorii de control. Astfel o deviație puternică de la paralelism apare în cazul timpului de contact și a concentrației a ionilor Pt(IV).

Pentru cazul în care mărimea de ieșire sau răspunsul este capacitatea de adsorbție s-au studiat curbele de nivel (**Figura 6.14 a**) și de suprafață (**Figura 6.14 b**) pentru toți factorii de control (timp de contact, concentrația inițială și temperatură).



**Figura 6.14.** Curbele de nivel (a) și curbele de suprafață (b) a materialului Ch-DB30C10

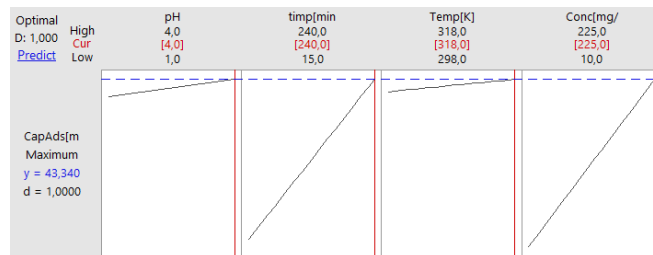
Analizând **Figura 6.14.** se poate observa faptul că, în cazul curbelor de nivel **Figura 6.14.a** apar ușoare neliniarități la graficul  $ConcPInit = f(Timp)$ , celelalte curbe fiind liniare.



### 6.3. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10 prin design factorial 193

În ceea ce privește curbele de suprafață (**Figura 6.14.b**) se poate observa că primele patru, respectiv ultimul grafic este liniar, iar cel de al cincilea grafic prezintă ușoare neliniarități.

În vederea stabilirii unei mai bune stări a factorilor de control (timp de contact, temperatură și concentrație inițială) pentru a maximiza capacitatea de adsorbție ( $q$ ), s-a efectuat o optimizare globală a procesului de recuperare a Pt(IV) prin adsorbție pe materialul Ch-DB30C10. Datele obținute în urma optimizării globale sunt prezentate în **Figura 6.15**.

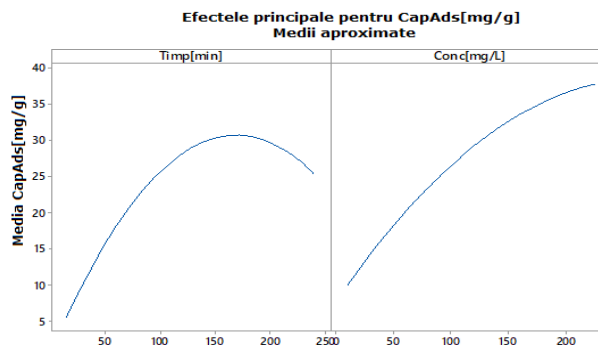


**Figura 6.15.** Optimizarea globală procesului de adsorbție a platinei pe materialul Ch-DB30C10

Prin acțiunea de optimizare a procesului de recuperare a Pt(IV) prin adsorbție, se poate obține maximum capacității de adsorbție a Ch-DB30C10, dacă domeniul de variație a factorilor de control este maxim. Capacitatea de adsorbție a materialului Ch-DB30C10 poate fi crescută liniar prin ridicarea valorilor pentru pH, temperatură, timp și concentrația inițială de Pt(IV).

#### **b. Experimente neliniare - RSD (Response Surface Design). Optimizarea procesului de adsorbție**

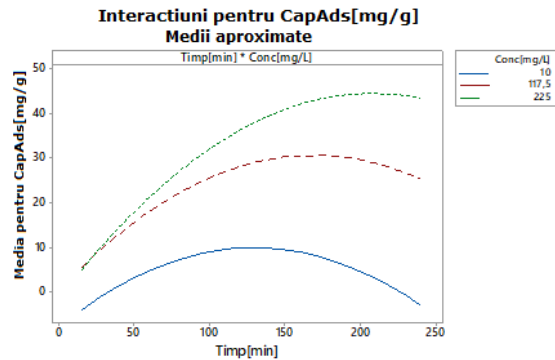
Prin intermediul experimentelor neliniare-RSD s-a urmărit optimizarea capacității de adsorbție a Ch-DB30C10 ( $q$ , mg/g) funcție de variabilele de intrare (timpul de contact și concentrația inițială a ionilor Pt(IV)), care au un efect semnificativ asupra acesteia. Efectele principale ale acestor factori controlați sunt prezentate în **Figura 6.16**.



**Figura 6.16.** Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10

Se observă că ambele variabile de intrare (timp de contact și concentrația inițială de Pt(IV)) au un efect neliniar, obținându-se maximum capacității de adsorbție pentru un timp de contact de 175 minute, concentrația inițială a ionilor Pt(IV), având doar un efect crescător pozitiv.

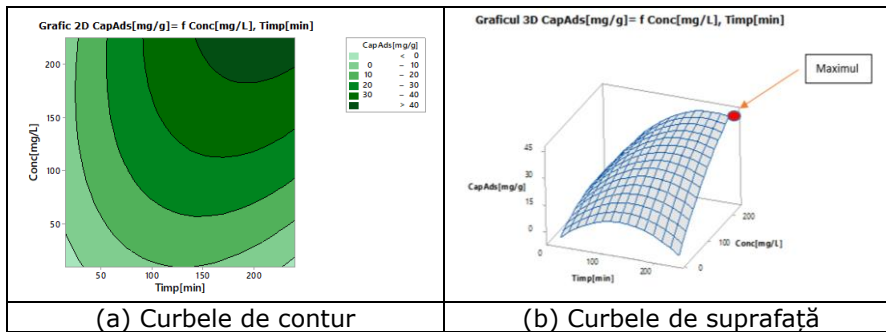
Interacțiunile care apar între variabilele de intrare sunt prezentate în **Figura 6.17**.



**Figura 6.17.** Interacțiunile dintre variabilele de intrare a Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10

Interacțiunile dintre variabilele de intrare acționează neliniar, oferind un maxim al capacității de adsorbție dependent de concentrația ionilor Pt(IV). Odată cu creșterea concentrației, maximum capacității de adsorbție este influențat de timpul de contact.

Curbele de contur (**Figura 6.18.a**) și de suprafață (**Figura 6.18.b**) pentru doi dintre factorii de control (timp și concentrația inițială a ionilor Pt(IV)) în cazul în care variabila de ieșire este capacitatea de adsorbție, sunt redată în **Figura 6.18**.



**Figura 6.18.** Curbele de contur (a) și curbele de suprafață (b) pentru timp și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție a materialului Ch-DB30C10

Analizând **Figura 6.18**, se poate observa că odată cu creșterea concentrației ionilor Pt(IV), interacțiunile au un efect mai mare. De asemenea se mai observă că, maximum capacității de adsorbție a materialului este obținut pentru

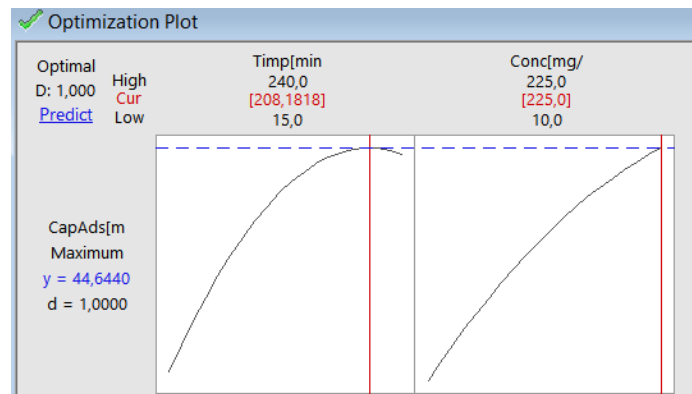
6.3. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe materialul Ch-DB30C10 prin design factorial 195

un timp de contact de circa 200 minute și o concentrație a ionilor Pt(IV) în soluție de 225 mg/L.

Optimizarea timpului de contact și a concentrației inițiale, pentru o valoare maximă a capacității de adsorbție, este prezentată în **Tabelul 6.3.** și **Figura 6.19.**

**Tabelul 6.3.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a platinei pe materialul Ch-DB30C10

<b>Parametri</b>	
<b>Soluția globală</b>	
Timp, minute	208
Concentrația inițială de Pt(IV), mg/L	225
<b>Răspunsul prezis</b>	
Capacitatea de adsorbție, mg/g	44,6



**Figura 6.19.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a Ch-DB30C10

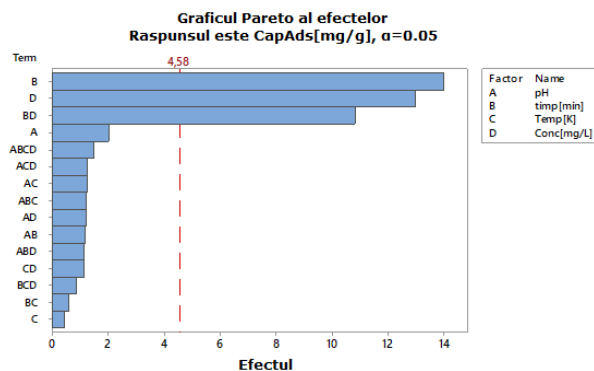
Prin optimizarea procesului recuperare a ionilor Pt(IV) prin adsorbție pe materialul Ch-DB30C10, a fost obținut un maxim al capacității de adsorbție de 44,64 mg/g, la o setare a factorilor de control - timp de contact de 208 minute și o concentrație inițială de 225 mg/L Pt(IV), corelându-se cu datele obținute în regim static, în care capacitatea maximă de adsorbție a fost de 40,2 mg/g la un timp de contact de 180 minute și o concentrație inițială de 225 mg/L Pt(IV).

#### 6.4. Optimizarea procesului de recuperare a ionilor Pt(IV) prin adsorbție pe materialul $MgSiO_3$ -DB30C10, prin design factorial

Utilizând metodologia de proiectare a factorilor de suprafață și a factoriilor-răspuns, s-a efectuat un studiu de design factorial în vederea controlării procesului de recuperare a ionilor Pt(IV) prin adsorbție pe materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10. Această metodă este utilizată pentru avantajele sale și anume: proces îmbunătățit și costuri globale reduse.

##### a. Experimente liniare

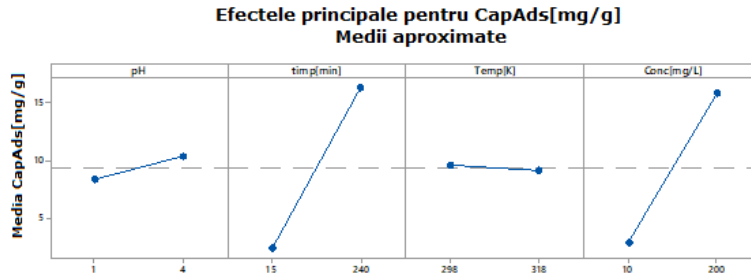
În funcție de modificările variabilelor de intrare (pH, timp de contact, temperatură și concentrația inițială a ionilor Pt(IV)), s-a urmărit prin intermediul experimentelor liniare optimizarea răspunsului procesului de adsorbție, mai exact optimizarea capacității de adsorbție a materialului  $MgSiO_3$ -DB30C10 funcție de variabilele de intrare (**Figura 6.20.**). Factorii de control ai design-ului factorial s-au distribuit aleator prin seturi de experimente.



**Figura 6.20.** Efectul parametrilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului  $MgSiO_3$ -DB30C10

Analizând diagrama Pareto se observă că un efect semnificativ asupra capacității de adsorbție a materialului  $MgSiO_3$ -DB30C10 îl au timpul de contact și concentrația inițială de Pt(IV). În **Figura 6.21.** sunt prezentate principale efecte ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a materialului luat în studiu.

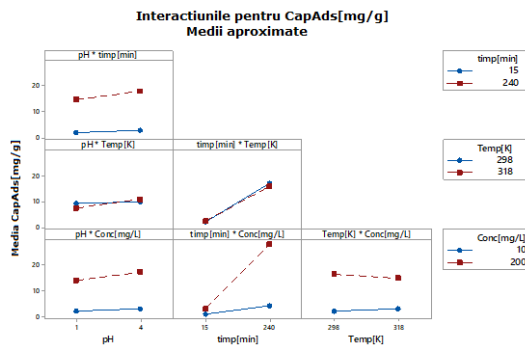
6.4. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor Pt(IV) pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 prin design factorial 197



**Figura 6.21.** Efectele principale ale factorilor de control asupra capacității de adsorbție a MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10

Conform **Figurii 6.21.**, se observă că cele mai semnificative efecte sunt timpul de contact și concentrația inițială de Pt(IV), datorită faptului că au panta cea mai mare, fiind evidențiate și de diagrama Pareto. De asemenea, toate efectele sunt pozitive.

Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) sunt prezentate în **Figura 6.22.**



**Figura 6.22.** Interacțiunile dintre factorii de control cu răspunsurile procesului de adsorbție (capacitatea de adsorbție) a MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10

Interacțiunile apar atunci când dreptele din **Figura 6.22.** nu sunt paralele. Astfel, se poate observa o interacție semnificantă între timp și concentrația inițială a ionilor Pt(IV).

Pentru toți factorii de control (timp de contact, concentrația inițială și temperatură) pentru cazul în care mărimea de ieșire sau răspunsul este capacitatea de adsorbție, s-au studiat curbele de nivel (**Figura 6.23.a**) și de suprafață (**Figura 6.23.b**).

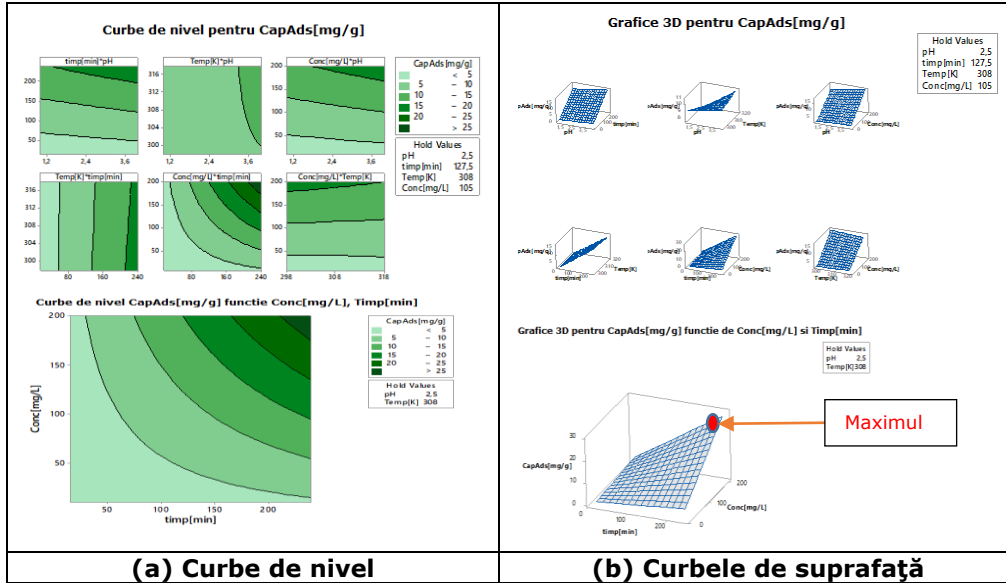


Figura 6.23. Curbe de nivel (a) și curbele de suprafață (b) a materialului  $MgSiO_3-DB30C10$

Din **Figura 6.23.** se poate observa conturul liniar al curbelor de nivel (**Figura 6.23.a**), cu excepția graficului  $ConcPtInit=f(Timp)$  care prezintă curbe de contur neliniare și a graficului  $CapAds=f(Timp \text{ și } pH)$ , care prezintă ușoare neliniarități (dar nesemnificative). Din curbele de suprafață (**Figura 6.23.b**) se poate observa faptul că graficele sunt liniare, cu excepția graficului  $CapAds=f(Concentrație \text{ inițială de } Pt(IV) \text{ și } Timp)$ , care are curbe de contur neliniare și  $CapAds=f(\text{temperatura și } pH)$ , dar au influențe nesemnificative.

Pentru a avea un proces de adsorbție cât mai eficient s-a efectuat și o optimizare globală a acestui proces, stabilindu-se cea mai bună setare a factorilor de control (timp de contact, temperatură și concentrație inițială) pentru a obține o capacitate de adsorbție ( $q$ ) maximă. Rezultatul optimizării globale este prezentat în **Figura 6.24.**

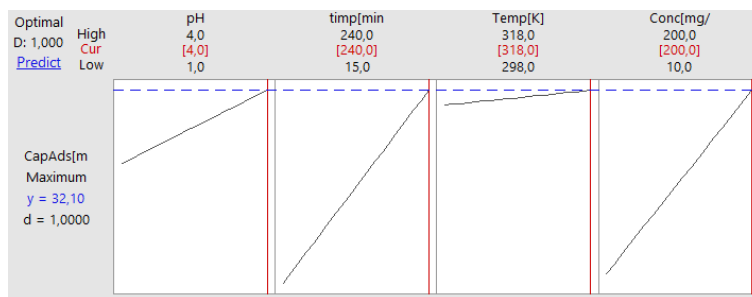


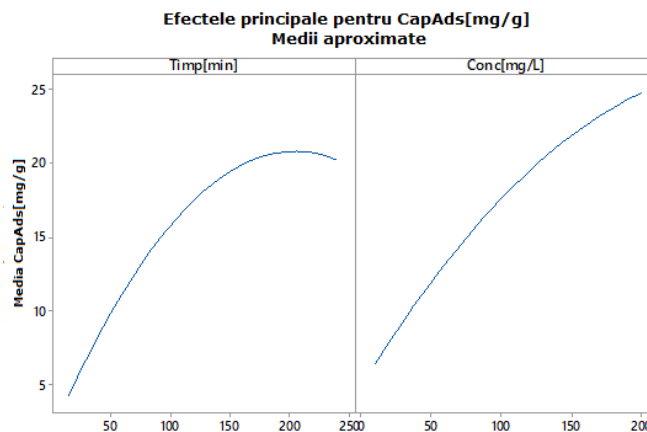
Figura 6.24. Optimizarea globală procesului de adsorbție a ionilor de  $Pt(IV)$  pe materialul  $MgSiO_3-DB30C10$

#### 6.4. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor Pt(IV) pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 prin design factorial 199

În acțiunea de optimizare a procesului de adsorbție a ionilor Pt(IV), se poate obține o capacitate maximă de adsorbție,  $Cap_{Ads} = 32 \text{ (mg/g)}$  dacă toți factorii de control (parametrii procesului) sunt setați pe valorile maxime ale domeniului de lucru.

##### **b. Experimente neliniare - RSD (Response Surface Design). Optimizarea procesului de adsorbție**

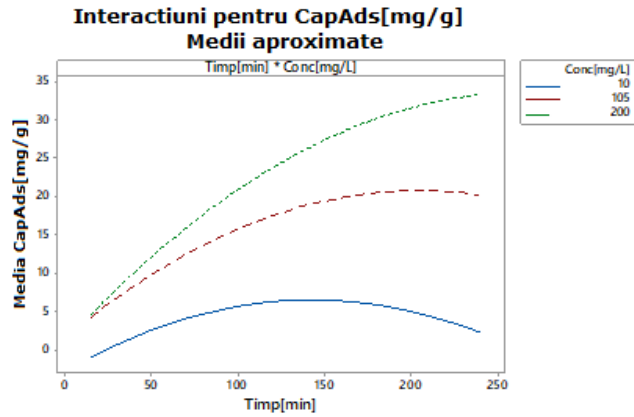
Obiectivul principal al tehnicii experimentelor neliniare - RSD a fost acela de optimizare a unuia din răspunsurile procesului de adsorbție și anume: capacitate de adsorbție ( $q$ , mg/g) funcție de variabilele de intrare (timpul și concentrația inițială a ionilor Pt(IV)) care au un efect semnificativ asupra acesteia. Efectul variabilelor de intrare a fost stabilit prin experimentele liniare. Efectele principale ale factorilor controlați sunt prezentate în **Figura 6.25**.



**Figura 6.25.** Efectele principale ale factorilor controlați asupra capacității de adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10

Analizând **Figura 6.25**, se observă că, timpul de contact produce un maxim al capacității de adsorbție la circa 200 min, concentrația are doar efect crescător pozitiv, având un efect neliniar.

În **Figura 6.26**, sunt prezentate interacțiunile care apar între variabilele de intrare.

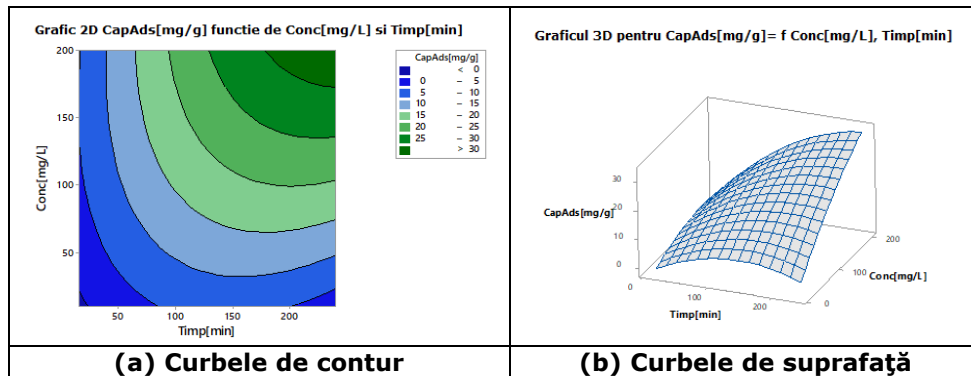


**Figura 6.26.** Interacțiunile dintre variabilele de intrare a materialului  $MgSiO_3$ -DB30C10

Interacțiunile acționează nelinier, oferind un maxim dependent de concentrație. Cu creșterea concentrației maximul este la valori mai mari ale timpului.

La concentrații mai mari interacțiunile au un efect mai mare (curbele sunt mult mai puțin paralele între ele).

În **Figura 6.27.** sunt exemplificate curbele de contur (**Figura 6.27.a**) și cele de suprafață (**Figura 6.27.b**) pentru factorii de control (timp de contact și concentrația inițială) pentru cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție.



**Figura 6.27.** Curbele de contur (a) și curbele de suprafață (b) pentru timpul de contact și concentrația inițială în cazul în care răspunsul este capacitatea de adsorbție pentru materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10

Capacitatea de adsorbție, conform **Figurii 6.27.**, are un comportament nelinier, având un maxim pentru un timp de contact de 240 minute și o concentrație inițială în jurul valorii de 200 mg/L Pt(IV).

Folosind facilitatea de optimizare, oferită de softul MINITAB, se poate determina setarea optimă pentru timp și concentrația inițială, pentru o valoare

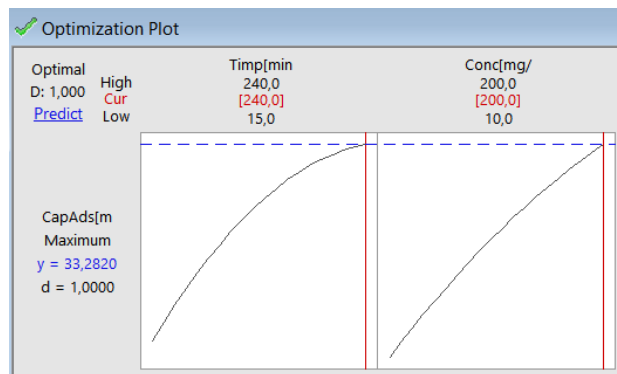


6.4. Optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor Pt(IV) pe materialul MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 prin design factorial 201

maximă a capacității de adsorbție. Această optimizare a răspunsului procesului de adsorbție este prezentată în **Tabelul 6.4.** și **Figura 6.28.**

**Tabelul 6.4.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție a ionilor de Pt(IV) pe MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10

<b>Parametri</b>	
<b>Soluția globală</b>	
Timp, minute	240
Concentrația inițială de Pt(IV), mg/L	200
<b>Răspunsul prezis</b>	
Capacitatea de adsorbție, mg/g	33,2



**Figura 6.28.** Optimizarea răspunsului procesului de adsorbție pentru MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10

**Prin optimizarea procesului de recuperare a Pt(IV) prin adsorbție, a fost obținut un maxim al capacității de adsorbție de 33,2 mg/g la o setare a factorilor de control - timp de contact de 240 minute și o concentrație inițială de 200 mg/L Pt(IV), corelându-se cu datele obținute în regim static, unde capacitatea maximă de adsorbție a fost de 30,0 mg/g, la un timp de contact de 180 minute și o concentrație inițială de 200 mg/L Pt(IV).**

## 6.5. Concluzii

Proiectarea experimentelor pentru optimizarea procesului de adsorbție au dus la posibilitatea de a găsi valorile optime pentru factorii controlați.

Metodologia factorială și proiectarea suprafeței de răspuns a datelor experimentale au demonstrat că procesul de adsorbție a ionilor Pt(IV) din soluțiile apoase depinde în măsură foarte mare de timpul de contact și concentrația inițială a ionilor Pt(IV) și nu depinde semnificativ de temperatura procesului.

În **Tabelul 6.5.** sunt prezentate comparativ capacitățile de adsorbție a Pt(IV) pentru materiale XAD7-DB30C10, Ch-DB30C10 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, obținute în urma optimizării utilizând design-ul factorial cu cele obținute prin adsorbție în regim static.

**Tabelul 6.5.** Corelarea capacității de adsorbție obținută prin optimizare cu design factorial cu cea obținută în regim static

Material	Capacitatea de adsorbție obținută în regim static	Capacitatea de adsorbție obținută prin optimizare cu design factorial
<b>XAD7-DB30C10</b>	12,30 mg/g	15,03 mg/g
<b>Ch-DB30C10</b>	40,20 mg/g	44,64 mg/g
<b><math>MgSiO_3</math>-DB30C10</b>	30,00 mg/g	33,2 mg/g

Din datele obținute prin optimizarea procesului de recuperare a Pt(IV) prin adsorbție pe cele trei materiale prin design factorial s-a constatat faptul că acestea se corelează foarte bine cu datele obținute în regim static (**Tabel 6.5.**).

Prin optimizarea procesului de adsorbție, în cazul utilizării celor trei materiale, a fost obținut un maxim al capacității de adsorbție de:

- 15,03 mg Pt(IV)/g XAD7-DB30C10 la o setare a factorilor de control - timp de contact de 190 minute și o concentrație inițială de 141,06 mg/L Pt(IV);
- 44,64 mg Pt(IV)/g Ch-DB30C10 la o setare a factorilor de control - timp de contact de 208 minute și o concentrație inițială de 225 mg/L Pt(IV);
- 33,2 mg Pt(IV)/g  $MgSiO_3$ -DB30C10 la o setare a factorilor de control - timp de contact de 240 minute și o concentrație inițială de 200 mg/L Pt(IV).

Totodată planificarea experimentelor au ajutat la stabilirea setărilor optime ale unor procese chimice, cu un consum minim de timp și costuri.

## **7. MECANISMUL PROCESULUI DE RECUPERARE A $Me^{n+}$ PRIN ADSORBȚIE**

Extracția selectivă a ionilor metalici la nivel de urme, din surse neconvenționale este o provocare de lungă durată, datorită diferenței mari de concentrații dintre ionii metalici țintă și ionii care interferează în matrice.

În acest studiu s-au prezentat 6 materiale adsorbante obținute prin funcționalizarea prin impregnare, a rășinii de tip Amberlite XAD7, chitosanului și  $MgSiO_3$  cu doi eteri coroană de dimensiuni diferite, DB18C6 și DB30C10. Prin funcționalizarea cu eteri coroană a suprafeței suportului crește posibilitatea de complexare selectivă a ionului  $Me^{n+}$  (Pd(II), Pt(IV) și Ru(III)). Materialele XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10,  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 au structuri cu suprafețe specifice mari și un volum al porilor care favorizează adsorbția selectivă a  $Me^{n+}$  dintr-o soluție apoasă, iar materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 au structuri cu suprafețe mici, porii fiind umpluți cu eterul coroană utilizat pentru doparea suprafeței acestuia. Această funcționalizare are loc prin legături de hidrogen create între suprafața suportului (XAD7, Ch, sau  $MgSiO_3$ ) și oxigenul din eterul coroană (DB18C6 sau DB30C10), fiind considerată **Etapa I a mecanismului**.

Suportul funcționalizat cu eterul coroană oferă randamente bune pentru recuperarea  $Me^{n+}$  din soluții apoase, formând complecși [196,214]. Selectivitatea eterului coroană depinde de compatibilitatea dintre mărimea ionului  $Me^{n+}$  și dimensiunea cavității coroanei (numărul atomilor de O ai coroanei) [196].

În **etapa a II-a a mecanismului** are loc formarea unui chelat între ionul  $Me^{n+}$  și eterul coroană.

Astfel, materialele obținute prin grefarea suporturilor cu eterul coroană mai mare, DB30C10, care are un număr mai mare de atomi de O și C, aproape dublu, față de eterul coroană DB18C6, permite ca doi ioni  $Me^{n+}$  să intre în cavitatea coroanei DB30C10, spre deosebire de DB18C6 unde se fixează doar un ion  $Me^{n+}$ .

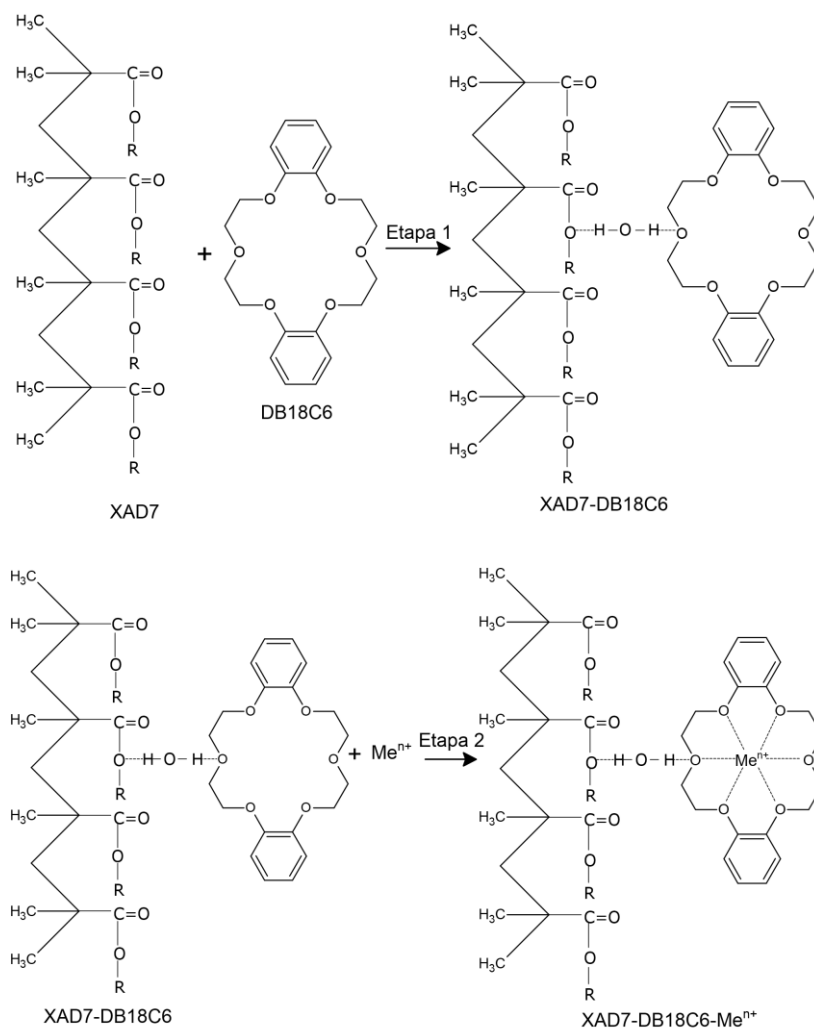
Cu cât energia de activare a procesului de adsorbție este mai mare, cu atât este nevoie de mai multă energie pentru realizarea interacțiunilor fizice.

În continuare sunt prezentate propunerile de mecanisme pentru recuperarea ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție, pe cele 6 materiale studiate.

## 7.1. Mecanismul procesului de recuperare a ionilor $\text{Me}^{n+}$ prin adsorbție, în cazul utilizării materialelor XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10

### a. Materialul XAD7-DB18C6

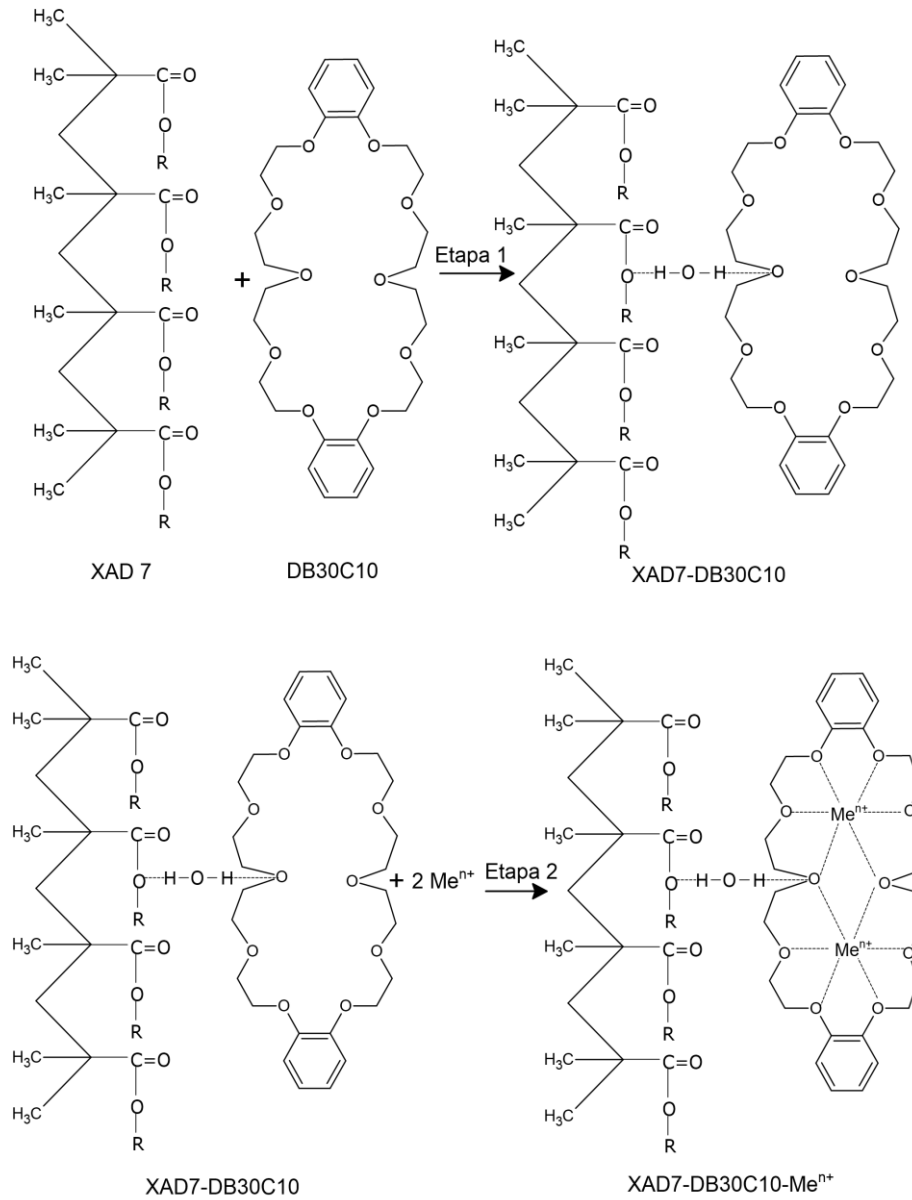
În **Figura 7.1.** se prezintă mecanismul propus pentru procesul de recuperare a ionilor  $\text{Me}^{n+}$  prin adsorbție pe materialul XAD7-DB18C6.



**Figura 7.1.** Mecanismul de recuperare a ionilor  $\text{Me}^{n+}$  prin adsorbție pe materialul XAD7-DB18C6.

**b. Materialul XAD7-DB30C10**

În **Figura 7.2.** se prezintă mecanismul propus pentru procesul de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul XAD7-DB30C10.

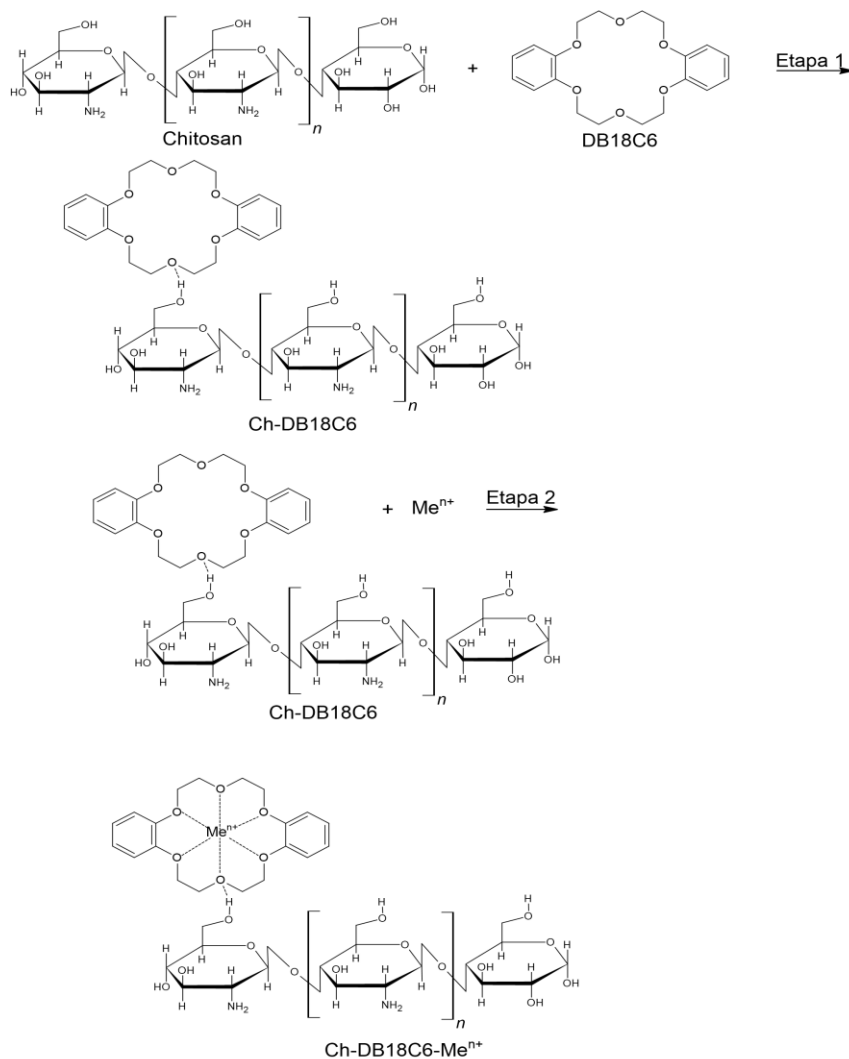


**Figura 7.2.** Mecanismul de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul XAD7-DB30C10.

## 7.2. Mecanismul procesului de recuperare a $Me^{n+}$ prin adsorbție în cazul utilizării materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10

### a. Materialul Ch-DB18C6

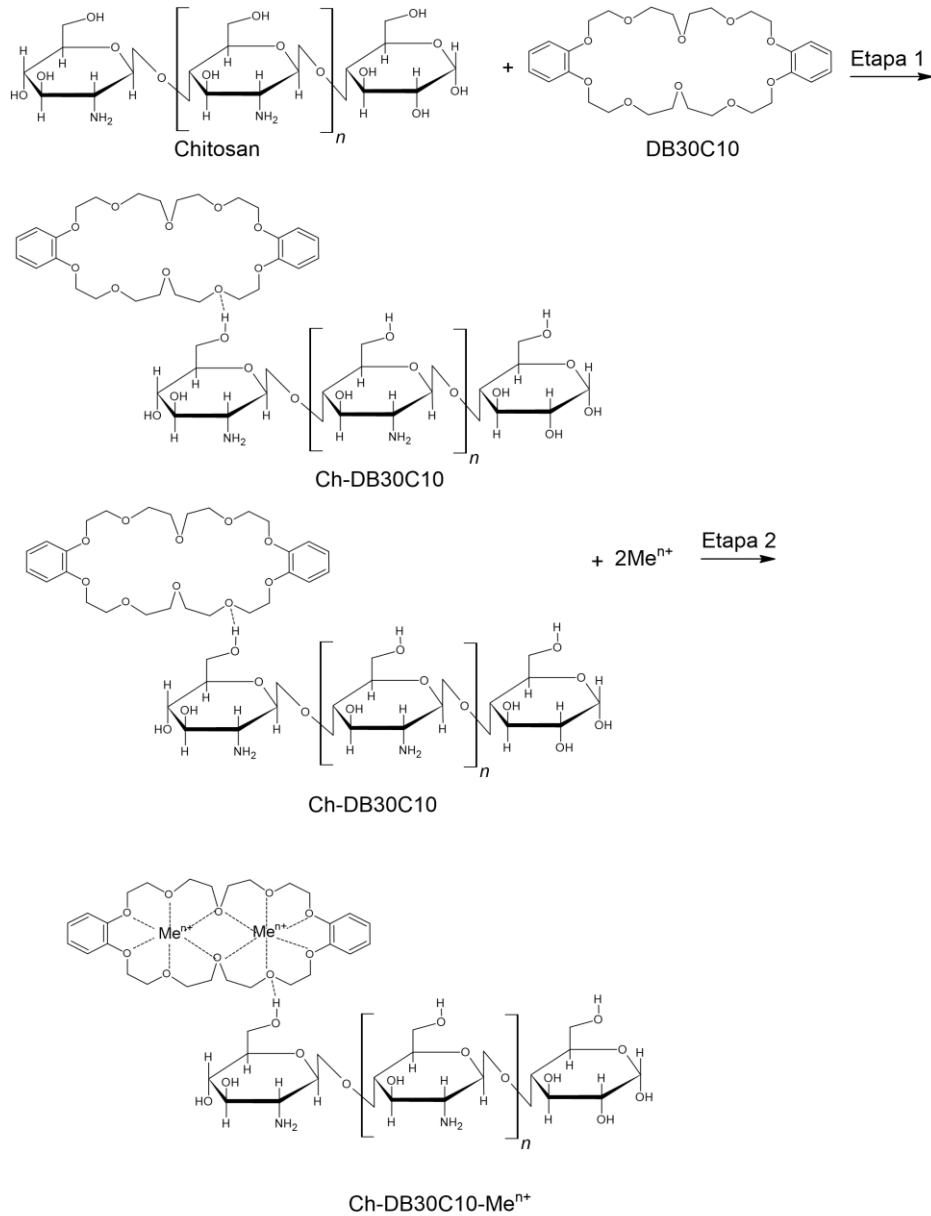
În **Figura 7.3.** se prezintă mecanismul propus pentru procesul de recuperare a  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul Ch-DB18C6.



**Figura 7.3.** Mecanismul de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul Ch-DB18C6.

**b. Materialul Ch-DB30C10**

În **Figura 7.4.** se prezintă mecanismul propus pentru procesul de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul Ch-DB30C10.

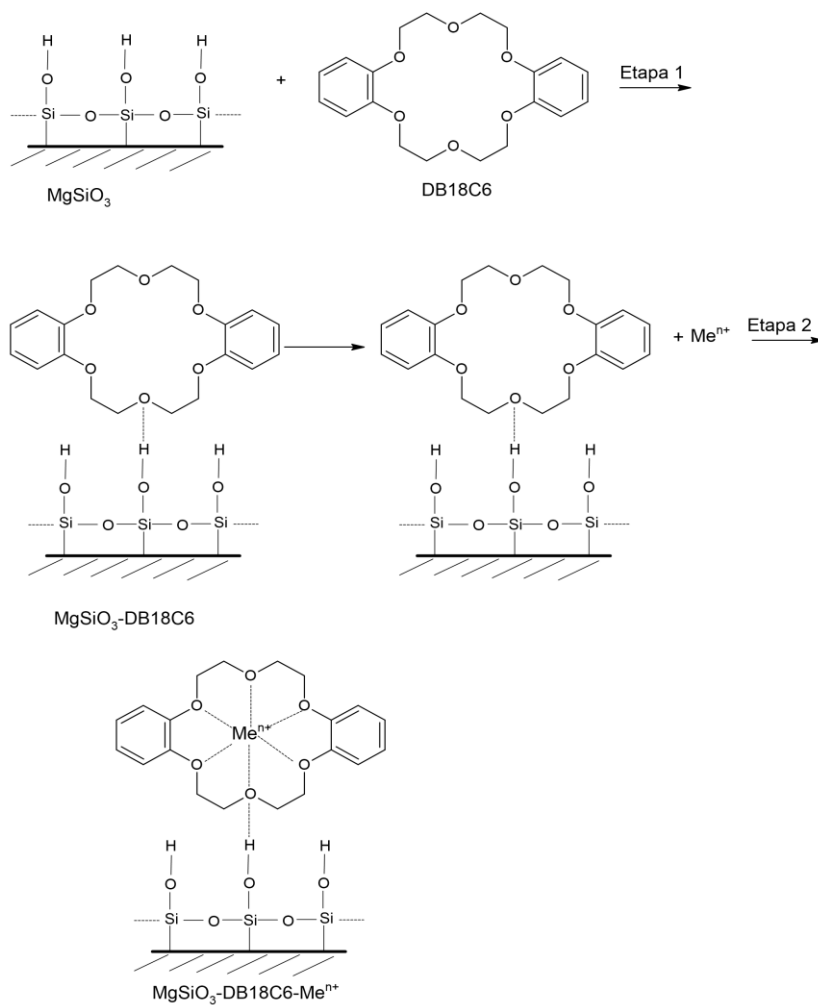


**Figura 7.4.** Mecanismul de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul Ch-DB30C10 [183]

### 7.3. Mecanismul procesului de recuperare a ionilor $Me^{n+}$ prin adsorbție, în cazul utilizării materialelor $MgSiO_3$ -DB18C6 și $MgSiO_3$ -DB30C10

#### a. Materialul $MgSiO_3$ -DB18C6

În **Figura 7.5.** se prezintă mecanismul propus pentru procesul de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul  $MgSiO_3$ -DB18C6.

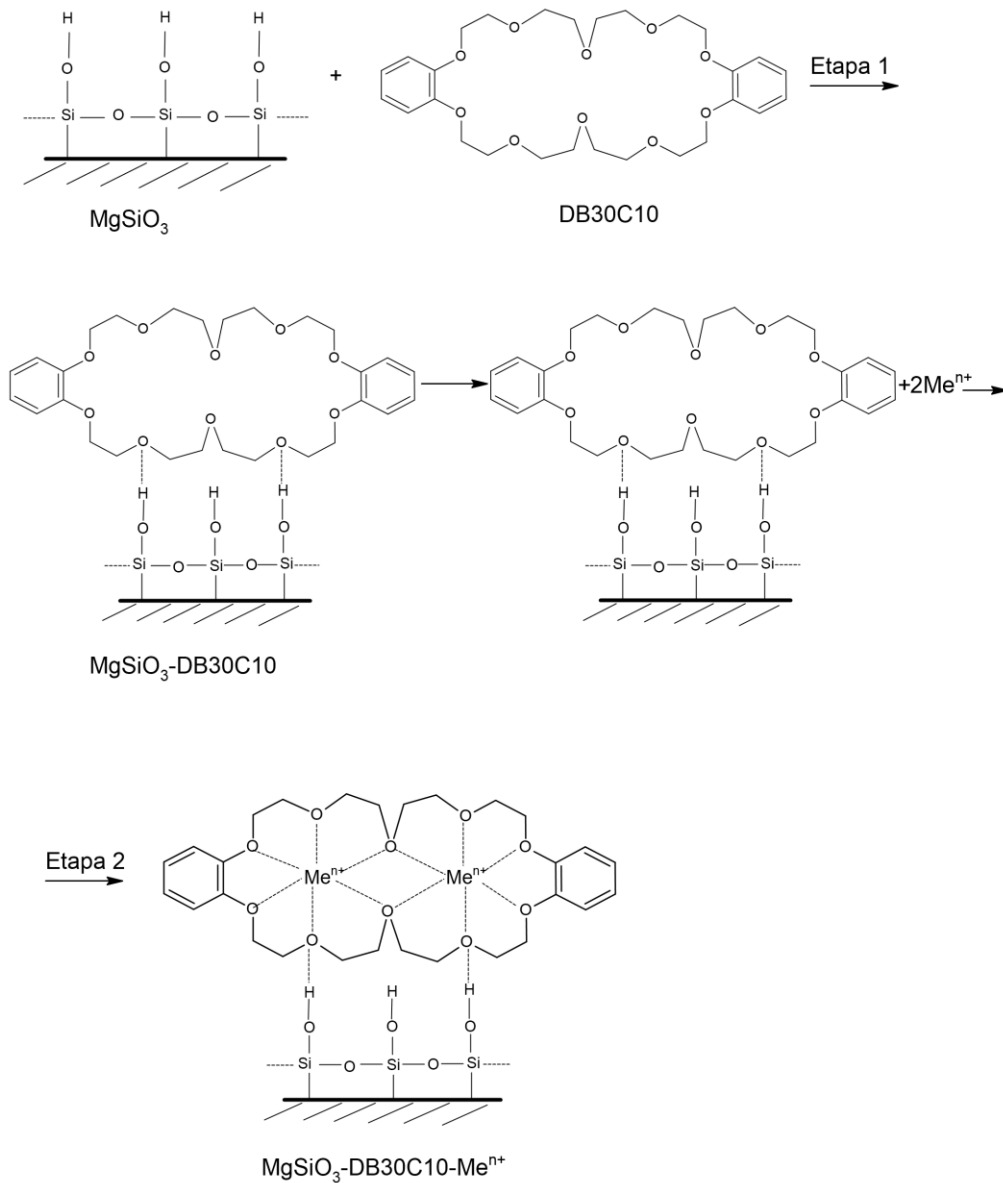


**Figura 7.5** Mecanismul de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul  $MgSiO_3$ -DB18C6 [184]



**b. Materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10**

În **Figura 7.6.** se prezintă mecanismul propus pentru procesul de recuperare a  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10.



**Figura 7.6.** Mecanismul de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție pe materialul  $MgSiO_3$ -DB30C10[184]

## 8. CONCLUZII FINALE.CONTRIBUȚII ORIGINALE

Teza de doctorat este structurată în două părți, conținând 8 capitole și 231 pagini.

Este bine cunoscut faptul că elementele din grupul platinei, PGEs, prezintă o multitudine de aplicații industriale. Sunt metale cu proprietăți fizice și chimice similare și au tendința de a se găsi în natură împreună. Sunt exploatate în foarte puține locuri din lume, fiind considerate metale rare. Disponibilitatea și accesibilitatea PGEs ar putea fi perturbate de evenimente economice, politice, de mediu și sociale.

În afară de aplicațiile lor industriale, PGEs sunt utilizate în și în domenii precum sănătate, bunuri de consum, sau finanțe. De exemplu, pot fi utilizate în implanturile medicale, cum ar fi stimulatoarele cardiace, sau în compoziția medicamentelor, care sunt utilizate pentru combaterea cancerului. Aliajele platinei sunt o alegere ideală pentru bijuterii datorită culorii lor albe și a rezistenței la înnegrire. Platina, paladiul și rodiul, sub formă de monede și lingouri, sunt utilizate ca resurse de investiții și diverse instrumente financiare.

Ca urmare a faptului că aceste metale se găsesc în cantități relativ mici în natură, dar și a faptului că resursele primare sunt în continuă epuizare, iar aplicațiile acestora sunt multiple și esențiale, găsirea unor noi soluții de recuperare este necesară.

Recuperarea PGEs din produse secundare, deșeuri sau soluții industriale se poate realiza prin topire, clorinare, dizolvare în acizi, preconcentrare cu ajutorul solvenților, co-precipitare, schimb ionic, adsorbție etc.

În acest context, **scopul acestei teze de doctorat a fost acela de a obține materiale cu proprietăți dirijate pentru recuperarea, prin adsorbție, a PGEs din soluții apoase. Aceste materiale trebuie să aibă o rezistență ridicată la abraziune, o stabilitate termică ridicată și un diametru mic al porilor, ceea ce are ca rezultat o suprafață expusă mai mare și, prin urmare, capacitate de adsorbție mai mare. De asemenea, materialele obținute trebuie să fie ieftine, selective și ușor de regenerat.**

Stadiul actual al cunoașterii, din prima parte a tezei de doctorat (2 capitole) a fost pus în evidență realizându-se un studiu de literatură, materialul bibliografic prezentat fiind realizat prin utilizarea a 214 lucrări științifice.

În cea de a doua parte a tezei de doctorat (6 capitole) sunt prezentate cercetările originale.

Pornind de la dorința de a obține o serie de materiale cu proprietăți adsorbante dirijate și cunoscând faptul că este necesar ca materialul considerat suport să fie inert, cu o bună stabilitate chimică pentru a putea fi funcționalizat cu diferite grupări pendante, cum ar fi N, P, S, sau -COOH, în acest studiu, s-au avut în vedere, eterii coroană ca extractanți. Aceștia sunt compuși chimici, ciclici, care au un inel format din mai multe grupări eterice. Eterii coroană leagă puternic anumiți cationi, formând chelați. Atomii de oxigen sunt bine poziționați pentru a se coordona cu un cation situat în interiorul inelului, în timp ce exteriorul inelului este hidrofob.

În cadrul acestei teze de doctorat **s-au sintetizat 75 materiale**. Acestea au fost obținute prin funcționalizare prin impregnare, utilizând metoda uscată - SIR (Solvent Impregnated Resin), a **3 suporturi solide** (Amberlite XAD7, chitosan și

silicat de magneziu) cu **5 eteri coroană** (eter dibenzo-18-coroană-6, DB18C6; eter dibenzo-30-coroană-10, DB30C10; dibenzo-24-coroană-8, DB24C8; 1-aza-15-coroană-5, 1-Aza15C5 și 1-aza-18-coroană-6, 1-Aza18C6), variindu-se raportul suport: extractant (**10:0,5; 10:1, 10:1,5, 10:2 și 10:2,5 g:g**). Dizolvarea extractanților s-a efectuat în nitrobenzen.

Scopul obținerii acestor materiale a fost de a recupera cu eficiență cât mai mare trei dintre elementele din grupul platinei (PGEs), **ionii de paladiu, Pd(II), de platină, Pt(IV) și de ruteniu, Ru(III)**. Acești ioni metalici sunt prețioși din punct de vedere economic și importanți din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice.

**Trebuie menționat faptul că, materialele sintetizate sunt noi și utilizarea lor pentru recuperarea PGEs –urilor, conform datelor de literatură este una dintre contribuțiile originale ale acestei teze.**

Pentru a stabili condițiile optime necesare obținerii materialelor cu proprietăți adsorbante, pentru recuperarea prin adsorbție a ionilor Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) a fost determinată eficiența acestora, determinându-se concentrația reziduală a ionilor metalici în soluție, prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS), spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) și spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES).

Ca urmare a acestor studii s-a observat faptul că, pentru toate materialele eficiența procesului de adsorbție a ionilor metalici crește odată cu creșterea raportului extractant:suport. Totuși datele experimentale obținute evidențiază faptul că o creștere mai mare a raportului suport:extractant de 10:1 (raport masic), nu influențează foarte mult capacitatea de adsorbție a materialelor, fapt pentru care, în continuare studiile s-au efectuat la **raportul masic suport:extractant= 10:1**.

De asemenea, pe baza rezultatelor obținute pentru fiecare tip de eter coroană utilizat pentru funcționalizare și ținându-se cont de structura acestora, s-a constatat că eficiența, în ceea ce privește recuperarea ionilor metalici, este asemănătoare. De aceea, **studiile s-au continuat cu 6 dintre materialele obținute și anume: XAD7-DB18C6; XAD7-DB30C10; Ch-DB18C6; Ch-DB30C10; MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10**. Un alt motiv este faptul că DB18C6 este cel mai mic eter coroană, iar DB30C10 cel mai mare, din punct de vedere al numărului de atomi de oxigen.

Este importantă cunoașterea proprietăților fizico-chimice și structura materialelor sintetizate, în special a suprafeței specifice a acestora. De asemenea, cunoașterea gradului de funcționalizare a suportului este un factor esențial pentru a putea stabili aplicațiile ulterioare ale materialelor. Astfel, materialele preparate au fost caracterizate prin:

- **microscopie electronică de baleiaj (SEM)**, pentru a oferi informații despre morfologia suprafeței materialului;
- **spectrometrie de raze X cu dispersie de energie, (EDX)**, pentru a stabili compoziția elementală a materialului;
- **spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)**, face parte din metodele analitice nedistructive care a avut ca obiectiv determinarea grupărilor funcționale ale materialului;
- **metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET)** pentru determinarea suprafeței specifice;
- **potențialul de sarcină nulă (pZc)**, pentru a stabili punctul de sarcină nulă al materialului.

Urmărindu-se proprietățile morfologice și texturale ale materialelor obținute prin funcționalizare, putem concluziona că îmbunătățirea capacității de adsorbție a

materialelor studiate poate fi atribuită extractanților (DB18C6 și DB30C10) prezenți pe suprafața suportului.

Prin spectroscopie cu raze X cu dispersie de energie, (EDX) s-a pus în evidență, semi-cantitativ, prezența atomilor corespunzători grupărilor pendante ale extractanților. Imaginile SEM, au confirmat prezența acestor extractanți pe suprafața suportului inert, iar prin spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier, FT-IR, s-au evidențiat vibrațiile specifice legăturilor prezente în grupările pendante ale extractanților.

Prin determinarea suprafeței specifice a materialelor, s-a constatat că în cazul materialului  $\text{MgSiO}_3$ -DB18C6 dimensiunea porilor, suprafața specifică, cât și volumul porilor scade, fapt ce sugerează că această coroană poate bloca porii suportului. În cazul  $\text{MgSiO}_3$ -DB30C10, suprafața specifică crește, ceea ce înseamnă că această coroană, fiind mai mare, nu poate pătrunde în pori și se atașează la suprafața suportului. Pentru rășina polimerică de tip Amberlite XAD7 și chitosan, comportarea este diferită, întrucât cele două materiale nefuncționalizate au o suprafață specifică semnificativă, dar după funcționalizare aceasta scade, comportare ce poate fi pusă pe seama faptului că în timpul procesului de funcționalizare moleculele de extractant au intrat în porii suportului, blocându-i.

Cunoașterea proprietăților acido-bazice au un rol important în utilizarea materialelor în procesele de adsorbție a ionilor metalici. Astfel, când sistemul  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  determină apariția la interfața solid-lichid a unui potențial, acesta se poate exprima ca punct de sarcină electrică nulă,  $\text{pZc}$ , exprimat în termeni de pH,  $\text{pH}_{\text{pZc}}$ .

Pentru orice valoare a pH-ului inițial în intervalul 3-8, toate materialele obținute au atins starea de echilibru, iar valoarea pH-ului final reprezintă valoarea pH-ului corespunzător potențialului de sarcină nulă,  $\text{pH}_{\text{pZc}}$ . **Au fost obținute valori de  $\text{pH}_{\text{pZc}} \sim 7$  pentru XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10,  $\text{pH}_{\text{pZc}} \sim 7.5$  pentru Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 și  $\text{pH}_{\text{pZc}} \sim 9$  pentru  $\text{MgSiO}_3$ -DB18C6 și  $\text{MgSiO}_3$ -DB30C10.** Pentru aceste valori ale pH-ului, pe suprafața materialului se pot adsorbi, atât specii cationice, cât și specii anionice. Pentru valori ale pH-ului situate sub valoarea  $\text{pH}_{\text{pZc}}$ -ului suprafața materialului va fi încărcată pozitiv, datorită protonilor,  $\text{H}^+$ , adsorbiți, favorizând adsorbția speciilor anionice. Pentru valori ale pH-ului situate peste valoarea  $\text{pH}_{\text{pZc}}$ -ului, suprafața materialului va fi încărcată negativ, datorită ionilor hidroxil,  $\text{OH}^-$ , adsorbiți, favorizând adsorbția speciilor cationice.

Materialele preparate au fost utilizate pentru recuperarea ionilor  $\text{Me}^{n+}$  din soluții apoase, prin **adsorbție în regim static și în regim dinamic**.

Pentru a avea o eficiență cât mai mare a procesului de adsorbție s-au efectuat studii privind influența **raportului solid: lichid**.

Pe baza datelor experimentale prezentate s-a constatat că indiferent de natura materialului, odată cu creșterea raportului S:L crește eficiența procesului de adsorbție a ionilor  $\text{Me}^{n+}$ . S-a constatat faptul că începând cu raportul S:L=0,1:25 g/mL, eficiența procesului de adsorbție rămâne aproximativ constantă. Materialele XAD7-DB18C6, Ch-DB18C6,  $\text{MgSiO}_3$ -DB18C6 prezintă o eficiență mai redusă față de materialele XAD7-DB30C10, Ch-DB30C10,  $\text{MgSiO}_3$ -DB30C10, indiferent de natura ionului metalic studiat.

Astfel, în cazul adsorbției ionilor Pd(II), eficiența maximă obținută pentru raportul S:L=0,1:25 g/mL a fost  $\sim 60\%$ , în cazul utilizării XAD7-DB18C6 față de  $76\%$  în cazul utilizării XAD7-DB30C10. În cazul adsorbției Pt(IV), eficiența maximă obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL a fost  $26\%$  în cazul utilizării materialului XAD7-DB18C6, față de  $58\%$  în cazul utilizării materialului XAD7-DB30C10.

Ionul Ru(III) a fost adsorbit cu eficiența cea mai bună. Astfel, pe materialul XAD7-DB18C6 eficiența maximă de 87,4% a fost obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL, față de 88,5% în cazul adsorbției pe materialul XAD7-DB30C10.

În cazul adsorbției ionilor Pd(II), eficiența maximă obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL a fost 40% în cazul utilizării Ch-DB18C6, în comparație cu adsorbția pe materialul Ch-DB30C10 când eficiența a fost 60%.

În cazul adsorbției ionilor Pt(IV), eficiența maximă obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL a fost 45% în cazul utilizării materialului Ch-DB18C6, față de 89% în cazul utilizării materialului Ch-DB30C10.

În cazul adsorbției ionilor Ru(III), eficiența maximă obținută la raportul S:L=0,1:25 g/mL a fost 87,4% în cazul utilizării materialului Ch-DB18C6, față de 93,2% în cazul utilizării materialului Ch-DB30C10.

Pentru raportul S:L=0,1:25 g/mL, în cazul adsorbției ionilor Pd(II), eficiența maximă obținută a fost 80,0% în cazul utilizării materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6, față de 83,8% în cazul utilizării materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10.

În cazul adsorbției ionilor Pt(IV), eficiența maximă obținută la același raport S:L a fost 33,0% în cazul utilizării MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6, față de 63% în cazul utilizării materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10.

În cazul adsorbției ionilor Ru(III), eficiența maximă a fost 87,4%, în cazul utilizării materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6, față de 94,8% în cazul utilizării materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10.

În continuare, studiile au fost efectuate pentru **raportul S:L = 0,1:25 g/mL**.

Este cunoscut faptul că **pH-ul** este parametrul de control asociat procesului de adsorbție și poate fi influențat de forma ionică a metalelor, dar și de natura grupărilor funcționale existente pe suprafața materialului adsorbant. Datorită acestui deziderat, a fost stabilit pH-ul optim pentru fiecare dintre ionii metalici studiați (Pt(IV), Pd(II) și Ru(III)) și pentru fiecare dintre materialele obținute.

Conform datelor experimentale obținute se poate observa că odată cu creșterea pH-ului în intervalul 1-10, capacitatea de adsorbție a materialelor crește, atingând valoarea maximă la pH=3, indiferent de natura ionului metalic. Prin urmare pH-ul optim privind adsorbția ionilor Pd (II), Pt(IV) și Ru(III) din soluții apoase pe materialele XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10, MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 a fost **pH<3**.

Stabilind influența **timpului de contact și a temperaturii** asupra capacității de adsorbție a materialelor, s-a observat faptul că odată cu creșterea timpului de contact crește capacitatea de adsorbție a materialelor XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10, MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10, atingându-se valori maxime după 180 minute.

De asemenea, odată cu creșterea temperaturii crește capacitatea de adsorbție a materialelor, ceea ce ne confirmă faptul că procesele de recuperare a ionilor Me<sup>n+</sup> prin adsorbție sunt influențate de temperatură. Creșterea capacității de adsorbție nu este foarte mare, de aceea din punct de vedere economic, ne permitem să concluzionăm că nu este necesară creșterea temperaturii.

S-a constatat că materialele XAD7-DB30C10, Ch-DB30C10 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 prezintă pentru toți cei 3 ioni metalici capacități de adsorbție mai mari decât materialele XAD7-DB18C6, Ch-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6. Pentru studiile ulterioare, **timpul de contact ales a fost de 180 minute și temperatura 298 K**.

Cinetica procesului de adsorbție depinde de interacțiunea adsorbat-adsorbant. Astfel, pentru a evalua mecanismul cinetic al procesului de

adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materialele studiate, datele experimentale au fost modelate, utilizând 3 modele cinetice diferite și anume: modelul cinetic de pseudo-ordin unu (Modelul Lagergren), modelul cinetic de pseudo-ordin doi (Modelul Ho-McKay) și difuzia intraparticulă (Modelul Weber și Morris) la trei temperaturi de lucru (298, 308 și 318K).

Cu cât coeficientul de corelare,  $R^2$ , este mai aproape de 1, cu atât procesul de adsorbție se modelează mai bine pe unul dintre cele două modele prezentate. Un alt factor care influențează alegerea modelului cinetic care descrie procesul de adsorbție, este capacitatea de adsorbție obținută experimental ( $q_{e,exp}$ ), care trebuie să fie apropiată de cea calculată cu ajutorul modelului cinetic ( $q_{e,calc}$ ). Analizând datele experimentale obținute, s-a observat faptul că, în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin doi, factorul de corelație,  $R^2$ , pentru cele trei temperaturi este cel mai apropiat de 1, cât și faptul că valoarea  $q_{e,exp}$  este mai apropiată de valoarea  $q_{e,calc}$ .

Pentru a distinge dacă difuzia prin film sau intraparticulă reprezintă etapa determinantă de viteză, datele cinetice experimentale au fost prelucrate conform modelului lui Weber și Morris, la cel 3 temperaturi de lucru. S-a observat faptul că mecanismul de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  se realizează în mai multe etape, deoarece dreptele obținute prin reprezentarea grafică a dependenței lui  $q_t = f(t^{1/2})$ , la diferite temperaturi, nu trec prin origine ( $C = 0$ ). Astfel putem afirma că atât difuzia intraparticulă, cât și difuzia prin film influențează cinetica procesului de adsorbție.

De asemenea, s-a observat faptul că odată cu creșterea temperaturii crește și valoarea constantei de difuzie,  $K_{diff}$ . Constantele de difuzie pentru etapa 1 sunt mai mari decât constantele de difuzie pentru etapa 2, ceea ce ne permite să afirmăm faptul că determinantă de viteză este etapa 2, procesul fiind mai lent.

S-a determinat energia de activare,  $E_a$ , utilizând ecuația Arrhenius și constanta de viteză din modelul cinetic de pseudo-ordin doi,  $k_2$ , constantă care este specifică procesului de adsorbție a metalelor pe materialele luate în studiu.

Este cunoscut faptul că energia de activare,  $E_a$ , reprezintă cantitatea minimă de energie necesară pentru a iniția un proces/reacție. Conform ecuației lui Arrhenius, viteza reacției se modifică funcție de temperatură, astfel, dacă temperatura este mai mare, procesul se desfășoară mai rapid.

În studiile efectuate, în momentul contactului dintre adsorbant și adsorbit, apar în mod natural un număr redus de coliziuni. Acest fapt este valabil, mai ales dacă energia cinetică este mică. Procesul fiind endoterm, energia de activare,  $E_a$ , necesară este furnizată de căldura mediului de lucru.

De asemenea, se observă faptul că în cazul utilizării materialelor XAD7-DB30C10, Ch-DB30C10 și  $MgSiO_3$ -DB30C10, energia de activare,  $E_a$ , necesară este mai mică, decât în cazul utilizării materialului XAD7-DB18C6, Ch-DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB18C6, ceea ce poate fi pus pe seama funcționalizării suporturilor Amberlite XAD7, chitosan și a  $MgSiO_3$  mult mai bună, nefiind necesară căldură foarte multă pentru inițierea interacțiunilor.

Știind faptul că valoarea energiei de activare,  $E_a$ , ne poate da informații despre natura procesului de adsorbție, din datele experimentale, s-a constatat faptul că recuperarea prin **adsorbție** a ionilor  $Me^{n+}$  pe cele **6** materiale este **de natură fizică sau fizico-chimică**.

În vederea stabilirii informațiilor referitoare la modificările energetice asociate procesului de adsorbție, s-au efectuat studii termodinamice în intervalul de temperatură 298-318K. Astfel, s-au determinat variațiile entalpiei libere,  $\Delta H^0$ , a energiei libere Gibbs,  $\Delta G^0$  și a entropiei libere,  $\Delta S^0$ .

Valorile pozitive ale entalpiei libere,  $\Delta H^0$ , demonstrează faptul că energia necesară procesului de adsorbție este energia care se utilizează pentru punerea în

contact a ionilor  $Me^{n+}$  cu suprafața materialului cu proprietăți adsorbante. Afinitatea față de ionii  $Me^{n+}$  generează interacțiuni electrostatice și poate permite complexarea printr-un proces endoterm, care este în concordanță cu abilitățile pe care le are adsorbția la temperaturi ridicate.

Valoriile variației energiei libere Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , calculate din datele experimentale, sunt negative, care în valoare absolută cresc odată cu creșterea temperaturii, indicând faptul că, adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe toate materialele studiate, este un proces spontan, natural. Creșterea energiei libere odată cu creșterea temperaturii, poate fi atribuită creșterii efective a suprafeței de contact dintre materialul adsorbant și ionii  $Me^{n+}$ .

Valorile pozitive ale variației entropiei libere,  $\Delta S^\circ$ , sugerează faptul că procesul de adsorbție se intensifică la interfața material/soluție și faptul că, gradul de dezordine al particulelor crește odată cu creșterea temperaturii, ceea ce poate fi atribuită schimbărilor suprafeței materialului. **Astfel, adsorbția ionilor  $Me^{n+}$  pe suprafața materialelor studiate este un proces endoterm și spontan.**

S-a stabilit efectul **concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$**  asupra capacității de adsorbție a materialelor.

Rezultatele experimentale demonstrează faptul că, odată cu creșterea concentrației inițiale a ionilor  $Me^{n+}$  crește cantitatea de ioni metalici adsorbită pe suprafața materialului. Acest lucru se datorează spațiilor libere disponibile în masa materialului adsorbant. În momentul ocupării acestor spații, cantitatea de ioni metalici adsorbită rămâne constantă. Acest moment este atribuit capacității maxime de adsorbție a materialului.

S-a observat faptul că, materialele XAD7-DB30C10, Ch-DB30C10 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 prezintă pentru toți ionii metalici studiați capacități de adsorbție semnificativ mai mari decât materialele XAD7-DB18C6, Ch-DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB18C6.

Pentru a identifica mecanismul prin care se realizează adsorbția, este necesar să se descrie modul în care soluția interacționează cu materialul adsorbant. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea izotermelor de echilibru, care prezintă relația dintre cantitatea de substanță adsorbită pe gram de adsorbant la echilibru ( $q_e$ ) și concentrația ionilor metalici rămasă în faza apoasă ( $C_e$ ). Descrierea procesului de adsorbție a ionilor  $Me^{n+}$  pe materiale studiate, s-a realizat prin modelarea matematică a datelor experimentale, utilizând trei izoterme de adsorbție și anume izoterma Langmuir, izoterma Freundlich și izoterma Sips.

În cazul materialelor studiate pentru recuperarea celor trei ioni metalici, valoarea coeficientului de corelație,  $R^2$ , cea mai apropiată de 1, este în cazul izotermei Sips. Acest fapt ne permite să afirmăm că datele experimentale se corelează cel mai bine conform acestei izoterme.

Comparând capacitățile de adsorbție obținute pentru izoterma Sips cu cele obținute experimental, se observă faptul că valorile sunt apropiate, ceea ce contribuie la alegerea acestei izoterme ca fiind izoterma care descrie procesul de adsorbție.

Analizând valoarea factorului de eterogenitate,  $n_s$ , ( $n_s < 1$ ), putem afirma faptul că, există probabilitatea ca procesul de adsorbție să aibă loc prin migrarea ionilor metalici din faza apoasă pe suprafața materialului adsorbant, procesul fiind unul eterogen.

De asemenea, se poate afirma faptul că: (i) adsorbția are loc prin interacțiunea dintre o moleculă de solut cu un centru activ de pe suprafața sorbentului; (ii) suprafața unui sorbent conține un număr limitat de centri activi; (iii) la echilibru numai o parte dintre aceștia sunt ocupați, restul rămânând liberi,

indiferent de temperatura la care are loc adsorbția; (iv) adsorbția decurge la suprafața sorbentului, rezultând un monostrat, moleculele de solut fiind reținute numai pe suprafața liberă a adsorbantului; (v) nu toți centrii activi de pe suprafața sorbentului sunt egali din punct de vedere energetic; (vi) între moleculele de solut pot exista anumite interacțiuni și prin urmare odată ce suprafața sorbentului este acoperită, molecule suplimentare de solut pot fi încă adsorbite; (vii) poate fi utilizat pentru descrierea proceselor de adsorbție a moleculelor de solut în multistrat.

Adsorbția ionilor metalici în regim static este un proces util/aplicat în studiile de laborator, dar transpunerea acestui studiu la scară industrială prezintă o serie de dezavantaje.

Astfel, **adsorbția în regim dinamic, în coloană cu strat fix**, este un proces continuu, materialul adsorbant fiind în contact permanent cu adsorbatul. Este un proces simplu și cu costuri relativ reduse.

Performanța procesului de adsorbție în regim dinamic este redată de către curbele de străpungere a coloanei, reprezentate de dependența concentrației ionului metalic din coloana cu strat fix funcție de timp. Mecanismul de adsorbție este bazat pe diferite fenomene precum, dispersarea axială, rezistența difuziei filmului, rezistența difuziei intraparticulă și echilibrul de adsorbție dintre adsorbant și adsorbit.

Procesul de adsorbție a ionilor metalici depinde de timpul de contact dintre adsorbant și adsorbat, timpul de staționare a materialului adsorbat în coloană fiind un parametru important care are influență asupra eficienței procesului de adsorbție a ionilor metalici.

Performanța procesului de adsorbție în regim dinamic este redată de către curbele de străpungere a coloanei, reprezentate de dependența concentrația ionului metalic din coloana cu strat fix funcție de timp.

S-au efectuat studii de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$  prin adsorbție în regim dinamic, în coloană cu strat fix, variindu-se înălțimea stratului de material adsorbant, cantitatea de material adsorbant, debitul soluției cu ioni  $Me^{n+}$ , cât și timpul de contact adsorbant-adsorbit. S-a urmărit să se stabilească selectivitatea materialelor obținute (XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10,  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10) pentru recuperarea celor mai importanți ioni metalici din grupul platinei: Pd(II), Pt(IV) și Ru(III). Totodată pentru a se stabili eficiența materialelor și capacitatea lor de reutilizare s-a stabilit numărul de cicluri de adsorbție-desorbție.

În urma studiilor efectuate s-a constatat faptul că în timpul procesului de adsorbție în regim dinamic materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 au dus la colmatarea coloanei datorită proprietăților morfologice a suprafeței materialului, a structurii și a faptului că sunt sub formă de pulbere, astfel încât studiile nu au putut fi realizate.

Odată cu creșterea înălțimii stratului de material, crește și timpul necesar procesului de adsorbție a ionilor metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(IV) până în momentul străpunerii coloanei, când raportul dintre concentrația reziduală la momentul  $t$  și concentrația inițială a soluției funcție de volumul de soluție introdus nu mai este egal cu zero.

Zona în care raportul dintre  $C_{rez}/C_0$  este nul, corespunde zonei transferului de masă - MTZ (Mass Transfer Zone) care reprezintă suprafața activă a stratului de material adsorbant din coloană, când procesul de adsorbție este complet. Această zonă de adsorbție se extinde pe întreaga înălțime a coloanei funcție de timpul de contact.



Pe măsură ce secvența de volum de soluție cu ioni de Pd(II), Pt(IV) și Ru(III) trecut prin coloană crește, materialul adsorbant nu mai poate adsorbi toți ionii metalici datorită saturației, moment care corespunde punctului de străpungere a coloanei (breakpoint).

După un timp, coloana este complet saturată, moment când nu mai are loc adsorbția ionilor metalici din soluție, iar raportul dintre  $C_{rez}/C_0$  este egal cu 1.

Zona dintre punctul de saturare și punctul de străpungere al coloanei corespunde zonei de adsorbție primară, care are formă sigmoidală.

S-a constatat că odată cu scăderea înălțimii stratului de material, respectiv a masei acestuia, scade și volumul de soluție trecută prin coloană, respectiv timpul până la momentul străpungerii acesteia.

De asemenea, s-a constatat faptul că volumul de străpungere este mai mare pentru cazul în care se utilizează materialele XAD7-DB30C10 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10, față de cazul în care se utilizează materialele XAD7-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6.

Ru(III) este ionul metalic cel mai puțin afectat în competiție, deoarece s-a observat că în cazul acestuia, concentrația reziduală începe să crească după o cantitate mai mare de soluție trecută prin coloană.

Aplicațiile unui material în procese de adsorbție depinde, nu numai de capacitatea acestuia de adsorbție, ci și de capacitatea materialului de a se regenera în vederea reutilizării. Pentru a îndeplini această proprietate este necesar să poată fi ușor desorbit ionul metalic de pe suprafața materialului cu obținerea unei concentrații mai ridicate în eluent, astfel încât să fie eficientă valorificarea acestuia. În acest sens, s-au efectuat cicluri de adsorbție-desorbție.

În urma efectuării ciclurilor de adsorbție-desorbție a materialelor pentru cei trei ioni Pd(II), Pt(IV) și Ru(III), s-a observat faptul că volumul de eluent până în momentul străpungerii coloanei scade odată cu creșterea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție; capacitatea de adsorbție a materialului în ciclul de adsorbție scade, coloana fiind străpunsă mai repede.

De asemenea, s-a constatat faptul că numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialele XAD7-DB30C10 și MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 este mai mare decât în cazul materialelor XAD7-DB18C6 și MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6, pentru toți cei trei ioni metalici studiați.

**Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție a materialului XAD7-DB18C6 pentru ionii Ru(III) a fost de 4 cicluri, 3 cicluri pentru ionii Pt(IV) și 2 cicluri pentru ionii Pd(II). În cazul materialului XAD7-DB30C10 se poate efectua un număr de 7 cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Ru(III), 5 cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Pt(IV) și 3 cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Pd(II).**

**Numărul de cicluri de adsorbție-desorbție a materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB18C6 pentru ionii Ru(III) a fost de 8 cicluri, 6 cicluri pentru ionii Pt(IV) și 5 cicluri pentru ionii Pd(II). În cazul materialului MgSiO<sub>3</sub>-DB30C10 se poate efectua un număr de 11 cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Ru(III), 8 cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Pt(IV) și 6 cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Pd(II).**

Ca urmare a faptului că în timpul procesului de adsorbție în regim dinamic se pot forma trasee preferențiale, adsorbția fiind neuniformă, a fost dificilă optimizarea și proiectarea design-ului acestui proces.

Statistica și metodele statistice joacă un rol important în planificarea, conducerea, analiza și interpretarea datelor rezultate în urma determinărilor experimentale. Atunci când mai multe variabile influențează o anumită caracteristică a unui proces, cea mai bună strategie este aceea de a proiecta un experiment,

astfel încât la finalul acestuia să se poată obține concluzii fiabile și eficiente din punct de vedere economic.

Ținta design-ului factorial a fost aceea de a determina parametri care au o influență semnificativă asupra procesului de adsorbție, prin determinarea valorilor acestor parametri (pH, timpul de contact, concentrația inițială a ionilor  $Me^{n+}$  și temperatura) în vederea stabilirii rezultatelor procesului (capacitate de adsorbție maximă) la valorile dorite.

Pentru planificarea factorilor de proiectare și pentru analiza statistică a datelor obținute experimental s-a utilizat soft-ul MINITAB 15. Pentru aceasta, s-au utilizat două tipuri de experimente, (i) experimente neliniare și (ii) experimente liniare.

Prin optimizarea procesului de adsorbție în cazul celor trei materiale suport a fost obținut un maxim al capacității de adsorbție de:

- 15,03 mg Pt(IV)/g XAD7-DB30C10 la o setare a factorilor de control - timp de contact de 190 minute și o concentrație inițială de 141,06 mg/L Pt(IV);
- 44,64 mg Pt(IV)/g Ch-DB30C10 la o setare a factorilor de control - timp de contact de 208 minute și o concentrație inițială de 225 mg/L Pt(IV);
- 33,2 mg Pt(IV)/g  $MgSiO_3$ -DB30C10 la o setare a factorilor de control - timp de contact de 240 minute și o concentrație inițială de 200 mg/L Pt(IV);

Totodată planificarea experimentelor au ajutat la stabilirea setărilor optime ale unor procese chimice, cu un consum minim de timp și costuri.

**Datele obținute în urma experimentelor realizate prin design factorial au fost confirmate cu datele obținute în regim static.**

Extracția selectivă a ionilor metalici la nivel de urme din surse neconvenționale este o provocare de lungă durată, datorită diferenței mari de concentrații dintre ionii metalici țintă și ionii care interferează în matrice.

S-au prezentat propuneri pentru mecanismele de sinteză a materialelor, cât și mecanismele proceselor de recuperare a ionilor  $Me^{n+}$ . S-au studiat 6 materiale cu proprietăți adsorbante obținute prin funcționalizarea prin impregnare, a rășinii de tip Amberlite XAD7, chitosanului și  $MgSiO_3$  cu doi eteri coroană de dimensiuni diferite, DB18C6 și DB30C10. Materialele XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10,  $MgSiO_3$ -DB18C6 și  $MgSiO_3$ -DB30C10 au structuri cu suprafețe specifice mari și un volum al porilor, care favorizează adsorbția selectivă a ionilor  $Me^{n+}$  din soluții apoase, iar materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 au structuri cu suprafețe mici, porii fiind umpluți cu eterul coroană utilizat pentru funcționalizarea suprafeței acestuia. Această funcționalizare are loc prin punți de hidrogen create la suprafața suportului (XAD7, Ch, sau  $MgSiO_3$ ) și O din eterul coroană (DB18C6 sau DB30C10), fiind considerată **etapa I a mecanismului**.

Eterul coroană grefat pe suprafața suportului oferă randamente bune pentru recuperarea ionilor  $Me^{n+}$  din soluții apoase, formând complecși. Selectivitatea eterului coroană depinde de compatibilitatea dintre mărimea ionilor  $Me^{n+}$  și dimensiunea cavității coroanei (numărul atomilor de O ai coroanei).

În **etapa a II-a a mecanismului** are loc formarea unui chelat între  $Me^{n+}$  și eterul coroană.

Astfel, materialele obținute prin funcționalizarea suporturilor cu eterul coroană mai mare, DB30C10, care are un număr mai mare, aproape dublu, de atomi de O și C, față de eterul coroană DB18C6, permite ca doi ioni  $Me^{n+}$  să intre în cavitatea coroanei DB30C10, spre deosebire de DB18C6 unde intră doar un ion  $Me^{n+}$ .

Cu cât energia de activare a procesului de adsorbție este mai mare, cu atât este nevoie de mai multă energie pentru realizarea interacțiunilor fizice.

**Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea și/sau comunicarea a 12 lucrări științifice în reviste indexate în Web of Science, Clarivate Analytics sau Baze de date internaționale (1 lucrare științifică în curs de publicare). Dintre acestea: 9 lucrări publicate în reviste indexate în Web of Science, Clarivate Analytics; 1 lucrare în curs de publicare în revistă indexată în Web o Science, Clarivate Analytics; 2 lucrări publicate în volumul unor manifestări științifice (Proceedings) indexate Web o Science, Clarivate Analytics; 12 lucrări comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale; H-index este 2 și factorul cumulate (FIC) este 34,016. De asemenea, am participat la finalizarea a 6 lucrări de licență și 2 lucrări de disertație.**

**BIBLIOGRAFIE**

1. M.E.Weeks, Discovery of the elements (7 ed.), Journal of Chemical Education. pp.385–407.ISBN 0-8486-8579-2;
2. J.B.Mertie Jr., Economic geology of the platinum metals, economic geology of the platinum metals, United States Government Printing Office, Washington 1969;
3. Antonio de Ulloa, J.Juan, Relación histórica del viaje a la América Meridional, Madrid, A. Marín, 4 vols., 1748;
4. A.Galan, R.Moreno, Platinum in the eighteenth century. A further spanish contribution to an understanding of its discovery and early metallurgy, Platinum Metals Review, 36(1), 40-47, 1992;
5. W.Watson, Several papers concerning a new semi-metal, called platina; communicated to the royal society, Philosophical Transactions, 46, 584 – 596, 1751;
6. L.Fermin Capitan Valley, The spanish monopoly of platina. Stages in the development and implementation of a policy, Platinum Metals Review, 38(1), 22-31, 1994;
7. H.Renner, G.Schlamp, I.Kleinwächter, E.Drost, H.M.Lüschow, P.Tews, P.Panster, M.Diehl, J.Lang, T.Kreuzer, A.Knödler, K.A.Starz, K.Dermann, J.Rothaut, R.Drieselmann, C.Peter, R.Schiele, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 28, 318-380, 2001;
8. L.Ulloa Cisneros, Historia universal, Publications of the Instituto Gallach de Librería y Ediciones, S.L. Barcelona, 6, 1932;
9. A.Espinosa Baquero, Nuevos datos sobre el descubrimiento del platino y su metalurgia en la Nueva Granada en el siglo XVIII, Quipu, 2(1), 7–21, 1985;
10. J.Sánchez de la Torre y Armas, Manuscript: Archivo Nacional de Colombia, Minas de Tolima Vol. 5, folios 330 – 331;
11. L.F.Capitán, Separating platinum from gold during the early eighteenth century: The methods used in Spanish South America, Platinum Metals Review, 33(2), 73–80, 1989;
12. J.C.Chasten, The powder metallurgy of platinum, Platinum Metals Review, 24(2), 70 – 79, 1980;
13. T.Wood, The action of carbon on palladium, Inaug. Diss. of the Georgia Augusta University, Göttingen, T. Chapman Browne, 4-6, 1859;
14. R.Hastings, The chemist, George Peirce, 7, 388-389, 1846;
15. M.E.Weeks, The discovery of the elements VIII. The platinum metals, Journal of Chemical Education, 1022, 1932;
16. \*\*\*, <https://education.jlab.org/itselemental/ele045.html>;
17. V.N.Pitchkov, The discovery of ruthenium. I named the new body, in honour of my motherland, Platinum Metals Review, 40(4), 181, 1996;
18. N.N.Uschakova, Karl Karlovitch Klaus, Nauka, Moscow, 8, 1972;
19. \*\*\*, Archives AN USSR, Russian Academy Sci., (Leninskii str., 14, 117 071 Moscow), arch. 66,list 2, file 59, p. 29;
20. \*\*\*, <https://www.chemicool.com/elements/iridium.html>;
21. B.Mason, Principles of geochemistry, 3rd ed. New York, Wiley, 1966;
22. S.Sharma, A.S.K.Kumar, N.Rajesh, A perspective on diverse adsorbent materials to recover precious palladium and the way forward, RSC Advances, 7(82), 52133–52142, 2017;

23. I.Iavicoli, L.Fontana, A.Bergamaschi, Palladium: Exposure, uses, and human health effects, *Encyclopedia of Environmental Health*, 307–314, 2011;
24. \*\*\*, <https://www.lenntech.com/periodic/elements/rh.htm#ixzz6a4D5A7jC>;
25. \*\*\*, <https://bgroyalty.io/2018/05/01/the-platinum-group/> ;
26. S.Rauch, G.M.Morrison, The environmental relevance of the platinum group elements, *Elements*, 4 (4), 259-263, 2008;
27. H.Rollinson, *Using Geochemical Data: Evaluation, presentation, interpretation*, Longman Scientific and Technical, London, ISBN 0-582-06701-4, 1993;
28. E.Fluck, K.G.Heumann, *Perioden system der elemente*, IUPAC-Empfehlungen, VCH, Weinheim, Germany, 1985;
29. J.Tünde, *Metalele tranziționale și compușii lor*, Editura Universității din Oradea, ISBN 973-613-723-6, 2004;
30. K.J.R.Rosman, P.D.P.Taylor, *Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical report)*, *Pure Appl. Chem.*, 70(1), 217-235, 1998;
31. \*\*\*, <https://www.teilor.ro/blog/totul-despre-platina/>;
32. \*\*\*, <https://www.bullionbypost.co.uk/index/platinum/where-is-platinum-found/>;
33. A.K.Sahu, D.K.Dash, K.Mishra, S.P.Mishra, R.Yadav, P.Kashyap, Properties and applications of ruthenium. Noble and precious metals - properties, nanoscale effects and applications, Chapter 17, 377-390, 2018;
34. M.Morin, *La Platine, L'or blanc ou le huitieme metal*, Paris, 1758 (Avec approbation & Permission du Roy);
35. A.Galan, R.Moreno, Platinum in eighteenth century – A further spanish contribution to an understanding of its discovery and early metallurgy, *Platinum Metals Review*, 36(I), 40 – 47, 1992;
36. R.de Manjarrés, D.Jorge Juan y D.Antonio de Ulloa, *La medición del arco terrestre, la historia del platino (conclusión)*, *Revista de Archivos Bibliotecas y Museos*, Madrid, 58 – 91, Tercera Epoca January 1913;
37. J. C. Mutis, *Informe sobre la platina*, Real Jardin Botánico de Madrid, June 15th 1774;
38. D. McDonald, One hundred and fifty years – an anniversary review of Johnson Matthey's role in the economic history of platinum, *Platinum Metals Review*, 11, 18 – 29, 1967;
39. H.G. Bachmann, H. Renner, Nineteenth century platinum coins, *Platinum Metals Review*, 28, 126 – 131, 1984;
40. J.Pawlak, E.Lodyga-Chruscinska, J.Chrustowicz, Fate of platinum metals in the environment, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 28(3), 247-254, 2014;
41. K.Ravindra, L.Bencs, R.Van Grieken, Platinum group elements in the environment and their health risk, *Science of the Total Environment*, 318(1-3), 1–43, 2004;
42. I.Iavicoli, B.Bocca, G.Carelli, S.Caroli, S.Caimi, A.Alimonti, L.Fontana, *Biomonitoring of tram divers exposed to airborne platinum, rhodium and palladium*, *International Archives Occupational Environmental Health*, 81(1), 109–114, 2007;
43. S.Caroli, A.Alimonti, F.Petrucci, B.Bocca, M.Krachler, F.Forastiere, M.T. Sacerdote, S.Mallone, *Assessment of exposure to platinum-group metals in urban children*, *Spectrochimica Acta Part B*, 56(7), 1241–1248, 2001;
44. S.Artelt, O.Creutzenberg, H.Kock, K.Levsen, D.Nachtigall, U.Heinrich, T.Rühle, R.Schlögl, *Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study*, *Science of the Total Environment*, 228(2-3), 219–242, 1999;

## 222 Bibliografie

---

45. B.Sures, F.Thielen, F.Bask, J.Messerschmidt, A.von Bohlen, The intestinal parasite *Pomphorhynchus laevis* as a sensitive accumulation indicator for the platinum group metals Pt, Pd and Rh, *Environmental Research*, 98(1), 83–88, 2005;
46. S.Zimmermann, A. von Bohlen, J.Messerschmidt, B.Sures, Accumulation of the precious metals platinum, palladium and rhodium from automobile catalytic converters in *Paratenuisentis ambiguus* as compared with its fish host, *Anguilla anguilla*, *J Helminthol*, 79(1), 85–89, 2005;
47. A.Dubiella-Jackowska, B.Kudak, Z.Polkowska, J.Namisenik, Environment fate of traffic derived platinum group metals, *Critical Reviews Analytical Chemistry*, 39(4), 251–271, 2009;
48. C.L.S.Wiseman, F.Zereini, Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence, *Science of the Total Environment*, 3-477, ISBN: 978-3-662-44558-7, 2015;
49. N.Haus, S.Zimmermann, J.Wiegand, B.Sures, Occurrence of platinum and additional traffic related heavy metals in sediments and biota, *Chemosphere*, 66(4), 619–629, 2007;
50. B.Gao, Y.Yu, H.Zhou, J.Lu, Accumulation and distribution characteristics of platinum group elements in roadside dusts in Beijing, China, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(6), 1231–1238, 2012;
51. M. Maideyi, L.David, M.Benjamin, Zimbabwean mine dumps and their impacts on river water quality – a reconnaissance study, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 31(15–16), 797–803, 2006;
52. L.B Hunt, F.M.Lever, Platinum Metals: A survey of productive resources to industrial, *Platinum Metals Review*, 13 (4), 126–138, 1969;
53. \*\*\*, WHO. Environmental health criteria 125–platinum. Geneva: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 1991;
54. O.Durosaro, R.A el-Azhary, A 10-year retrospective study on palladium sensitivity, *Dermatitis*, 20(4), 208–2013, 2009;
55. D.Marian, *Metale de înaltă puritate*, Editura Tehnică, 1988;
56. M.L.Zientek, P.J.Loferski, H.L.Parks, R.F.Schulte, R.R.Seal II, Platinum-group elements, U.S. Geological Survey, 2017;
57. B.J.Glaister, G.M.Mudd, The environmental costs of platinum–PGM mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty?, *Minerals Engineering*, 23, 438–450, 2010;
58. \*\*\*, [https://ipanews.de/assets/applications/25\\_applications\\_of\\_pgms\\_ipa\\_fact\\_sheet\\_final.pdf](https://ipanews.de/assets/applications/25_applications_of_pgms_ipa_fact_sheet_final.pdf);
59. S.Rauch, G.M.Morrison, Environmental relevance of the platinum group elements, *Elements*, 4(4), 259–263, 2008;
60. Johnson Matthey, Annual report and accounts, 2019;
61. D.R.Wilburn, Global exploration and production capacity for platinum-group metals from 1995 through 2015, U.S. Geological Survey, 2012;
62. J.Butler, Platinum 2011: Royston, United Kingdom, Johnson Matthey plc, 60 p at [http://www.platinum.matthey.com/uploaded\\_files/PT\\_2011/complete\\_publication.pdf](http://www.platinum.matthey.com/uploaded_files/PT_2011/complete_publication.pdf), 2011;
63. Z.Xiao, A.R.Laplante, Characterizing and recovering the platinum group minerals: a review, *Minerals Engineering*, 17(9–10), 961–979, 2004;
64. F.Crundwell, M.Moats, V.Ramachandran, T.Robinson, W.G.Davenport, *Extractive metallurgy of nickel, Cobalt and platinum group metals*, 1st Edition, Elsevier, ISBN: 9780080968094, 2011;

65. M.Cox, Solvent extraction in hydrometallurgy in Solvent extraction principles and practices, chapter 11, 455-505, Marcel Dekker, ISBN: 978-0-8247-5063-3, 2004;
66. \*\*\*, Directiva 94/12/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 23 martie 1994 privind măsurile care trebuie luate împotriva poluării aerului prin emisiile autovehiculelor și de modificare a Directivei 70/220/CEE;
67. D.J de Aberasturi, R.Pinedo, I.Ruiz de Larramendi, J.I. Ruiz de Larramendi, T.Rojo, Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters, *Minerals Engineering*, 24(6), 505-513, 2011;
68. P.Nuss, M.J.Eckelman, Life cycle assessment of metals: a scientific synthesis, *PloS One*, 9(7), 2014;
69. A.Fornalczyk, Industrial catalysts as a source of valuable metals, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 55(2), 864-869, 2012;
70. M.Yamada, M.R.Gandhi, A.Shibayama, Rapid and selective recovery of palladium from platinum group metals and base metals using a thioamide-modified calix[4]arene extractant in environmentally friendly hydrocarbon fluids, *Scientific Reports*, 2018;
71. T.N.Angelidis, E.Skouraki, Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 142, 387-395, 1996;
72. C.Nowotny, W.Halwachs, K.Schürgerl, Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction, *Separation and Purification Technology*, 12, 135-144, 1997;
73. M.Baghalha, Gh.H.Khosravian, H.R.Mortaheb, Kinetics of platinum extraction from spent reforming catalysts in aqua-regia solutions, *Hydrometallurgy*, 95, 247-253, 2009;
74. C.Hagelüken, Recycling the platinum group metals: A european perspective, *Platinum Metals Review*, 56, 29-35, 2012;
75. C.H.Kim, S.I.Woo, S.H.Jeon, Recovery of platinum-group metals from recycled automotive catalytic converters by carbochlorination, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 1185-1192, 2000;
76. M.Faisal, Y.Atsuma, H.Daimon, K.Fujie, Recovery of precious metals from spent automobile catalytic converters using supercritical carbon dioxide, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 3, 364-367, 2008;
77. C.Fontàs, V.Salvadó, M.Hidalgo, Separation and concentration of Pd, Pt, and Rh from automotive catalytic converters by combining two hollow-fiber liquid membrane systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 1616-1620, 2002;
78. Matthey, Johnson Summary of platinum supply and demand in 2017, PGM Market Reports February 2018, Johnson Matthey, 2018;
79. J.Tollefson, Worth its weight in platinum, *Nature*, 450(7168), 334-335, 2007;
80. Y.Kayanuma, T.H.Okabe, Y.Mitsuda, M.Miyake, M.Maeda, Metal vapour treatment for platinum group metals from spent automotive catalyst, *Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries –Fifth International Symposium, Japan*, 169-180, 2004;
81. R.K.Mishra, A review of platinum group metals recovery from automobile catalytic converters, *Precious Metals*, 449-475, 1993;
82. H.Cheung, R.S.Tanke, G.P.Torrence, Acetic Acid, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002
83. H.Daxiong, W.Haiyan, R.Nailin, Molecular modelling of B-DNA site recognition by Ru intercalators: Molecular shape selection, *Journal of Molecular Modeling*, 10, 216-222, 2014;

84. A.K.Sahu, D.K.Dash, K.Mishra, S.P.Mishra, R.Yadav, P.Kashyap, Properties and applications of ruthenium. Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications, 377-390, 2018;
85. WH.Ang, PJ.Dyson, Classical and non-classical ruthenium-based anticancer drugs: Towards targeted chemotherapy, European Journal of Inorganic Chemistry, 20, 4003- 4018, 2006;
86. C.Shoba, S.Satyanarayana, Synthesis, characterization, and DNA-binding properties of Ru (II) molecular "light switch" complexes, Journal of Coordination Chemistry, 65(3), 474-486, 2012;
87. NM.Rezayee, CA.Huff, MS.Sanford, Tandem amine and ruthenium-catalyzed hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol, Journal of the American Chemical Society, 137, 1028-1031, 2015;
88. \*\*\*, <https://www.chemicool.com/elements/osmium.html>;
89. C.N.Mpinga, J.J.Eksteen, C.Aldrich, L.Dyer, Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review, Minerals Engineering, 78, 93-113, 2015;
90. S.Cole, C.J.Ferron, A review of the beneficiation and extractive metallurgy of the platinum-group elements, highlighting recent process innovations. In: Cabri, L.J. (Ed.), The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of platinum-group elements, Canadian Institute of mining and metallurgy, 54, 811-818, 2002;
91. \*\*\*, [http://www.academia.edu/6209804/Recovery\\_of\\_precious\\_metals\\_from\\_e-waste](http://www.academia.edu/6209804/Recovery_of_precious_metals_from_e-waste);
92. F.L.Bernardis, R.A.Grant, D.C.Sherrington, A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes, Reactive and Functional Polymers, 65, 205-217, 2005;
93. R.J.Newman, F.J.Smith, Platinum Metals from Nuclear Fission – an evaluation of their possible use by the industry, Platinum Metals Review, 14 (3), 88, 1970;
94. Y.Ding, S.Zhang, B.Liu, H.Zheng, C.Chang, C.Ekberg, Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review, Resources, Conservation and Recycling, 141, 284-298, 2019;
95. H.B.Trinh, J.Lee, Y.Suh, J.Lee, A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy, Waste Management, 114, 148-165, 2020;
96. R.Panda, M.K.Jha, D.D.Pathak, Commercial processes for the extraction of platinum group metals (PGMs), The Minerals, Metals and Materials Series, 119-130, 2018;
97. R.Rumpold, J.Antrekowitsch, Recycling of platinum group metals from automotive catalysts by an acidic leaching process, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Platinum, 695-714, 2012;
98. H.Renner ,B.Elvers, S.Hawkins, G. Schulz, Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry, fifth edition., vol. A21, VCH Publishers, 114, 1992;
99. G.J.Bernfeld, R.I.Edwards, W.A.M. te Riele, Review on the recovery of the platinum-group metals, in: G.J.K. Acres (Ed.), Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Platinum (technology of the Platinum-group Metals), Supp. Vol. A1, Springer, Berlin, 1-23, 1986;
100. P.J. Lloyd, Principles of industrial solvent extraction in Solvent Extraction Principles and Practices, Marcel Dekker, New York, ISBN: 9780429215452, 2004;
101. J.S.Preston, A.C. du Preez, Solvent extraction of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions by dialkyl sulphoxides, Solvent Extraction Ion Exchange, 20(3), 359-374, 2002;



102. A. Paiva, Recycling of palladium from spent catalysts using solvent extraction—some critical points, *Metals*, 7(11), 505, 2017;
103. M.Cleare, P.Charlesworth, D.Bryson, Solvent extraction in platinum group metal processing, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 29(4), 210–224, 2007;
104. J.C.Lee, K.Kurniawan, H.-J.Hong, K.W.Chung, S.Kim, Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review, *Separation and Purification Technology*, 246, 116896, 2020;
105. R.Gaita, S.J.Al-Bazi, An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters, *Talanta*, 42(2), 249–255, 1995;
106. Z.Hubicki, A.Wołowicz, Adsorption of palladium (II) from chloride solutions on Amberlyst A29 and Amberlyst A21 resins, *Hydrometallurgy*, 96(1–2), 159–165, 2009;
107. A.N.Nikoloski, K.L.Ang, D.Li, Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins, *Hydrometallurgy*, 152, 20–32, 2015;
108. S.W.Won, Y.S.Yun, Recovery of metallic palladium from hydrochloric acid solutions by a combined method of adsorption and incineration, *Chemical Engineering Journal*, 218, 303–308, 2013;
109. C.Paduraru, D.Bilba, I.Sarghie, L.Tofan, A sorption study of Pd (II) on aminomethylphosphonic purolite resin S-940, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70(10), 1205–1212, 2005;
110. A.Wołowicz, Z.Hubicki, Adsorption characteristics of noble metals on the strongly basic anion exchanger Purolite A-400TL, *Journal of Materials Science*, 49(18), 6191–6202, 2014;
111. Y.Artioli, Adsorption, *Encyclopedia of Ecology*, 60–65, 2008;
112. D.Do, Adsorption analysis: equilibria and kinetics, London: Imperial College Press, 2, 1988;
113. M.El-Naas, M.A.Alhaija, Modelling of adsorption processes, Nova Publishers Inc., Chapter 12, 1-23, ISBN: 978-1-61209-651-3, 2011;
114. M.T.Yagub, S.T.Kanti, A.Sharmeen, H.M.Ang. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184, 2014;
115. E.Guibal, N.Von Offenberg Sweeney, T.Vincent, J.Tobin, Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption, *Reactive and Functional Polymers*, 50(2), 149–163, 2002;
116. S.Doker, S.Malçı, M.Dogan, B.Salih, New poly(N-(hydroxymethyl) methacrylamide-1-allyl-2-thiourea) hydrogels prepared by radiationinduced polymerization: selective adsorption, recovery and preconcentration of Pt (II) and Pd (II), *Analytica Chimica Acta*, 553, 73–82, 2005;
117. H.W.Ma, X.P.Liao, X.Liu, B.Shi, Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution, *Journal of Membrane Science*, 278, 373–380, 2006;
118. C.Kavaklı, S.Malçı, S.A.Tuncel, B.Salih, Selective adsorption and recovery of precious metal ions from geological samples by 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly(p-CMS-DVB) microbeads, *Reactive and Functional Polymers*, 66, 275–285, 2006;
119. Q.Q.Gong, X.Y.Guo, S.Liang, C.Wang, Q.H.Tian, Study on the adsorption behavior of modified persimmon powder biosorbent on Pt(IV), *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(1), 47–54, 2015;

120. S.Iftekhar, V.Srivastava, M.Sillanpää, Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite, *Chemical Engineering Journal*, 320, 151–159, 2017;
121. M.A.Olatunji, M.U.Khandaker, H.N.M.E.Mahmud, Y.M.Amin, Influence of adsorption parameters on cesium uptake from aqueous solutions- a brief review. *RSC Advances*, 5(88), 71658–71683, 2015;
122. L.Zhang, Y.Zeng, Z.Cheng, Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175–191, 2016;
123. R.R.Sheha, S.H. El-Khouly, Adsorption and diffusion of cesium ions in zirconium (IV) iodomolybdate exchanger, *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 942–954, 2013;
124. M.A.Al-Ghouti, D.A.Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383, 1–22, 2020;
125. O.O.Namal, E.Kalipci, Adsorption kinetics of methylene blue using alkali and microwave-modified apricot stones, *Separation Science and Technology*, 54(11), 1–17, 2019;
126. N.B.Singh, G.Nagpal, S.Agrawal, K.Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187–240, 2018;
127. G.Crini, E.Lichtfouse, L.D.Wilson, N.Morin-Crini, Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, 18, Springer Nature, 23–71, 2018;
128. I.P.Ejidike, C.W.Dikio, D.Wankasi, E.D.Dikio, F.M.Mtunzi, Sorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution using polyethylene and polyvinylchloride wastes as adsorbents: A comparative study, *International Journal of Environmental Studies*, 75(6), 932–949, 2018;
129. A.Negrea, A.Popa, M.Ciopec, L.Lupa, P.Negrea, C.M.Davidescu, M.Motoc, V.Mînzatu, Phosphonium grafted styrene-divinylbenzene resins impregnated with Iron (III) and crown ethers for arsenic removal, *Pure and Applied Chemistry*, 86(11), 1729–1740, 2014;
130. A.Gabor, C.M.Davidescu, A.Negrea, M.Ciopec, C.Muntean, N.Duteanu, P.Negrea, Sorption properties of Amberlite XAD 7 functionalized with sodium β-glycerophosphate, *Pure and Applied Chemistry*, 88(12), 2016;
131. A.E.Ofomaja, Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust, *Bioresource Technology*, 101(15), 5868–5876, 2010;
132. S.Zhang, S.Ning, H.Liu, J.Zhou, S.Wang, W.Zhang, X.Wang, Y.Wei, Highly-efficient separation and recovery of ruthenium from electroplating wastewater by a mesoporous silica-polymer based adsorbent, *Microporous and Mesoporous Materials*, 303, 110293, 2020;
133. K.Fujiwara, A.Ramesh, T.Maki, H.Hasegawa, K.Ueda, Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 39–50, 2007;
134. **O.Buriac**, M.Ciopec, N.Duțeanu, A.Negrea, P.Negrea, I.Grozav, Platinum (IV) recovery from waste solutions by adsorption onto dibenzo-30-crown-10 ether immobilized on Amberlite XAD7 resin-factorial design analysis, *Molecules*, 25, 3692, 1–24, 2020;
135. S.Iftekhar, V.Srivastava, M.Sillanpää, Synthesis and application of LDH intercalated cellulose nanocomposite for separation of rare earth elements (REEs), *Chemical Engineering Journal*, 309, 130–139, 2017;
136. A. Dabrowski, Adsorption -from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135–224, 2001;

137. \*\*\*,  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Langmuir\\_Adsorption\\_Schema.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Langmuir_Adsorption_Schema.png);
138. A.Negrea, A.Gabor, C.M.Davidescu, M.Ciopec, P.Negrea, N.Duteanu, A.Barbulescu, Rare earth elements removal from water using natural polymers, *Scientific Reports*, 8(1), 2018;
139. N.Ayawei, A.N.Ebelegi, D.Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry*, 1–11, 2017;
140. \*\*\*, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Freundlich\\_Adsorption\\_Schema.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Freundlich_Adsorption_Schema.png);
141. G.McKay, M.S.Otterburn, A.G.Sweeney, The removal of colour from effluent using various adsorbents. III. Silica: rate processes, *Water Research*, 14(1), 15–20, 1980;
142. A.Özer, H.B.Pirinççi, The adsorption of Cd(II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 849–855, 2006;
143. D.Bajas, G.Vlase, M.Mateescu, **O.A.Grad**, M.Bunoiu, T.Vlase, C.Avram, Formulation and characterization of alginate-based membranes for the potential transdermal delivery of methotrexate, *Polymers*, 13(1), 2021
144. C.Cepan, A-E.Segneanu, **O.Grad**, M.Mihailescu, M.Cepan, I.Grozescu, Assessment of the different type of materials used for removing phosphorus from wastewater, *Materials*, 14(16), 2021;
145. A-M.Putz, M.Ciopec, A.Negrea, **O.Grad**, C.Ianăși, O.I.Ivankov, M.Milanović, I.Stijepović, L.Almásy, Comparison of structure and adsorption properties of mesoporous silica functionalized with aminopropyl groups by the co-condensation and the post grafting methods, *Materials*, 14(3), 2021;
146. R.Ullah, S.Haider, N.Bukhari, Y.Al-Zaghauer, A.Haider, Z.Ullah, Ion exchange materials and its pharmaceutical applications, in *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*, Nova Science Publisher, 1–14, 2012;
147. P.Negrea, A.Negrea, M.Ciopec, V.Minzatu, **O.Grad**, M.Vajda, Removing of cesium and strontium from hazardous wastewater by electrocoagulation, *Fifth International Conference on Radiation and Applications in various fields of Research (RAD 2017)*, 12. 06. - 16. 06. 2017, Budva, Montenegro, 2017;
148. A.Ahmad, J.Siddique, M.Laskar, R.Kumar, S.Mohd-Setapar, A.Khatoon, R.Shiekh, New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions: A review, *Journal of Environmental Science*, 31, 104-123, 2015;
149. A.Hosseini-Bandegharai, M.S.Hosseini, M.Sarw-Ghadi, S.Zowghi, E.Hosseini, H.Hosseini-Bandegharai, Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr(VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr(VI), *Chemical Engineering Journal*, 160 (1), 190–198, 2010;
150. R.Kumar, R.Ahmad, Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), *Desalination*, 265(1–3), 112–118, 2011;
151. R.Kumar, M.A.Khan, N.Haq, N., Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(9), 1000–1035, 2014;
152. A.Bhatnagar, A.K.Minocha, Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water–A review, *Indian Journal Chemical Technology*, 13, 203–217, 2006;
153. Z.Sun, C.Srinivasakannan, J.Liang, X.Duan, Preparation of hierarchical magnesium silicate with excellent adsorption capacity, *Ceramics International*, 45, 4590–4595, 2018;

154. A.Gabor, C.M.Davidescu, A.Negrea, M.Ciopec, L.Lupa, Behaviour of silica and florasil as solid supports in the removal process of As(V) from aqueous solutions, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2015(2), 1-10, 2015;
155. F.Ferrero, Adsorption of methylene blue on magnesium silicate: kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents, *Journal of Environmental Sciences*, 22(3), 467-473, 2010;
156. A.Gabor, C.Davidescu, A.Negrea, M.Ciopec, C.Muntean, P.Negrea, C.Ianasi, M.Butnariu, Magnesium silicate doped with environmentally friendly extractants used for rare earth elements adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 63, 124-134, 2017;
157. J.Zhang, B.Zhao, B.Schreiner, Separation hydrometallurgy of rare earth elements, Springer, Cham, ISBN: 978-3-319-28235-0, 2016;
158. N.A.Ismail, M.A.A.Aziz, M.Y.M.Yunus, A.Hisyam, Selection of extractant in rare earth solvent extraction system: A review, *International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE)*, 8(1), 728743, 2019;
159. M.Hughes, C.Purdey, Use of solvent-impregnated polymer to extract copper from certain acid solutions, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C*, 85, 124-132, 1976;
160. A.Warshawsky, A.Patchornik, Recent developments in metal extraction by solvent impregnated resins, *The Theory and Practice of Ion Exchange*, London, 1976;
161. S.Hoshi, H.Fujisawa, K.Nakamura, S.Nakata, M.Uto, K.Akatsuka, Preparation of Amberlite XAD resins coated with dithiosemicarbazone compounds and preconcentration of some metal ions, *Talanta*, 41, 503-507, 1994;
162. E.P.Horwitz, R.Chiarizia, M.L.Dietz, A novel strontium-selective extraction chromatographic resin, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10, 313-336, 1992;
163. M.G.Mohamed, S-W.Kuo, Crown ether-functionalized polybenzoxazine for metal ion adsorption, *Macromolecules*, 53(7), 2420-2429, 2020;
164. B.M.Ibrahim, N.A.Fakhre, Crown ether modification of starch for adsorption of heavy metals from synthetic wastewater, *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 70-80, 2019;
165. Z.Liu, Y.Zhou, M.Guo, B.Lv, Z.Wu, W.Zhou, Experimental and theoretical investigations of Cs<sup>+</sup> adsorption on crown ethers modified magnetic adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 371(5), 712-720, 2019;
166. M.Ciopec, A.Negrea, N.Duteanu, C.M.Davidescu, I.Hulka, M.Motoc, P.Negrea, **O.Grad**, D.Berceanu Vaduva, As(III) Removal by dynamic adsorption onto Amberlite XAD7 functionalized with crown ether and doped with Fe(III) ions, *Revista de chimie*, 70(7), 2330-2334, 2019;
167. M.Ciopec, C.M.Davidescu, A.Negrea, N.Duțeanu, G.Rusu, **O.Grad**, P.Negrea, Amberlite XAD7 resin functionalized with crown ether and Fe(III) used for arsenic removal from water, *Pure and Applied Chemistry*, 91(3), 375-388, 2018;
168. M.Ciopec, I.Hulka, N.Duteanu, A.Negrea, **O.Grad**, P.Negrea, V.Minzatu, C.Ardean, A new adsorbent for arsenic removal from water, *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 228, 111-120, 2018;
169. M.Ciopec, I.Hulka, N.Duteanu, A.Negrea, **O.Grad**, P.Negrea, V.Minzatu, C.Ardean, Arsenic removal from water using a new class of materials with adsorbent properties, *International Journal of Environmental Impacts*, 3(1), 56 - 68, 2020;
169. J.Li, D.Yim, W-D.Jang, J.Yoon, Recent progress in the design and applications of fluorescence probes containing crown ethers, *Chemical Society Reviews*, 46(9), 2437-2458, 2017;

170. A.Bukhzam, N.Bade, Crown ethers: their complexes and analytical applications, *Journal of Applicable Chemistry*, 3(1), 237-244, 2014;  
171. \*\*\*,  
[https://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/molecule\\_gallery/07\\_ethers/00\\_ethers.html](https://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/molecule_gallery/07_ethers/00_ethers.html);
172. G.Chehardoli, A.Bahmani, The role of crown ethers in drug delivery, *Supramolecular Chemistry*, 31(4), 221-238, 2019;
173. R-S.Juang, Preparation, properties and sorption behavior of impregnated resins containing acidic organophosphorus extractants, *Proceedings National Science Council ROC(A)*, 23(3), 353-364, 1999;
174. J.L.Cortina, N.Miralles, A.Sastre, M.Aguilar, A.Profumo, M.Pesavento, Solvent impregnated resins containing di(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid. I. Comparative study of di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid adsorbed on Amberlite XAD-2 and dissolved in toluene, *Reactive Polymers*, 21, 89-101, 1993a;
175. A.Warshawsky, Extraction with solvent-impregnated resins. Ion Exchange and Solvent Extraction, 8, 229-310, 1981;
176. J.L.Cortina, N.Miralles, M.Aguilar, A.Sastre, Solvent impregnated resins containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. I. Preparation and study of the retention and distribution of the extractant on the resin, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 12, 349-369, 1994;
177. J.L.Cortina, N.Miralles, A.Sastre, M.Aguilar, A.Profumo, M.Pesavento, Solvent impregnated resins containing di(2,4,4 trimethylpentyl)phosphinic acid. II. Study of the distribution equilibria of Zn, Cu and Cd. *Reactive Polymer*, 21, 103-116, 1993;
178. S.Marković, A.Stanković, Z.Lopičić, S.Lazarević, M.Stojanović, D.Uskoković, Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue, *Journal Environmental Chemical Engineering*, 3, 716-724, 2015;
179. F.Vögtle, E.Weber, Host guest complex chemistry/ Macrocycles. synthesis, structures, applications, Part II Chapter 1: Introduction to crown ethers, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985;
180. N.Kabay, J.L.Cortina, A.Trochimczuk, M.Streat, Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications, *Reactive and functional polymers*, 70(8), 484-496, 2010;
181. **O.A.Grad**, M.Ciopec, A.Negrea, N.Duteanu, P.Negrea, R.Vodă, Evaluation of performance of functionalized Amberlite XAD7 with dibenzo-18-crown ether-6 for palladium recovery, *Materials*, 14, 1003, 1-17, 2021;
182. **O.Grad**, M.Ciopec, A.Negrea, N.Duțeanu, G.Vlase, P.Negrea, C.Dumitrescu, T.Vlase, R.Vodă, Precious metals recovery from aqueous solutions using a new adsorbent material, *Scientific reports*, 11(1), 1-11, 2021;
183. **O.Grad (m. Buriac)**, M.Ciopec, A.Negrea, N.Duțeanu, P.Negrea, R.Vodă, C.Ianăși, Ruthenium recovery by adsorption onto chitosan doped with dibenzo-30-crown-10 in press;
184. M.Ciopec, **O.Grad (m. Buriac)**, A.Negrea, N.Duteanu, P.Negrea, C.Paul, C.Ianasi, G.Mosoarca, C.Vancea, A new perspective on adsorbent materials based impregnated MgSiO<sub>3</sub> with crown ethers for palladium recovery, *International Journal of Molecular Science*, 22, 1-23, 2021;
185. M.T.Draa, T.Belaid, M.Benamor, Extraction of Pb(II) by XAD7 impregnated resins with organophosphorus extractants (DEHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272), *Separation and Purification Technology*, 40, 77-86, 2004;
186. M.Kundu, M.N.Roy, Supramolecular assembly of ionic liquid with cyclic polyethers to form inclusion complexes, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 5(2), 92-101, 2017;

187. R.K.Katarina, T.Takayanagi, M.Oshima, S.Motomizu, Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples, *Analytica Chimica Acta*, 558(1-2), 246–253, 2006;
188. R.Tang, Y.Du, L.Fan, Dialdehyde starch-crosslinked chitosan films and their antimicrobial effects. *Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 41, 993–997, 2003;
189. S.H.Lim, S.M.Hudson, Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group, *Carbohydrate Research*, 339, 313–319, 2004;
190. A.B.Vino, P.Ramasamy, V.Shanmugam, A.Shanmugam, Extraction, characterization and in vitro antioxidative potential of chitosan and sulfated chitosan from Cuttlebone of *Sepia aculeata* Orbigny, 1848, *Asian Pacific Journal Tropical Biomedicine*, 2, S334–S341, 2012;
191. C.Song, H.Yu, M.Zhang, Y.Yang, G.Zhang, Physicochemical properties and antioxidant activity of chitosan from the blowfly *Chrysomya megacephala* larvae, *International Journal Biological Macromolecules*, 60, 347–354, 2013;
192. M.F.Queiroz, K.R.Teodosio Melo, D.A.Sabry, G.L.Sasaki, H.A.Oliveira Rocha, Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation?, *Marine Drugs*, 13, 141–158, 2015;
193. S.Kumar, J.Koh, H.Kim, M.K.Gupta, P.K.Dutta, A new chitosan-thymine conjugate: Synthesis, characterization and biological activity, *International Journal Biological Macromolecules*, 50, 493–502, 2012;
194. R.K.Deya, C.Aioldib, Designed pendant chain covalently bonded to silica gel for cation removal, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 95–101, 2006;
195. J.A.Sales, G.C.Petrucelli, F.J.Oliverira, C.Aioldi, Some features associated with organosilane groups grafted by the sol–gel process onto synthetic talc-like phyllosilicate, *Journal Colloid Interface Science*, 297, 95–103, 2006;
196. M.Dardouri, A.B.H.Amor, F.Meganem, Diazabenzocrowns grafted on the polystyrene and application of extraction of metal cations, *Desalination and Water Treatment*, 57(14), 6477–6486, 2016;
197. M.Thommes, K.Kaneko, A.V.Neimark, J.P.Olivier, F.Rodriguez-Reinoso, J.Rouquerol, K.S.W.Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051–1069, 2015;
198. \*\*\*, <https://www.3p-instruments.com/wp-content/uploads/2017/04/2015-IUPAC-Technical-Report.pdf>;
199. S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309–319, 1938;
200. F.Wang, S.Xiao, Z.Chang, Y.Yang, Y.Wu, Nanoporous  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as an ultra-fast charge cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries, *Chemical Communication*, 49, 9209–9211, 2013;
201. L.Zhang, P.Hu, J.Wang, R.Huang, Crosslinked quaternized chitosan/bentonite composite for the removal of Aminoblack 10B from aqueous solutions, *International Journal Biological Macromolecules*, 93, 217–225, 2016;
202. A.Kausar, K.Naeem, T.Hussain, Z-H.Nazli, H.N.Bhatti, F.Jubeen, A.Nazir, M.Iqbal, Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods, *Journal of Material Research Tehnology*, 8(1), 1161–1174, 2018;

203. C.Colombo, C.J.Oates, A.J.Monhemius, J.A.Plant, Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8, 91–101, 2008;
204. M.Azaroual, B.Romand, P.Freyssinet, J-R. Disnar, Solubility of platinum in aqueous solutions at 25°C and pHs 4 to 10 under oxidizing conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, 65, 4453-4466, 2001;
205. S.Music, M.Ristic, Adsorption of microamounts of ruthenium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 109(2), 495-506, 1987;
206. N.T.R.N.Kumara, N.Hamdan, M.I.Petra, K.U.Tennakoon, P.Ekanayake, Equilibrium isotherm studies of adsorption of pigments extracted from kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum*L.) pulp onto TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Chemistry*, 1–6, 2014;
207. F.Kafshgari, AR.Keshtkar, MA.Mousavian, Study of Mo (VI) removal from aqueous solution: application of different mathematical models to continuous biosorption data, *Iranian Journal of Environmental Health Science Engineering*, 10(1), 1–11, 2013;
208. N.Miralles, C.Valderrama, I.Casas, M.Martinez, A.Florido, Cadmium and lead removal from aqueous solution by grape stalk wastes: modeling of a fixed-bed column, *Journal of Chemical Engineering Data*, 55(9), 3548–3554, 2010;
209. P.Himanshu, Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Applied Water Science*, 9(3), 45, 2019;
210. L.Zeng, A method for preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal, *Water Research*, 37, 4351-4358, 2003;
211. A.Terashima, T.Kaneshiki, M.Nomura, M.Ozawa, Separation and recovery of palladium from nitric acid solution by silica based benzo-15-crown-5 ether resin, *Energy Procedia*, 131(), 163–169, 2017;
212. M.Ciopec, C.M.Davidescu, A.Negrea, I.Grozav, L.Lupa, P.Negrea, A.Popa, Adsorption Studies of Cr(III) ions from aqueous solution by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD-7 Factorial design analysis, *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1660-1670, 2012;
213. M.Ciopec, C.M.Davidescu, A.Negrea, I.Grozav, L.Lupa, C.Muntean, P.Negrea, A.Popa, Statistical optimization of chromium ions adsorption on DEHPA-impregnated Amberlite XAD7, *Environmental Engineering & Management Journal*, 11(3), 525-531, 2012;
214. P.Starynowicz, Europium(II) complexes with unsubstituted crown ethers, *Polyhedron*, 22, 337–345, 2003;