

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

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

Ing. Țolea Nick Samuel

Președintele comisiei:	prof.univ.dr.ing. Adina Georgeta Negrea
Conducător științific:	prof.univ.dr.ing. Rodica Pode
Referenți științifici:	prof.univ.dr.ing. Florica Manea prof.univ.dr.ing. Cristina Orbeci CS I dr.ing. Gheorghe Ilia

Ziua susținerii tezei: 21.09.2023

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

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

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 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 din Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea Politehnica Timișoara.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat prof.dr.ing. Rodica Pode pentru îndrumarea profesională acordată pe parcursul elaborării tezei de doctorat, pentru dispoziția și sprijinul necondiționat oferit de fiecare dată când am avut nevoie.

Sincere mulțumiri și recunoștință doamnei Conf.univ. dr.ing Lupa Lavinia pentru incredibila răbdare de care a avut față de mine, pentru sprijinul și timpul personal sacrificat de a lucra cu mine pentru obținerea rezultatelor cercetării, și nu în ultimul rând pentru mediul prietenos și plăcut creat de fiecare dată în cadrul laboratoarelor de cercetare.

Fără ajutorul doamnei Șef. lucr. dr.ing. Cocheci Laura această teză de doctorat nu ar fi fost completă, fapt pentru care îi voi fi mereu recunoscător, în special pentru ajutorul acordat în sintetizarea și caracterizarea materialelor adsorbante obținute.

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

Și nu în ultimul rând, dedic această teză familiei mele dragi, care a fost alături de mine, m-a încurajat de fiecare dată când am avut nevoie și care m-a sprijinit din toate punctele de vedere pe tot acest parcurs.

Timișoara, August 2023

Țolea Nick Samuel

Destinatarii dedicației.

Țolea Nick Samuel

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Teze de doctorat ale UPT, Seria X, Nr. YY, Editura Politehnica, 200Z, 170 pagini, 60 figuri, 24 tabele.

ISSN:

ISBN:

Cuvinte cheie: hidroxizi dubli stratificați, lichide ionice, funcționalizare, adsorbție, paladiu, diclofenac, fotocataliză heterogenă.

Rezumat,

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în dezvoltarea unui material performant pe bază de hidroxid dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat cu clorură de metil trialchil amoniu cu aplicabilitate în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

Pentru atingerea obiectivului principal au fost vizate următoarele direcții de cercetare: (a) Sinteza și caracterizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al brut și respectiv funcționalizat cu clorura de metil trialchil amoniu;

(b) Utilizarea materialelor sintetizate și caracterizate în tratarea apelor cu conținut de compuși organici, respectivi anorganici prin procese de adsorbție; (c) Recuperarea și valorificarea adsorbantilor epuizați cu conținut de Pd ca fotocatalizatori în procesul de tratare a apelor cu conținut de compuși organici.

CUPRINS

Capitolul I. Hidroxizi dubli stratificați	7
I.1. Structură și proprietăți.....	7
I.2. Metode de obținere.....	9
I.2.1. Co-precipitarea.....	10
I.2.2. Hidroliza ureei.....	12
I.2.3. Metoda hidrotermală	12
I.2.4. Metoda sol-gel	14
I.2.5. Schimbul ionic.....	14
I.2.6. Reconstrucție prin calcinare-rehidratare.....	15
I.2.7. Metoda mecano-chimică.....	16
I.2.8. Sinteza utilizând ultrasunetele și microundele	16
I.2.9. Auto-asamblare.....	17
I.2.10. Sinteza asistată de matrită	17
I.2.11. Compararea diferitelor metode de preparare.....	17
I.3. Metode de caracterizare.....	18
I.3.1. Difrakția de raze X pe pulberi.....	19
I.3.2. Metode spectroscopice de caracterizare	19
I.3.3. Metode termice de caracterizare.....	20
I.4. Utilizări ale LDH _s	21
I.4.1. Utilizarea LDH _s ca materiale adsorbante în tratarea apelor.....	21
I.4.2. Utilizarea LDH _s ca materiale fotocatalitice în tratarea apelor.....	24
Capitolul II. Lichide ionice	26
II.1. Generalități	26
II.2. Proprietățile lichidelor ionice.....	28
II.2.1. Densitatea lichidelor ionice	28
II.2.2. Vâscozitatea lichidelor ionice	28
II.2.3. Miscibilitatea lichidelor ionice	29
II.2.4. Punctul de topire	29
II.2.5. Presiunea de vapori și stabilitatea chimică/termică	30
II.2.6. Tensiunea superficială a lichidelor ionice	30
II.3. Metode de sinteză a lichidelor ionice	31
II.4. Clasificarea lichidelor ionice.....	33
II.4.1. Lichide ionice la temperatura camerei	34
II.4.2. Lichide ionice cu aplicații specifice (TSIL).....	34
II.4.3. Lichide ionice chirale	34
II.4.4. Lichide poli-ionice (PIL)	35
II.4.5. Lichide ionice susținute pe membrane (SILM)	35
II.5. Aplicațiile lichidelor ionice	36
II.5.1. Aplicațiile lichidelor ionice în electrochimie	36
II.5.2. Aplicațiile lichidelor ionice ca solvent	37
II.5.3. Aplicațiile lichidelor ionice în extracții lichid-lichid	37
II.5.4. Aplicațiile lichidelor ionice în chimia analitică	38
II.5.5. Aplicațiile lichidelor ionice în procese biologice.....	38
Capitolul III. Motivația, scopul și obiectivele cercetării	39
III.1. Motivația temei de cercetare	39
III.2. Scopul și obiectivele tezei de doctorat.....	42
Capitolul IV. Sinteza și caracterizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg₃Al brut și funcționalizat cu clorură de metiltrialchilamoniu	44
IV.1. Obiective.....	44

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

IV.2. Modul de lucru	44
IV.2.1. Sinteza LDH de tip Mg_3Al	44
IV.2.2. Funcționalizarea LDH, Mg_3Al cu IL prin ultrasonare	44
IV.2.3. Funcționalizarea LDH, Mg_3Al cu IL prin co-sinteză	45
IV.2.4. Tehnici utilizate pentru caracterizarea structurală și morfologică a materialelor sintetizate.....	45
IV.3. Caracterizarea structurală și morfologică a materialelor sintetizate.....	46
IV.3.1. Analiza prin difracție de raze X	46
IV.3.2. Analiza prin spectrometrie FTIR.....	47
IV.3.3. Analiza structurală prin adsorbție-desorbție de N_2	49
IV.3.4. Caracterizarea morfologică	50
IV.3.5. Analiza termică.....	51
IV.4. Concluzii parțiale	53
Capitolul V. Aplicarea materialelor sintetizate în procesul de tratare a apelor cu conținut de diclofenac prin adsorbție	55
V.1. Obiective.....	55
V.2. Modul de lucru	55
V.3. Studii de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate	57
V.3.1. Influența pH-ului.....	57
V.3.2. Studii cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate.....	59
V.3.3. Studii termodinamice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate.....	79
V.3.4. Studii de echilibru privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate	81
V.4. Concluzii parțiale	87
CAPITOLUL VI. Aplicarea materialelor sintetizate în procesul de tratare a apelor cu conținut de paladiu prin adsorbție.....	89
VI.1. Obiective.....	89
VI.2. Modul de lucru	89
VI.3. Studii de adsorbție a Pd(II) pe materialele sintetizate	90
VI.3.1. Studii cinetice privind adsorbția Pd(II) pe materialele sintetizate	90
VI.3.2. Studii termodinamice privind adsorbția Pd(II) pe materialele sintetizate ..	98
VI.3.3. Studii de echilibru privind adsorbția Pd(II) pe materialele sintetizate....	100
VI.3.4. Mecanismul de adsorbție al ionilor de Pd(II) pe materialele sintetizate .	105
VI.3.5. Influența ionilor competitivi	107
VI.4. Concluzii parțiale.....	109
Capitolul VII. Recuperarea și valorificarea materialelor adsorbante epuizate cu conținut de Pd ca materiale fotocatalitice	110
VII.1. Obiective	110
VII.2. Modul de lucru	110
VII.3. Valorificarea materialelor adsorbante epuizate cu conținut de Pd ca materiale fotocatalitice în tratarea apelor cu conținut de diclofenac.....	111
VII.3.1. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF din ape utilizând materialele valorificate	111
VII.3.2. Studiul cinetic al procesului de degradare fotocatalitică a DCF din soluții apoase utilizând materialele studiate	121
VII.4. Concluzii parțiale.....	131
Capitolul VIII. Concluzii finale	132
Capitolul IX. Bibliografie.....	140
Lista Tabele	164
Listă Figuri.....	166
Listă Abrevieri	169

Capitolul I. Hidroxizi dubli stratificați

I.1. Structură și proprietăți

Hidroxizii dubli stratificați (LDH_s) sunt substanțe anorganice bidimensionale, solide repartizate pe straturi distincte, fiind cunoscute și sub numele de argile anionice. Se găsesc atât sub formă naturală, dar pot fi și sintetizați. Hidrotalcitii naturali au fost descoperiți pentru prima dată în jurul anului 1842 în Suedia, dar abia în 1915 Manasse a raportat formula exactă a mineralului $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1]. Denumirea de hidrotalcit, a fost atribuită datorită conținutului de apă (hidro) și, de asemenea, datorită asemănării sale cu talcul (talcit) [2]. Hidrotalcitii sunt compuși care există sub formă de hidroxycarbonați de magneziu și aluminiu sau magneziu și fier (piroaurit). Acești hidroxycarbonați se găsesc în natură, sub formă de plăci foliate și răsucite [3]. În natură, hidroxizii dubli stratificați (LDH_s) se formează prin procese naturale, cum ar fi descompunerea rocilor bazaltice [4,5] și precipitarea apei saline [6].

LDH_s formate sintetic au o natură foarte hidrofilă, cu o structură hexagonală amorfă sau semicristalină. Structura LDH se bazează pe straturile de brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, compuse din unități octaedrice $\text{Mg}(\text{OH})_6$ cu margini comune în care cationii metalici sunt poziționați în centre; fiecare cation este astfel înconjurat de șase ioni OH^- care sunt îndreptați spre colțuri și formează straturi infinite [7-11]. O fracțiune din cationii divalenți coordinați octaedric de grupările hidroxil sunt înlocuiți izomorf cu cationi trivalenți, oferind o încărcare pozitivă stratului [12]. Încărcarea pozitivă netă este compensată de moleculele de apă, ce realizează legături de hidrogen, și anioni din regiunea interstrat, realizându-se în acest fel echilibrarea neutralității sarcinii [3,13].

Structura LDH și o unitate octaedrică tipică sunt prezentate în **Figura I.1.** Distanța dintre centrul unui strat și centrul stratului adiacent, este denjunită distanță bazală (d) și reprezintă grosimea totală a stratului (a foi de brucit) și a spațiului interlamelar (I).

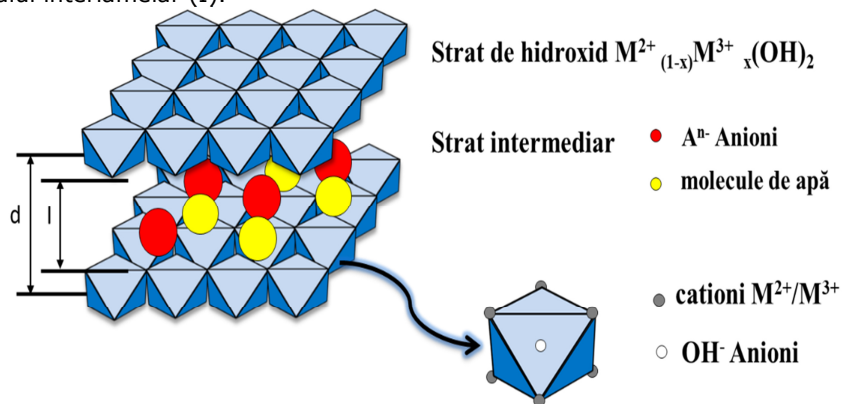


Figura I.1. Structura LDH

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Formula generală a LDH este: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot m(H_2O)]$, unde M^{2+} este un cation divalent precum Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} etc.; M^{3+} este un cation trivalent, de exemplu, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.; A^{n-} este anionul dintre straturile de valență n . Anionii de echilibrare a sarcinii, A^{n-} pot varia ca mărime și natură, pot fi anorganici sau organici și se pot stabili ușor în acel spațiu interlamelar din cauza tendinței de contractare sau expansiune a acestuia, oferind o gamă variată de posibilități. Anionii intercalați între straturile LDH pot fi:

- ✓ Anioni anorganici: F^- , Cl^- , Br^- and I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , $NiCl_4^{2-}$, $CoCl_4^-$, $Fe(CN)_6^{3-}$ etc;
- ✓ Anioni organici: carboxilați, fosfonați, sulfați alchil, benzoați etc;
- ✓ Complecși anionici: fero și fericianură, $(PdCl_4)^{2-}$ etc;
- ✓ Biomolecule: ADN, aminoacizi, vitamine, peptide, nucleozide, etc.

LDH_s prezintă o selectivitate crescută pentru ionii de carbonat datorită poziționării lor plate în spațiul interstrat și poziției paralele cu straturile matricei [14,15]. x este raportul molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, care variază de obicei între 0,2 și 0,4 datorită factorilor de stabilitate structurală, adică raportul dintre M^{2+} / M^{3+} este între 2:1 până la 4:1. La $x > 0,33$ numărul crescut de M^{3+} vecin care conține octaedre, duce la formarea de $M(OH)_3$ și, în mod analog, valorile lui $x < 0,2$ duc la o densitate mare de M^{2+} care conține octaedre în straturile asemănătoare cu brucitul, ceea ce conduce la precipitarea sub formă de $M(OH)_2$. Datorită posibilității de a varia valorile identităților M^{2+} , M^{3+} , x și A^{n-} pe intervale largi, se obțin clase mari de materiale izo-structurale cu proprietăți fizico-chimice variate [16-19].

Straturile de tip brucit prezintă un aranjament de stivuire, aceste straturi fiind ținute împreună datorită legăturilor de hidrogen. Au fost observate diferite aranjamente de stivuire a straturilor. Straturile de tip brucit pot fi stivuite fie cu două straturi pe unitate de celulă, în simetrie hexagonală (manaseit), fie cu trei straturi pe unitate de celulă, în simetrie romboedrică (hidrotalcit), sau în aranjamente mai puțin simetrice.

Una dintre caracteristicile structurale importante ale materialelor LDH_s constă în distribuția uniformă a cationilor M^{2+} și M^{3+} în interiorul stratului de hidroxid. De asemenea cationii M^{2+} și M^{3+} care pot fi introduși în straturi asemănătoare brucitului au de obicei o rază apropiată de cea a Mg^{2+} (0,65 Å) [7,9,19]. Elementele cu raze ionice mai mari cum ar fi Ca^{2+} , Cd^{2+} și Sc^{2+} tind să fie incompatibile cu formarea de straturi stabile asemănătoare brucitului [20-22]. Când raza unuia dintre cationii metalici devine prea mare, coordonarea octaedrică se pierde prin deschiderea unei laturi a octaedrului în domeniul interlamelar, ceea ce duce la o coordonare suplimentară cu o moleculă de apă interlamelară [21,22]. Se pare totuși că această lege empirică generală bazată pe razele ionice, contrazice unele rezultate experimentale. De exemplu, deși razele ionilor de Ca^{2+} și Cd^{2+} sunt semnificativ diferite de cele ale Mg^{2+} , aceștia pot forma totuși LDH_s stabili; pe de altă parte, în timp ce razele ionilor de Pd^{2+} și Pt^{2+} sunt apropiate de cele ale Mg^{2+} , nu a fost raportată formarea de LDH_s stabili [21-23].

Structura stratificată a LDH_s le face predispuse la stivuire sau agregare datorită forțelor electrostatice dintre straturi [1,24,25]. Acest proces poate scădea suprafața specifică și expunerea site-urilor active, ceea ce diminuează de obicei proprietățile funcționale ale LDH_s în diferite aplicații. Au fost efectuate cercetări privind dezvoltarea preparării LDH_s cu diferite morfologii neregulate pentru a rezolva această problemă, rezultând structuri LDH asemănătoare florilor, miez-cochilie și sferelor goale [26,27]. Scopul principal al acestor abordări este de a crește suprafața specifică și de a oferi un acces mai bun la site-urile active. Pe de altă

parte, din cauza legăturii interstraturilor relativ slabe dintre domeniile LDH, diverse metode de exfoliere au fost analizate pentru a prepara nanostructuri LDH cu dimensiuni joase [28]. Capacitatea largă de modulare inclusiv tipul de cationi, raporturile molare ale M^{2+}/M^{3+} și natura anionilor utilizați pentru compensarea sarcinilor conduce la o varietate de combinații compoziționale de LDH, care, la rândul său, produce nanostructuri pe bază de LDH cu proprietăți fizice și chimice flexibile [29,30]. În plus, combinațiile specifice de M^{2+} și M^{3+} pot duce, de asemenea, la apariția de noi proprietăți. De exemplu, materiale LDH constând din metale tranziționale (de exemplu, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) prezintă de obicei proprietăți catalitice atractive [25,31].

În plus, au fost sintetizate LDH₅ care conțin mai mult de două specii trivalente [32,33]. De asemenea, a fost sintetizată o altă clasă de LDH₅, care conține cationi monovalenți și matrici, precum $[LiAl_2(OH)_6]^+ A^- \cdot nH_2O$ [34].

Datorită posibilității sintetizării LDH₅ cu o gamă largă de compoziții și combinații de ioni metalici, aceștia prezintă un interes mult mai mare față de argilele naturale. În comparație cu argilele, LDH₅ au o densitate de sarcină mult mai mare. Densitatea de sarcină este determinată de raportul dintre cationul divalent și trivalent. Cu cât acest raport este mai mic cu atât densitatea de sarcină este mai mare. LDH₅ au proprietăți fizice și chimice unice care sunt strâns legate de cele ale argilelor. Structura stratificată încărcată pozitiv a LDH₅ induce proprietăți, cum ar fi mobilitatea anionică, bazicitatea suprafeței și schimbul de anioni. Apa și anionii prezenți între straturile de LDH sunt mobile. Prin urmare, reacțiile de schimb pot fi utilizate pentru a înlocui acești anioni interstrat cu diverși anioni anorganici și organici [10]. Prin calcinarea LDH₅ se obțin oxizi micști de metal ce prezintă suprafață specifică mare, bazicitate, dimensiuni mici ale cristalitelor, dar care de asemenea prezintă proprietăți catalitice ridicate. Prin tratarea oxizilor metalici obținuți în urma procesului de calcinare cu o soluție anionică are loc reconstrucția structurală a LDH₅. Această proprietate denumită "efectul de memorie" este unică, specifică acestei clase de materiale [35]. Prin urmare această clasă de materiale prezintă proprietăți adsorbitive ridicate, putând adsorbi foarte ușor atât cationi cât și anioni [15,36]. Prin posibilitatea reglării și controlării compușilor ce pot fi intercalați în spațiul interstrat, se pot obține nano-compozite și materiale hibride cu diferite proprietăți de umflare, sau proprietăți magnetice [37].

I.2. Metode de obținere

S-au dezvoltat multe metode pentru sinteza LDH₅. Tipul de metodă folosită depinde de caracteristicile și aplicațiile necesare ale materialului rezultat. Cele mai frecvent utilizate metode/tehnici sunt: co-precipitarea, sinteza hidrotermală, hidroliza ureei, metoda sol-gel, schimbul de ioni și rehidratarea/reconstrucția. Există, de asemenea, alte metode adesea folosite, cum ar fi metoda de autooxidare, metoda de sinteză a șablonului și metoda de sinteză a suprafeței. Numeroasele studii legate de sinteza materialelor pe bază de LDH₅ au abordat metode simple și ieftine de sinteză atât în laborator, cât și pe scară industrială.

I.2.1. Co-precipitarea

Metoda co-precipitării este una dintre cele mai simple și cele mai frecvent utilizate metode de obținere a LDH₅, pe de o parte datorită faptului că se pot obține LDH₅ cu o varietate mare de cationi divalenți și trivalenți și anioni diferiți, și pe de altă parte pentru că se poate aplica pentru fabricarea pe scară largă a compușilor

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

[38]. Una din cerințele acestei metode este de a realiza co-precipitarea în soluții apoase. În această metodă, structura LDH_s este formată prin amestecarea soluțiilor apoase de M(II), M(III) și anioni interstrat. Această metodă oferă libertatea de a prepara LDH_s care constau dintr-o gamă largă de anioni și cationi. Se pot utiliza anioni diferiți, de la anioni anorganici, cum ar fi Cl⁻, NO³⁻ și CO₃²⁻ la o varietate de molecule organice și chiar biomolecule mari care pot fi intercalate. Metoda de co-precipitare este utilizată îndeosebi pentru a prepara LDH_s conținând anioni organici [9]. Metoda co-precipitării poate fi subdivizată în alte trei metode, și anume co-precipitarea prin filtrare, co-precipitarea la suprasaturație joasă și co-precipitarea la suprasaturație ridicată.

Această metodă constă în adăugarea în picături, sub continuă agitare, a soluției ce conține amestecul de săruri dizolvate ale ionilor metalici (M²⁺ și M³⁺), în raportul dorit, într-o soluție ce conține anionul interstrat, prin menținerea pH-ului la o valoare constantă cu ajutorul unei soluții alcaline (**Figura 1.2.**). Adăugarea de săruri alcaline la sărurile metalice mixte menține pH-ul la un nivel selectat, ceea ce duce la co-precipitarea celor două săruri metalice [39-41]. Precipitatul este maturat la temperatura camerei timp de minim 24 ore, sau în etuvă la 70°C, separat (prin centrifugarea sau filtrare), spălat cu apă deionizată și uscat pentru a genera produsul dorit.

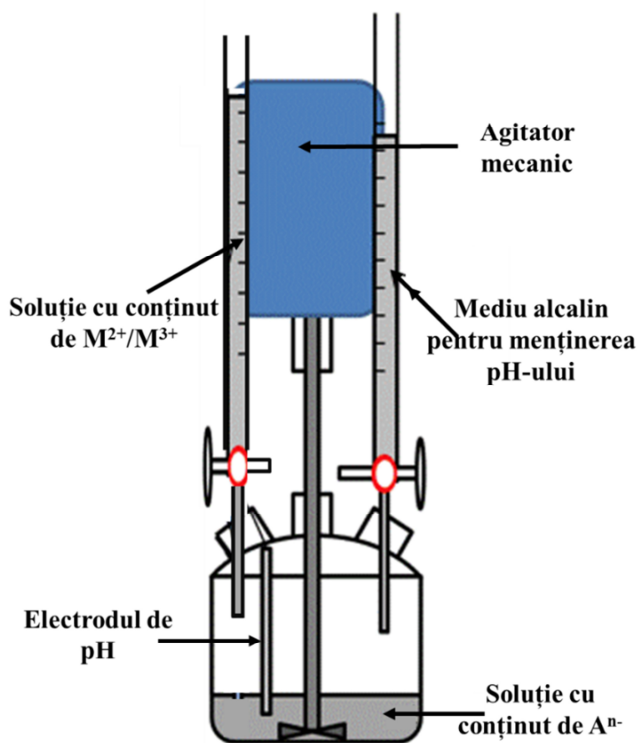


Figura 1.2. Sinteza LDH_s prin metoda co-precipitării

Metoda co-precipitării se bazează pe cele trei procese de nucleație (dezvoltare), creștere și coagulare sau pe procesul de floculare (procesul de maturare Ostwald) [42,43].

Calitatea și morfologia particulelor sintetizate sunt afectate de anumite variabile, cum ar fi: natura precursorilor, pH-ul, temperatura, concentrația materiilor prime, viteza de agitare și timpul de reacție [44].

În cele mai multe cazuri ca agent de precipitare este utilizat hidroxidul de sodiu [45]. Cu toate acestea, se folosesc și alți compuși de precipitare, inclusiv ureea [46]. Rouby și colab. au realizat o diagramă schematică cu diferite soluții alcaline, NaOH, NaHCO₃ și Na₂CO₃, utilizate pentru ajustarea pH-ului în timpul reacției în vederea intensificării coprecipitării sărurilor metalice [47].

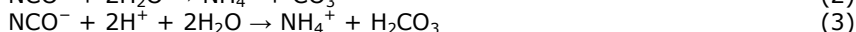
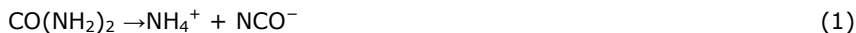
Precipitarea ionilor metalici poate avea loc sub formă de complexare, reducere și/sau oxidare a reactanților. Prin urmare, este foarte important să se înțeleagă etapele de nucleație, creștere și coagulare pentru obținerea morfologiei finale a nanostructurilor sintetizate. În prima etapă, în soluția inițială care conține sărurile ionilor metalici divalenti și trivalenți, creșterea pH-ului începe de la 2 la 3 și continuă lent până la pH 10. În timpul acestui proces, nucleația are loc lent și se obțin nuclee de dimensiuni aproape uniforme. În procesul de co-precipitare, de obicei nu se folosesc etape complementare, deoarece este un proces complet și este capabil să producă un produs sintetic de calitate. Cu toate acestea, în multe articole, au fost utilizate etape complementare, cum ar fi cele hidrotermală și de calcinare, pentru a obține un produs final de calitate superioară [27,48,49].

Datorită compatibilității ridicate a acestei metode, dacă unul dintre componenți este prezent sub formă solidă, nu este necesară utilizarea unui agent de precipitare, proba solidă acționând ca nucleu de creștere. Yang și colab. [50] au utilizat structura zeolitului ZIF-67 ca o matrice datorită morfologiei sale bine definite, a stabilității chimice și termice ridicate. Structura LDH Ni-Co a fost formată prin combinarea soluției de ioni de cobalt și nichel, iar structura de nanocapsulă s-a format după încălzire. Într-o altă abordare, Guo et al. [45,46] au utilizat compozite pe bază de LDH₅ datorită distribuției ridicate a elementelor metalice, dimensiunii mici a cristalitelor și a stabilității ridicate împotriva sinterizării, ca o matrice gazdă pentru orientarea și dispersia anionilor dintre straturi. În această abordare, nanostraturile LDH₅ încărcate pozitiv sunt utilizate pentru a fabrica filme multistrat anorganice-organice prin tehnica de depunere strat cu strat. Această metodă implică depunerea de nanostraturi LDH și polimeri prin forțe motrice. Forțele motrice includ forțe electrostatice, legături de hidrogen, legături covalente și legături de coordonare. Aceștia au obținut proprietăți semnificativ îmbunătățite comparând filmele multistrat ZnAl-LDH/PANI cu filmele PANI.

Într-un alt studiu, Guo et al. [51] au sintetizat o serie de compozite organice-anorganice pe bază de LDH/PANI/SDS, încercând pentru prima dată să introducă structura LDH ca domeniu de detectare a umidității. În această structură, SDS a fost utilizat ca anion co-intercalat pentru a introduce PANI în spațiul interlamelar. S-a constatat că senzorii LDH/PANI prezintă sensibilitate la umiditate, răspuns rapid și o bună stabilitate în comparație cu PANI în mod individual. În această structură, matricea LDH a dus la crearea unui mediu restrâns și stabil pentru moleculele de polimer. Interacțiunea crescută dintre compozite și moleculele de apă se datorează polarizabilității și transferabilității cationilor metalici asupra straturilor LDH₅.

I.2.2. Hidroliza ureei

În cazul hidrolizei ureei, ureea este utilizată ca agent de precipitare în sinteza LDH₅, la temperaturi specifice. Gradul de cristalinitate al LDH₅ depinde de temperatura de sinteză și viteza de descompunere. Ureea este o bază Brønsted slabă care este foarte solubilă în apă și, prin urmare, poate fi folosită ca agent de precipitare pentru a crește pH-ul prin descompunerea sa termică, ce începe în jurul valorii de 90 °C. În timpul hidrolizei ureei se formează cianatul de amoniu (reacția (1)), iar prin prelungirea reacției de hidroliză în mediu bazic se formează anionii CO₃²⁻ (reacția (2)) care acționează ca anioni interstrat. Astfel ureea permite controlul pH-ului și poate forma materiale LDH₅ monodispersate cu puritate și cristalinitate ridicată [52,53]. Există riscul ca în timpul descompunerii ureei să se formeze CO₂ (reacția (3)), sau carbonații să funcționeze ca și contra-anioni. Din acest motiv procesul trebuie astfel condus încât să se evite acest dezavantaj [54].



La temperaturi scăzute, particulele mari se formează datorită procesului de nucleație lent și gradelor lente de descompunere a ureei [54,55]. Viteza de hidroliză poate fi controlată cu ușurință prin setarea temperaturii reacției (constanta vitezei crește de aproximativ 200 de ori când temperatura crește de la 60° la 100°C) [56]. Dacă se dorește obținerea unor LDH₅ cu o densitate mare de sarcină este indicat a se utiliza această metodă de sinteză. Particule uniforme de LDH₅ au fost obținute prin determinarea valorilor optime ale raportului M²⁺/M³⁺, a gradului de maturare și a concentrației ureei [57]. Cel mai adesea, această metodă este combinată cu coprecipitarea sau sinteza hidrotermală [58]. Avantajul metodei constă în ușurința de spălare a precipitatului obținut ceea ce duce la îndepărtarea eficientă a metalelor alcaline și prin urmare la obținerea unor compuși puri. Datorită formării CO₃²⁻ în timpul hidrolizei ureei, este foarte greu să se obțină LDH₅ cu alți anioni intercalați interstrat. Pentru a elimina acest dezavantaj au fost introduse în procesul de sinteză etape ulterioare de tratare care au ca scop înlocuirea ionului carbonat cu alți anioni, ca de exemplu tratarea cu acizi minerali sau amestec de acizi și sare [59]. Introducerea acestor etape implică un timp mai îndelungat de sinteză, necesitatea unor operații post-tratare, obținerea unor cantități mai scăzute de LDH sintetizat, datorită riscului dezintegrării la valori acide ale pH-ului [60].

I.2.3. Metoda hidrotermală

Metoda hidrotermală a fost dezvoltată prin simularea proceselor naturale de îmbogățire a fluidului hidrotermal, prin adsorbția materialelor minerale ce are loc în scoarța terestră în medii sigilate sub presiune și temperaturi ridicate. În general, procesul hidrotermic este o reacție chimică care are loc într-un sistem sigilat la o temperatură mai mare decât temperatura camerei (100-1000 °C) și la o presiune mai mare decât presiunea atmosferică (1-100 MPa) [61].

În cazul obținerii LDH₅ prin metoda hidrotermală sinteza se realizează de obicei în autoclave, sigilate cu înveliș de Teflon, exploatând presiunea autogenă generată de încălzirea la temperaturi cuprinse între 60 și 300°C și pornind de la soluția de precursori metalici (M²⁺ și M³⁺), soluția cu conținut de Aⁿ⁻, și soluția

alcalină care vor forma LDH_s. Amestecul este menținut în condiții hidrotermale un interval de timp care poate varia de la ore până la mai multe zile, apoi precipitatul format este separat prin centrifugare și spălat (**Figura I.3**). Procesul de "îmbătrânire", de maturare a precipitatului se realizează la temperaturi mai scăzute ~60°C .

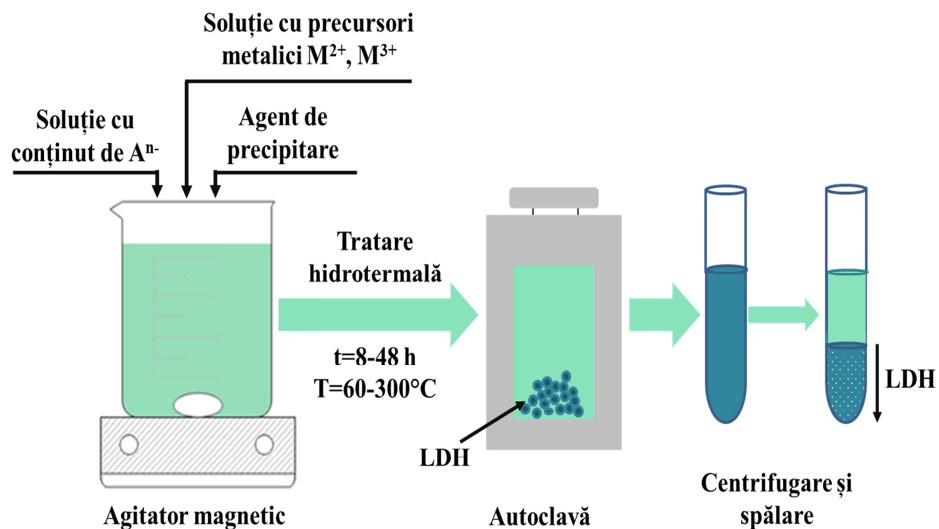


Figura I.3. Sinteza LDH_s prin metoda hidrotermală

Sinteza hidrotermală se concentrează în principal pe reactivitatea reactanților și pe relația acestora cu structura și proprietățile produsului. Prin urmare, metoda hidrotermală este una dintre metodele obișnuite în sinteza diferitelor structuri nanomateriale datorită funcționalității, ajustabilității, costului redus și vitezei ridicate. Nanoparticulele pot fi, de asemenea, preparate cu o morfologie a suprafeței controlată și cu dimensiunea particulelor dorită prin selectarea solventului adecvat și a unor variabile cum ar fi temperatura, pH-ul, timpul de degradare, concentrația reactivilor și timpul de reacție. Prin urmare, procesul hidrotermic de sinteză poate fi considerat ca un proces de dizolvare-condensare. Astfel, structura țintă crește fără o schimbare treptată în faza intermediară. Specia se dizolvă mai întâi într-un solvent și începe să crească după nucleație. Toate etapele se realizează într-un mediu lichid (após/hidrotermic sau alcoolic/solvotermal).

Diverse structuri de LDH_s au fost sintetizate pe baza metodei hidrotermale, dar cu preponderență această metodă facilitează obținerea structurilor cu morfologie tridimensională (de tip floare) [51,62,63]. Sun și colab. au sintetizat MgAl-LDH ierarhic 3D de tip floare folosind dodecil sulfat de sodiu (SDS) ca model și agent de intercalare. Structura ierarhică 3D obținută prin această metodă a prezentat o suprafață specifică ridicată și o permeabilitate mult mai mare la adsorbția NO_x la temperatura camerei [64].

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

I.2.4. Metoda sol-gel

Metoda sol-gel este cunoscută pentru obținerea nanoparticulelor cu o suprafață specifică mare, puritate și omogenitate ridicate într-un timp scurt și cu costuri reduse. Această metodă permite controlul proprietăților structurale ale produselor finale prin modificarea naturii chimice a reactanților și a timpului de maturare prin eliminarea sau adăugarea de reactanți [65,66].

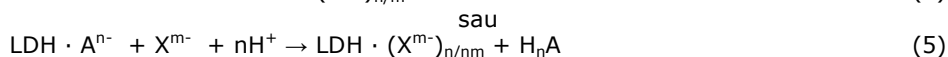
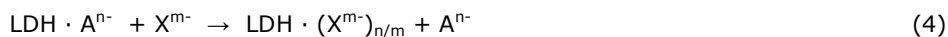
În cazul acestei metode ca precursori metalici se utilizează alcoxizi metalici, acetati sau acetil-acetonați. Proprietățile LDH₅ obținute prin această metodă depind de viteza de hidroliză și de densitatea precursorului metalic. În cazul sintezei prin co-precipitare, studiile FTIR au arătat că intensitatea adsorbției crește odată cu scăderea numărului lungimii de undă (adsorbție de purtători liberi), în timp ce probele obținute prin metoda sol-gel au o adsorbție maximă (adsorbție datorată electronilor captivi). LDH₅ obținute prin această metodă prezintă o stabilitate termică mult mai ridicată [67]. În mai multe cazuri, metoda sol-gel este preferată pentru simplitatea sa și pentru calitatea ridicată a materialelor obținute. Metoda sol-gel este utilă pentru sinteza de particule mici cu suprafață specifică și puritate ridicată, dar această cale de sinteză conduce la o cristalinitate mai scăzută, care necesită un tratament suplimentar, cum ar fi iradierea cu microunde, tratamentul hidrotermic și ultrasunarea [15].

I.2.5. Schimbul ionic

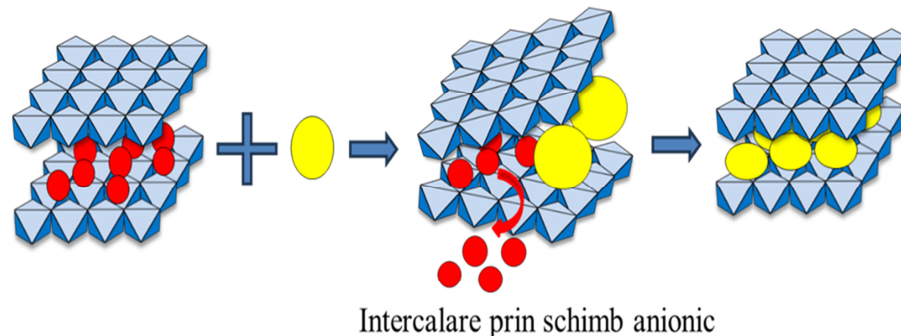
Procesul de schimb ionic este utilizat atunci când anionii preferați din stratul intermediar, nu pot fi regăsiți folosind ca metodă de sinteză hidroliza ureei, metoda hidrotermală sau metoda co-precipitării. Anionul prezent inițial în LDH (de obicei unul anorganic) este înlocuit, prin schimb ionic, cu un alt anion, anorganic sau organic pentru a obține compusul intercalat dorit (**Figura I.4.**).

Schimbul gazdă-oaspete depinde în general de forțele electrostatice între straturile LDH₅ încărcate pozitiv și anionii de schimb.

Anionii preferați pot fi intercalați în două moduri posibile, așa cum este descris în ecuațiile [68,69]:



Pentru a efectua schimbul de anioni, trebuie să se ia în considerare natura contraionului prezent inițial în LDH. Anionii mari, care determină o mare spațiere între straturi, și/sau cei slab reținuți sunt, în general, schimbați mai ușor. Scala de selectivitate pentru cei mai comuni contraioni este $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ [70]. În cele mai multe cazuri se preferă ca anionul inițial să fie clorura sau azotatul, deoarece pot fi schimbați cu succes de o varietate de anioni organici sau anorganici [15,71].



- A^n - anionul inițial
- X^m - anionul dorit, anorganic sau organic

Figura I.4. Sinteza LDH₅ prin schimb ionic

De exemplu, carbonatul nu poate fi schimbat cu ușurință, deoarece determină o înălțime mică a distanței interstrat și are o sarcină dublă, legând puternic straturile între ele. Un prim schimb este necesar pentru a transforma LDH-CO₃²⁻ în formă de clorură sau azotat. Acest lucru se face de obicei prin titrare cu HCl 0,1 M până la un pH de 5,0 și apoi se obține LDH-Cl⁻ care prin tratare cu o soluție apoasă de NaNO₃ de concentrație 0,5 M duce la formarea LDH-NO₃⁻ [56].

Dacă anionii anorganici pot fi substituiți folosind un schimb acido-bazic [72], în cazul intercalării moleculelor organice poate fi considerată că reacția de schimb ionic reprezintă de fapt o reacție controlată de difuzie [73]. Schimbul de ioni al fracțiunilor organice se realizează în mod similar cu schimbul de anioni anorganici pornind, de obicei, de la forma clorură sau azotat a LDH₅. Precursorul de clorură sau de azotat se dispersează într-o soluție care conține un exces de 2-3 echivalenți de anioni organici sub formă salină față de conținutul de A^n din straturile intermediare. Soluția se agită peste noapte sau timp de cel puțin 16 ore la 60°C sub atmosferă de azot pentru a evita contaminarea cu carbonat [74].

Pentru atingerea unor randamente ridicate ale procesului de schimb anionic în vederea obținerii LDH₅ cu anionii intercalați doriți trebuie să se țină cont de următoarele caracteristici: (a) procesul este favorizat de solventul adecvat și de creșterea temperaturii; (b) depinde de compoziția chimică a straturilor de brucit; (c) pH-ul mediului de reacție trebuie să fie ≥ 4 , la valori mai scăzute, straturile de hidroxil se vor rupe; (d) pentru a evita intercalarea carbonatului, întregul proces de schimb trebuie efectuat în atmosferă inertă.

I.2.6. Reconstrucție prin calcinare-rehidratare

O altă metodă de a obține LDH₅ cu anionul interstrat dorit se bazează pe "efectul de memorie" al acestor compuși. Primul cercetător care a explicat mecanismul de reconstrucție prin calcinare-rehidratare este Miyata în anul 1980 [75]. Această metodă constă în două etape principale: (1) obținerea unor oxizi metalici micști prin calcinarea LDH₅ în intervalul de temperatură 450-600°C; (2) reconstrucția LDH₅ prin dispersia oxizilor metalici obținuți într-o soluție ce conține anionul dorit. Prin rehidratare datorită "efectului de memorie" are loc reconstrucția

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

LDH₅, iar anionii sunt încorporați în regiunile interstrat ale LDH₅ [76]. Temperatura de calcinare trebuie foarte bine stabilită. La temperaturi mai mari de 600°C straturile de LDH pot fi distruse, și structura nu poate fi restaurată, iar dacă se lucrează la temperaturi foarte scăzute forma cristalelor va fi afectată [77]. În cazul în care regenerarea se efectuează în apă distilată fără conținut de CO₂, sarcina pozitivă a straturilor este echilibrată de ionii OH⁻, apoi se pot obține LDH₅ cu anionii doriți prin reacții de schimb ionic acido-bazice, în care grupările OH⁻ pot fi înlocuite cu alți anioni [78].

I.2.7. Metoda mecano-chimică

Obținerea LDH₅ prin reacții în stare solidă poate fi considerată o alternativă valoroasă pentru tehnicile pe bază de soluții și suspensii [79]. În cazul acestei metode, materiile prime (precursorii ionilor metalici și sarea alcalină, care conține anionul dorit pentru a fi intercalat) sunt măcinate fie cu ajutorul unui mojar cu pistil fie prin intermediul unor mori (mori cu bile și mori planetare). Datorită forțelor mecanice exercitate poate avea loc reacția de formare a LDH₅. Qu et al. [80] au utilizat metoda mecano-chimică pentru sinteza unui LDH binar Ca-Ti.

Prin intermediul tehnicii mecano-chimice, Li et al. [81] au fabricat o colecție de compozite Zn-Al/Ag LDH₅, a căror eficiență de degradare a fost estimată prin eliminarea metiloranjului. Prin pre-tratarea mecano-chimică urmată de o iradiere ultrasonică cu diverși anioni intercalați, cum ar fi ionii de iodură, carbonat, bromură, clorură și fluorură în mediu apos, au fost fabricate CaAl-LDH-uri [82]; Mafra și colab. [83] au preparat cu succes Mg-Al-NO₃ LDH asemănător hidrotalcitei într-un mojar prin măcinarea manuală a sărurilor hidratate de magneziu și azotat de aluminiu cu hidroxid de sodiu. Materialele obținute au fost analizate folosind diverse tehnici și au arătat toate caracteristicile unui LDH preparat prin metode tradiționale, dar cu o cristalinitate mai mică. Mai mult, această cale mecano-chimică nu necesită tratament de încălzire/reflux, atmosferă lipsită de CO₂ și solvent și permite obținerea de LDH₅ într-un timp scurt de reacție.

Metoda mecano-chimică se poate utiliza cu succes pentru obținerea unor LDH₅ cu anioni organici intercalați în straturile interstrat. Această abordare mecano-chimică se bazează pe măcinarea în comun a materiilor prime în prezența unei cantități mici de solvent care acționează ca un "catalizator" sau promotor al procesului, facilitând difuzia moleculară a reacției în stare solidă [84]. Avantajele acestei metode sunt o preparare mai rapidă (câteva ore în loc de zile) și o utilizare foarte limitată a solvenților.

I.2.8. Sinteza utilizând ultrasunetele și microundele

Iradierea cu microunde și ultrasunete sunt metode utilizate pe scară largă pentru prepararea ușoară și rapidă a materialelor. Aceste metode au fost utilizate în combinație cu metodele clasice de sinteză pentru a obține morfologii și proprietăți deosebite ale LDH₅ sintetizați. Utilizarea acestor metode în timpul proceselor de sinteză conduce la obținerea unor compuși cu o cristalinitate mai mică, cu o suprafață specifică semnificativ îmbunătățită și cu proprietăți catalitice net superioare față de compușii sintetizați în absența acestor iradierii [85]. Utilizarea microundelor sau ultrasunetelor scurtează timpul de maturare al precipitatelor obținute prin sintezele clasice, obținându-se particule de dimensiuni omogene.

Prin reducerea timpului de maturare se poate preveni formarea de impurități în timp ce în cazul procesului de maturare îndelungată riscul formării de produse

secundare este mare [86]. Cu ajutorul acestor metode s-a reușit inserarea în structuri de tip LDH a unor cationi neobișnuiți sau a unor specii fluorescente [87].

I.2.9. Auto-asamblare

Prin această metodă se pot obține LDH_s modificate, sau compozite pe bază de LDH. Metoda constă în asamblarea straturilor încărcate pozitiv ale LDH_s cu diverse specii încărcate negativ (polimeri, complecși metalici, materiale pe bază de carbon). Acest lucru presupune delaminarea prealabilă a LDH în nanostraturi 2 D [88]. Procesul de exfoliere/delaminare este destul de dificil de realizat datorită forțelor electrostatice puternice între straturile LDH_s încărcate pozitiv și anionii interstrat încărcăți negativ. Pentru a facilita procesul de delaminare se poate mări distanța interstrat și implicit slăbi forțele de atracție electrostatică prin introducerea unor molecule ca de exemplu formamida sau alcoolii cu catenă scurtă [88]. De exemplu, utilizând tehnica de autoasamblare in situ, Wang și colab. au sintetizat NiV LDH@ZIF-67 difuncțional [89]. Yang și colab. au reușit să sintetizeze hidroxid dublu stratificat de disulfură de molibden/Mg-Al (MoS₂-LDH) utilizând această metodă [90].

I.2.10. Sinteză asistată de matriță

Sinteza hidroxizilor dubli stratificați asistată de matriță se bazează pe utilizarea unei matrițe de sacrificiu care poate fi ușor de îndepărtat în etapa următoare. Ca modele sacrificiale au fost utilizate dodecil sulfatul de sodiu, rețelele metal organice (MOF) sau zeolit. În cadrul metodei de sinteză asistată de matriță, structura LDH_s crește mai întâi pe matrița de sacrificiu prin metodă de co-depunere sau prin metodă hidrotermală. Metodele de îndepărtare a matriței se numără printre limitările acestei abordări [50]. Zeolitul este folosit ca matriță de sacrificiu datorită morfologiei sale bine definite, a stabilității chimice și termice ridicate, cu capacitatea de a fi îndepărtat cu o soluție acidă. În cazul utilizării MOF aceștia sunt utilizați ca precursori de oxizi metalici ce sunt apoi convertiți în LDH_s [91].

I.2.11. Compararea diferitelor metode de preparare

Așa cum s-a descris mai sus se utilizează diferite metode de sinteză a pulberilor de LDH, fiecare cu avantajele (**Figura I.5.**) și dezavantajele ei. Metoda hidrotermală este o metodă simplă, cu operare ușoară, dar cu o temperatură de lucru ridicată. Metoda sol-gel este cunoscută pentru obținerea nanoparticulelor cu o suprafață specifică mare, puritate și omogenitate ridicate într-un timp scurt și cu costuri reduse, dar cu o cristalinitate scăzută. Co-precipitarea este o metodă într-o singură etapă cu o flexibilitate mai mare și un echipament simplu care necesită timp de cristalizare. Utilizând ureea ca agent de precipitare se obțin preponderent LDH_s cu CO₃²⁻ intercalat. Dacă se dorește intercalarea altor anioni între straturile LDH se utilizează metodele de schimb ionic sau reconstrucție/rehidratare. LDH_s cu anioni organici intercalați pot fi obținuți utilizând metoda mecano-chimică. Pentru scurtarea timpului de maturare, respectiv obținerea unor particule cu dimensiuni omogene și produși puri metodele de sinteză pot fi desfășurate sub iradiere cu ultrasunete sau microunde. Ținând cont de toate avantajele și dezavantajele fiecărei metode și de utilizările ulterioare ale produselor sintetizate se alege metoda ideală pentru prepararea LDH_s țintă [45,67,92].

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

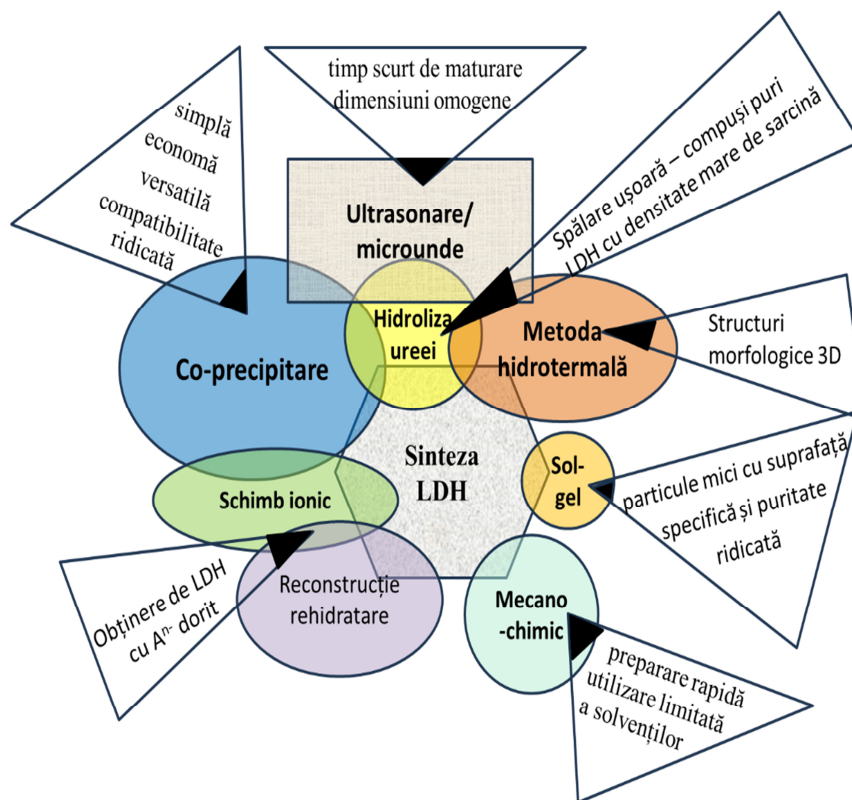


Figura I.5. Avantajele metodelor de sinteză a LDH

I.3. Metode de caracterizare

Flexibilitatea și reactivitatea LDH₅ sunt caracteristicile cheie ale acestor compuși, deoarece oferă nenumărate posibilități de aplicare, reprezintă o provocare serioasă atunci când se examinează structura lor detaliată, deoarece pot duce la defecte semnificative din perspectivă cristalografică. Din acest motiv, o varietate de tehnici de caracterizare și metodologii de ultimă oră au fost utilizate pentru a înțelege complet proprietățile structurale și asociate ale LDH₅ ca alternative sau completări la difracția cu raze X. Pe lângă difracția cu raze X (XRD) utilizate frecvent sunt: spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, microscopia electronică de scanare (SEM) cuplată cu spectroscopie cu raze X cu dispersie energetică (EDX), spectroscopie Raman, studiul de adsorbție-desorbție a N₂ (suprafața și analiza porozității) și metode de investigare termică, cum ar fi analiza termică diferențială (DTA), analiza termogravimetrică (TGA) și calorimetria de scanare diferențială (DSC). Alte metode fizico-chimice includ analiza elementară, analiza CHN, și spectroscopie de corelație fonică.

I.3.1. Difrakția de raze X pe pulberi

Difrakția de raze X (XRD) pe pulberi este metoda cea mai frecvent utilizată pentru caracterizarea LDH_s. Deoarece LDH_s sintetice au dimensiuni mici ale cristalitelor și defecte mari, o tehnică XRD pe un singur cristal nu este adecvată pentru studiul lor. Identitatea poli-tipului prezent într-o anumită probă de LDH, respectiv dispunerea anionilor și a apei în spațiile intercalate pot fi determinate prin difrakția de raze X.

Reflexiile din modelul XRD al unui LDH ne indică următoarele informații:

- (1) O serie de reflexii bazale ascuțite (00l) la unghiuri mici 2θ permit determinarea directă a distanței bazale normale la planul (00l) (c_0), care este egală cu grosimea unui strat de tip brucit plus un strat intermediar. Și o serie de reflexe non-bazale relativ slabe la valori mai mari de 2θ . Pentru un poli-tip cu n straturi, adevărata valoare c este un multiplu de c_0 și depinde de secvența de stivuire a straturilor [9]. Reflexiile de ordin superior (00l) au în general spațiile corespunzătoare la $c_0/2$, $c_0/3$, ... Cu toate acestea, relația se va întrerupe dacă există o suprapunere imperfectă de-a lungul axei c. Acest lucru poate apărea în cazul în care există o interstratificare (straturile intermediare au anioni și/sau compoziție de apă variabilă) sau diferite grade de dezordine în straturile intermediare [93]. În plus, în cazul în care LDH este alcătuit din straturi foarte subțiri, micile domenii de împrăștiere coerente în direcția c conduc ca reflexia bazală să fie deplasată la valori mai mici ale unghiului 2θ , ceea ce conferă o distanță aparentă care este mai mare decât valoarea reală a c_0 calculată din reflexiile bazale de ordin superior [94]. În cazul în care reflexiile bazale și non-bazale se suprapun, uneori se vor putea obține informații utile prin compararea intensităților modelelor XRD ale probelor ordonate preferențial cu cele ale probelor orientate aleatoriu. Dacă cele două modele XRD sunt sustrate una de cealaltă (după normalizarea preliminară a intensității unei reflexii dintr-un plan înclinat la aproximativ 45° față de reflexia bazală plană), reflexiile bazale și non-bazale suprapuse pot fi rezolvate [95]. Distanța între straturi este diferența dintre distanța bazală c_0 și grosimea stratului asemănătoare brucitului de aproximativ 4,8Å.
- (2) Parametrul a al celei unitare, care este calculat prin formula $a = 2d_{110}$, unde d_{110} este poziția reflexiei (110) la un unghi mare (în apropierea a 60° a unghiului 2θ pentru radiația Cu K α)
- (3) Informații despre localizarea și legătura dintre anionii intercalați. Atunci când anionii intercalați nu conțin atomi cu putere mare de dispersie, intensitățile reflexiilor bazale (00l) sunt reglate în principal de intensitatea razelor X dispersate de cationii metalici din straturile gazdă, iar intensitățile scad în general pe măsură ce "l" crește, deși pot fi observate unele intensități anormale chiar și în cazul unor anioni organici care conțin doar atomi ușori [12,96].

I.3.2. Metode spectroscopice de caracterizare

O altă abordare utilă pentru caracterizarea LDH_s este spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), care utilizează vibrațiile anionilor interstrat și a grupărilor hidroxil din structura octaedrică. Aceste tehnici pot fi utilizate pentru a determina tipurile de legături ale anionilor, orientările și prezența sau absența anionului de echilibrare a sarcinii în stratul intermediar. De exemplu, absorbția la 3500–3600 cm⁻¹ în spectrele IR ale tuturor LDH_s este atribuită vibrațiilor de întindere a legăturii H ale grupării OH⁻ în stratul asemănător brucitului [3]. Vibrația

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

de încovoiere a apei intermediare (δ H₂O) are loc la 1600-1650 cm⁻¹, dând un pic caracteristic, rar suprapus de alții. Pentru anioni anorganici comuni, picurile de la 1350–1380 (ν_3), 850–880 (ν_2) și 670–690 (ν_4) cm⁻¹ sunt specifice pentru CO₃²⁻, iar pentru NO₃⁻ vibrațiile specifice sunt, ν_3 la \sim 1380, ν_2 la \sim 830 și ν_3 la \sim 720 –750 cm⁻¹. SO₄²⁻ și ClO₄⁻ au moduri IR active ν_3 (la \sim 1100 cm⁻¹) și, respectiv, ν_3 (la \sim 740 cm⁻¹). Când carbonatul este schimbat și îndepărtat din spațiul interstrat, banda sa caracteristică apropiată de 1450 cm⁻¹ nu mai este prezentă în spectru, în schimb sunt înregistrate cele datorate noului anion [97].

Interacțiunile care influențează împachetarea fragmentelor organice în LDH pot fi puse în evidență prin spectroscopie Raman. Spectroscopia Raman poate fi văzută ca complementară spectroscopiei în infraroșu și ambele sunt adesea folosite în întregime pentru a caracteriza LDH_s. Diferența majoră dintre aceste două tehnici este că spectroscopia Raman depinde de modificările polarizabilității moleculelor, pe când spectroscopia în infraroșu depinde de modificările momentelor dipolice ale moleculelor [98]. Spectroscopia Raman a fost folosită pentru a investiga libertatea conformațională a moleculelor organice, stările lor de protonare și distribuția sarcinii la salificare și intercalare, precum interacțiunile intermoleculare și a legăturilor H, de asemenea, cu apă, prezente în interiorul straturilor [99].

Spectroscopia Raman a fost utilizată pentru a studia protonii cu mobilități foarte diferite în LDH, pentru a monitoriza procesul de descompunere a LDH_s, pentru a examina comportamentul dinamic și structural al anionilor stratificați și adsorbiți extern și pentru a identifica coordonarea cationilor metalici în LDH_s [100].

Spectroscopia EXAFS oferă mijloace puternice pentru evaluarea ordonării locale a cationilor în straturile asemănătoare brucitului [101] și ordonarea locală a anionilor din regiunea intermediară a LDH_s [9]. Spectroscopia XANES a fost propusă de Moggridge [102] ca tehnică analitică potențială pentru determinarea orientării anionilor organici în regiunile intermediare ale LDH_s.

O altă tehnică specifică cunoscută sub denumirea de spectroscopie Mossbauer a fost aplicată pe o gamă de LDH_s cu conținut Fe, care examinează în mod specific diferența mediului local Fe³⁺ între două tipuri de LDH și studiază reacția de reducere a LDH_s derivate, MgFe- și MgFeAl- oxidici [100]. O serie de studii au raportat utilizarea spectroscopiei UV/VIS în caracterizarea LDH_s, de exemplu, Roussel [103] a folosit spectroscopia UV/VIS pentru a examina formarea ZnCr-Cl-LDHs, în timp ce Velu [104] a utilizat spectroscopia UV/VIS pentru a investiga modificările spectrale cu încărcare de Mn în MgAl-LDH. Împrăștierea neutronilor a fost folosită de Kagunya [105] pentru a investiga modurile vibraționale ale LDH_s și proprietățile apei adsorbite pe LDH_s.

I.3.3. Metode termice de caracterizare

Proprietățile termice ale LDH_s sunt frecvent studiate folosind analiza termogravimetrică (TGA), analiză termică diferențială (DTA) și calorimetrie cu scanare diferențială (DSC). Natura cationilor din strat, respectiv natura anionilor din interstrat precum și condițiile experimentale din timpul încălzirii (condiții oxidante, inerte sau reducătoare) sunt principalii factori care determină modul de descompunere termică al LDH.

Dacă procesul de descompunere termică nu este însoțit de procese de oxidare sau reducere, se pot distinge 4 faze cu pierdere de masă. În prima etapă de descompunere are loc îndepărtarea apei adsorbite fizic pe suprafața externă a cristalitelor la temperaturi < 100°C, urmată de îndepărtarea apei intermediare, respectiv îndepărtarea grupărilor hidroxil din straturi sub formă de vapori de apă.

Aceste ultime două etape de obicei se suprapun, și reprezintă o pierdere de aproximativ 15% din greutatea inițială în cazul LDH₅ cu CO₃⁻ interstrat. În ultima etapă are loc îndepărtarea anionului interstrat. În cazul în care anionul interstrat este carbonatul pierderea totală de masă este de aproximativ 40% [97]. Analiza termogravimetrică diferențială permite o identificare precisă a diferitelor etape.

I.4. Utilizări ale LDH₅

Versatilitatea compozițională în straturi și în anionii între straturi duce la o diversitate funcțională care permite utilizarea LDH₅ pentru o varietate de aplicații științifice ca de exemplu: materiale utilizate în protecția mediului (adsorbanti, schimbători de ioni), materiale antiacide, stabilizatori pentru polimeri, produse farmaceutice și agricole, materiale electro-fotoactive, catalizatori / precursori catalizatori etc. Dintre acestea, aplicațiile în ceea ce privește remedierea mediului cu ajutorul LDH₅ (materiale adsorbante și catalizatori / fotocatalizatori în tratarea și epurarea apelor sunt cele mai intensive și cele mai dezvoltate.

I.4.1. Utilizarea LDH₅ ca materiale adsorbante în tratarea apelor

Hidroxizii dubli stratificați îndeplinesc toate cerințele necesare unui material adsorbant și anume: suprafață specifică mare, porozitate ridicată, număr considerabil de site-uri active, astfel satisfac toate proprietățile necesare îndepărtării compușilor poluanți din fluxuri lichide sau gazoase prin procese de adsorbție [106]. LDH₅ sunt utilizate cu succes în adsorbția atât a compușilor poluanți organici cât și anorganici, aceștia aderând la suprafața hidroxizilor prin formarea unor pelicule moleculare sau atomice. Diferite compoziții metalice de LDH₅ au fost studiate și au prezentat performanțe adsorbitive remarcabile în procesul de îndepărtare a gazelor toxice, oxizilor de azot și a prafului rezultat în urmare aprinderii diferitelor motoare de la autovehicule [107]. Ionii metalici poluanți nebiodegradabili (ca de exemplu: cadmiu, cupru, crom, mercur, nichel, zinc, taliu și uraniu radioactiv (VI), se regăsesc în numeroase soluții apoase reziduale provenite din diferite industrii cum ar fi: rafinarea petrolului, exploatarea cărbunelui, industria metalurgică, industria galvanică, industria agricolă. Aceștia prezintă toxicitate chiar și la concentrații reduse, dar au fost îndepărtați cu succes prin adsorbție pe LDH₅ [108,109]. LDH₅ sunt adsorbanti eficienți și pentru o serie de anioni anorganici sau oxoanioni, ca de exemplu: arsenit, arseniat, selenit, seleniat, cromat, fosfat sau azotat precum și pentru anioni monoatomoici cum ar fi: florura, bromura, clorura sau iodura [110,111]. Prin calcinarea LDH₅ cu anionul CO₃²⁻ intercalat între straturi și înlocuirea acestuia cu NO₃⁻ s-a constatat că este îmbunătățită capacitatea de adsorbție a oxoanionilor datorită creșterii suprafeței specifice asociată cu o scădere a dimensiunii medii a particulelor LDH₅ intercalați cu nitrați [112]. S-a constatat că LDH₅ care conțin Fe prezintă o capacitate de adsorbție a arseniatului mult mai mare decât celelalte compoziții metalice datorită afinității mai mare a arseniatului pentru fier, pe baza formării complexului de sferă interioară [113]. Prin mecanisme similare a fost explicată și adsorbția cromatului, proces favorizat de scăderea pH-ului [114]. Tot la pH-uri scăzute este favorizat și procesul de adsorbție al ionilor de fosfat, care se datorează unui mecanism de precipitare la suprafață [115].

Pentru cationii metalici mecanismul de adsorbție pe hidroxizi dubli stratificați poate consta din: adsorbție fizică, complexare cu grupările funcționale de la suprafață, precipitare pe suprafață, schimb ionic sau substituție izomorfă, în timp ce

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

în cazul oxo-anionilor adsorbția acestora pe LDH_s se datorează în principal unor procese de schimb ionic (**Figura I.6.**) [116,117].

În cazul adsorbției fizice, ionii metalici sunt reținuți pe suprafața hidroxizilor dubli stratificați, datorită forțelor intermoleculare (forțe Van der Waals) fără a suferi o modificare a formei chimice. Adsorbția fizică fiind dependentă de forțele dintre molecule nu prezintă selectivitate, necesită energie de activare scăzută, se realizează ușor, facilitând în același timp și procesul de desorbție. Adsorbția fizică are loc preponderent la temperaturi scăzute și poate fi loc într-un singur strat molecular sau într-un strat multimolecular [117].

Adsorbția datorată proceselor de schimb ionic dezvoltă randamente de reținere foarte ridicate datorită naturii hidroxizilor dubli stratificați ce prezintă atât sarcini pozitive pe suprafața exterioară cât și sarcini negativi în spațiul interstrat. Prin urmare pot avea loc atât schimb de anioni cât și schimb de cationi. Cationii metalici sunt îndepărtați în principal prin chelare și substituție izomorfă, în timp ce anionii metalici sunt îndepărtați prin schimbul de ioni între straturi. În cazul substituției izomorfe cationul metalic ce înlocuiește cationul metalic din unitatea octaedrică a hidroxidului dublu stratificat trebuie să prezinte rază ionică similară cu acesta, pentru a facilita schimbul ionic. De cele mai multe ori schimbul de cationi conduce la o schimbare a raportului Me^{2+}/Me^{3+} al LDH. De asemenea și în cazul schimbului între anioni este de preferat ca razele ionice să fie similare. În general, este mai ușor să se introducă anioni cu o densitate de încărcare mai mare între straturile de LDH. Anionii cu o densitate de sarcină mai mare, afectează capacitatea de schimb a anionilor cu o densitate de sarcină mai mică [118].

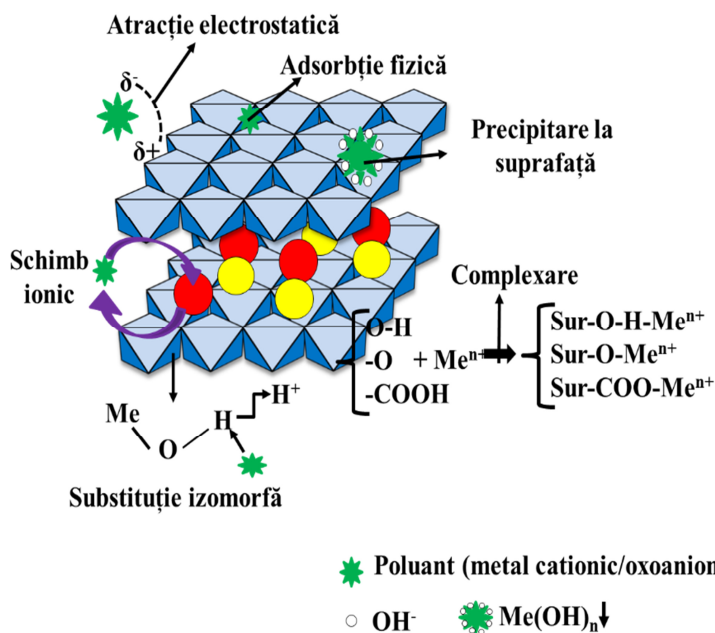


Figura I.6. Posibilele mecanisme de adsorbție ale ionilor metalici pe LDH_s

Ionii metalici încărcăți negativi pot fi reținuți prin atracție electrostatică datorită existenței unui număr mare de grupări hidroxilice protonate pe suprafața exterioară a LDH_s. Tot datorită existenței numărului mare de grupări hidroxilice reținerea ionilor metalici se poate datora și co-precipitării la suprafață. Versatilitatea LDH_s conduce la posibilitatea obținerii unui număr impresionant de structuri tunabile prin inserarea diverselor grupări funcționale în straturile interstrat. Aceste grupări funcționale pot reacționa cu ionii metalici formând complecși metalici. Cu cât electronegativitatea ionului metalic este mai puternică, cu atât este mai ușor să se formeze legături de coordinare și cu atât complexul este mai stabil, obținându-se prin urmare și grade de separare ridicate [117,119].

LDH_s au fost utilizați cu succes și în procesele de adsorbție a compușilor organici din ape, cum ar fi: coloranți [120], compuși fenolici [121], erbicide, pesticide [122], compuși farmaceutici [123] etc.

Principalele mecanisme de adsorbție a poluanților organici pe LDH sunt: atracția electrostatică, schimb ionic, legături de hidrogen și interacțiuni π - π (**Figura I.7.**) [116].

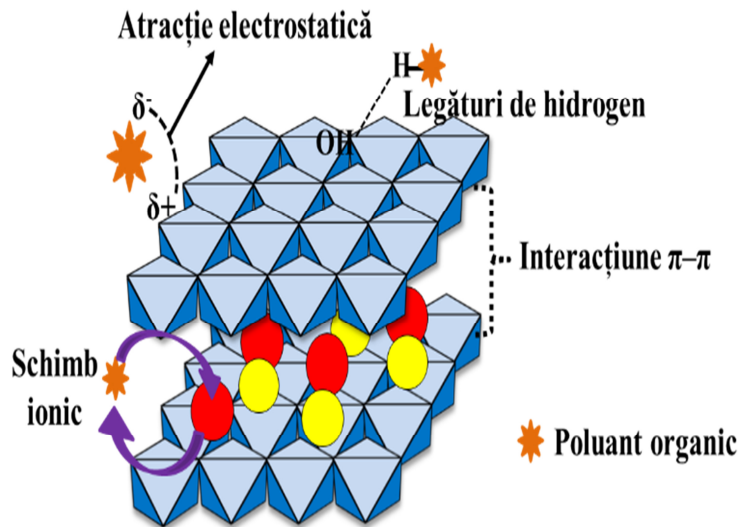


Figura I.7. Posibilele mecanisme de adsorbție a poluanților organici pe LDH_s

Atracția electrostatică se poate realiza între grupările funcționale negative din structura compușilor organici și suprafața protonată a LDH_s. Sarcina grupărilor funcționale sau a suprafeței LDH este influențată de pH-ul masei de reacție. Astfel dacă principalul mecanism de adsorbție al unui poluant organic pe LDH este atracția electrostatică procesul trebuie să decurgă la o valoare a pH-ului $> \text{pH}_{\text{PZC}}$ (punctul de sarcină electrică nulă). Dacă randamentul de adsorbție este mai mare la o valoare a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ înseamnă că schimbul ionic este mecanismul ce descrie procesul de adsorbție iar schimbul de anioni al poluantului trebuie să concureze cu radicalii hidroxilii liberi [124]. S-a dovedit că procesul de sorbție trebuie să se desfășoare în intervalul de pH 4-10. La valori mai mici de 4 are loc dizolvarea LDH_s și scăderea capacității de sorbție [125].

Un alt parametru care influențează procesul de adsorbție al poluanților pe LDH_s este temperatura, datorită efectului de intensificare a mobilității și solubilității

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

poluantului. Cele mai multe studii de sorbție cu LDH arată a fi un proces endotermic spontan, cu valori pozitive ale entropiei ΔS° și entalpiei ΔH° [126].

Pentru a reduce costurile de tratare este esențial a se stabili raportul optim între adsorbant și adsorbit. De asemenea un rol important asupra capacității de adsorbție dezvoltată de LDH₅ îl are și concentrația poluantului. În unele cazuri procesul de adsorbție poate fi condus la concentrații ale poluantului de ordinul 100 mg/L, iar în alte cazuri, de exemplu în cazul reținerii compușilor farmaceutici, s-au raportat concentrații de ordinul ppb [127]. S-a demonstrat că mecanismul de adsorbție poate să difere în funcție de concentrația inițială a poluantului [128]. Pentru a putea trece de la scară de laborator la scară industrială este necesar să se studieze cinetica procesului de sorbție și să se determine etapa determinantă de viteză [129].

I.4.2. Utilizarea LDH₅ ca materiale fotocatalitice în tratarea apelor

Utilizarea LDH₅ ca materiale fotocatalitice în tratarea apelor cu conținut de compuși organici a fost intens studiată datorită simplității de operare, posibilității degradării compușilor organici poluanți în forme netoxice, fără a necesita tratamente secundare. LDH₅ sunt preferate pentru utilizarea ca materiale fotocatalitice datorită proprietăților lor unice, a similarității lor cu materialele semiconductoare, a netoxicității lor, sintezei facile și a costurilor reduse. Prin expunerea hidroxizilor dubli stratificați la lumină vizibilă sau radiație UV se generează stări excitate (promovarea electronilor "d" de la banda de valență la banda de conducție) și radicali liberi ($\bullet\text{OH}$) care duc la descompunerea compușilor organici poluanți în produși de degradare netoxici (**Figura I.8.**) [130,116].

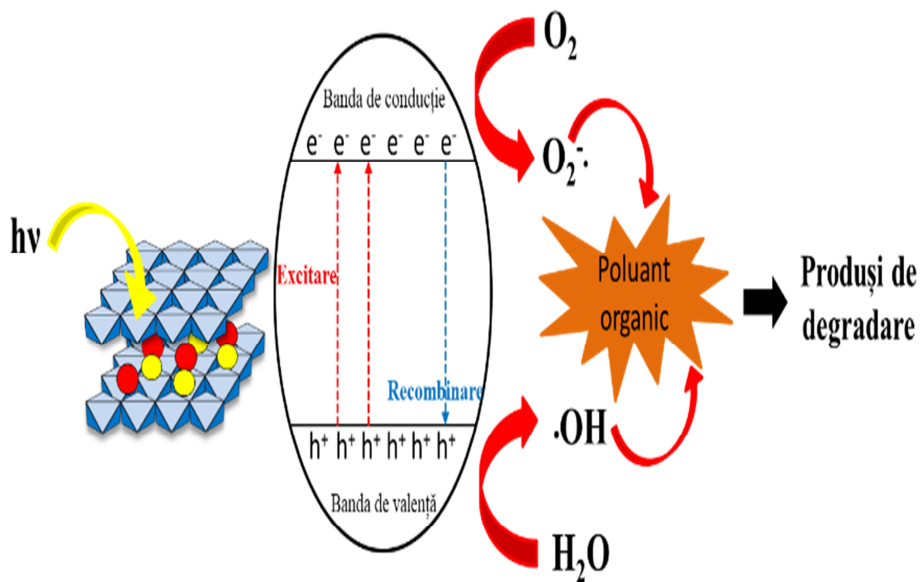


Figura I.8. Mecanismul de degradare fotocatalitică a poluanților organici utilizând ca fotocatalizatori LDH₅

În procesele fotolitice pot apărea anumite probleme, cum ar fi: recombinarea rapidă a golumilor și a electronilor, intervale mari de bandă și transfer de masă deficitar, care trebuie evitate sau combătute pentru a obține grade de degradare ridicate. Datorită structurii stratificate a LDH₅ aceste dezavantaje sunt minimizate. Utilizarea LDH₅ ca fotocatalizatori are rolul de a induce transferul de electroni, prevenind recombinarea electronilor și a golumilor și evitând aglomerarea nanoparticulelor conducând în acest fel la îmbunătățirea performanțelor dezvoltate de reacțiile fotolitice [131]. Hidroxizii dubli stratificați cu conținut de metale tranziționale prezintă un interval al benzii interzise între 2-3,4 eV ce este specific pentru materialele semiconductoare. Astfel, acești LDH₅ pot fi fotocatalizatori eficienți în prezența unei surse de iradiere solare sau UV [132].

Există nenumărate tipuri sau compozite pe bază de LDH utilizate pentru degradarea unor multitudini de compuși organici [133-135]. De exemplu, s-a studiat degradarea compușilor fenolici cu ajutorul luminii solare utilizând hidroxid dublu stratificat de zinc și aluminiu (ZnAl-LDH) impregnat cu semiconductor polimeric B(g-C₃N₄). Prin analizele morfo-structurale efectuate s-a demonstrat că prin impregnare se dezvoltă o morfologie hexagonală neregulată cu benzi de asociere foarte apropiate, și o suprafață specifică îmbunătățită ceea ce a dus la obținerea unui grad crescut de degradare a fenolului (90,25%) [136]. Utilizând metoda co-precipitării s-au sintetizat compozite hibride de hidroxizi dublu stratificați de diatomit/ZnFe (DZF). O compoziție de 5% procent masice de diatomit din structura LDH₅ conduce la obținerea unui randament de degradare de 94,46% a albastrului de metilen (MB) și de 97,02 % a verdelui de malahit (MG) după 180 min și, respectiv, 150 min de iradiere cu lumină vizibilă [137]. Tot pentru degradarea coloranților a fost dezvoltată o heterostructură prin creșterea hidroxizilor dubli stratificați de tip NiFe pe nanocuburi de Cu₂O. Performanța fotocatalitică a NiFe-LDH/ Cu₂O cu heterostructură fotocatalitică, a fost evaluată prin degradarea albastrului de metilen (MB) și reducerea CO₂ sub iluminare cu lumină vizibilă. Eficiența de eliminare a MB a fost îmbunătățită de la 20% pentru Cu₂O și 45% pentru NiFe-LDH la 93% pentru NiFe-LDH/ Cu₂O după 30 de minute de adsorbție și 240 de minute de iradiere cu lumină vizibilă [138].

Pentru degradarea antibioticelor au fost studiată o membrană de hidroxid dublu stratificat NiAlFe/polidopamină/fluorură de poliviniliden (NiAlFe LDH/PDA/PVDF) ce posedă o suprafață structurală aspră la scară nanometrică/microscopică și prezintă o umectabilitate superioară de superhidrofilicitate în aer și superiofobicitate subacvatică. Membrana studiată a prezentat eficiență fotocatalitică și stabilitate ridicate pentru mai multe cicluri de tratare a apelor cu conținut de antibiotice (tetraciclină) [139].

Combinând hidroliza cu fotoreducerea s-a sintetizat nanocompozitul pe bază de hidroxid dublu stratificat TiO₂/MgAl modificat cu Ag/AgCl. Proprietatea fotocatalitică a Ag/AgCl@TiO₂-LDH a fost testată pentru degradarea toluenului gazos în condiții de iradiere cu lumină solară simulate, dezvoltând o activitate de fotodegradare îmbunătățită, 92% din toluenul gazos fiind degradat. Catalizatorul a putut fi reutilizat pentru cinci cicluri fără o reducere evidentă a activității fotocatalitice [14].

Capitolul II. LICHIDE IONICE

II.1. Generalități

În secolul XIX, au fost prezentate primele studii cu privire la sinteza unor săruri cu proprietăți caracteristice, cunoscute astăzi sub denumirea de "lichide ionice" (IL) [141, 142].

Paul Walden a publicat în anul 1914 primul studiu despre sinteza azotatului de etil amoniu $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, o sare care se găsește în stare lichidă la temperatura camerei [142]. Inițial, lichidele ionice au fost definite ca "săruri organice cu punct de topire scăzut" sau "săruri topite". Compusul sintetizat de Walden a fost primul exemplu de lichid ionic protic (PIL). Nivelul de cunoștințe limitat cu privire la posibilele aplicații ale acestei noi clase de compuși a fost motivul pentru care studiul acestora a captat interesul cercetătorilor abia după câțiva zeci de ani. La începutul anilor 1980, grupul de cercetători conduși de John Wilkes au sintetizat lichide ionice pe bază de clorură de aluminiu și clorură de imidazolium ($[\text{CnClIm}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$, unde $n = 1-4$), compuși care prezentau o sensibilitate extremă la umiditate. Pentru a îmbunătăți calitățile acestor compuși clorura de aluminiu a fost înlocuită cu alți anioni cum sunt tetrafluoroborat sau hexafluorofosfat [143].

Un deschizător de drumuri în ceea ce privește chimia și tehnologia lichidelor ionice a fost profesorul Kenneth R. Seddon, care a publicat în anul 1996 prima lucrare în care apare termenul de "lichide ionice" și care ulterior a susținut la Zürich conferința intitulată "Molten salt-chemistry and technology", în care a prezentat proprietățile acestor compuși și posibilele aplicații, inclusiv rolul lor ca înlocuitor de solvenți [144,145]. De-a lungul anilor, interesul acordat lichidelor ionice a crescut substanțial, iar rezultatele promițătoare obținute i-au încurajat pe cercetători să continue studiile pe o scară mai largă. În secolul XXI, implementarea proiectelor de cercetare referitoare la sinteza lichidelor ionice cu proprietăți și structură de predefinite, verificarea experimentală a funcțiilor acestora și testarea în diferite aplicații, inclusiv a celor cu caracter tehnologic a devenit un trend global. [146,147]. **Figura II.1.** prezintă evoluția lichidelor ionice, de la sinteza unor săruri sensibile pe bază de cloroaluminat la obținerea unor săruri stabile prin schimbarea anionului cu tetrafluoroborat, iar mai apoi la designul și obținerea unor lichide ionice cu proprietăți specifice [148].

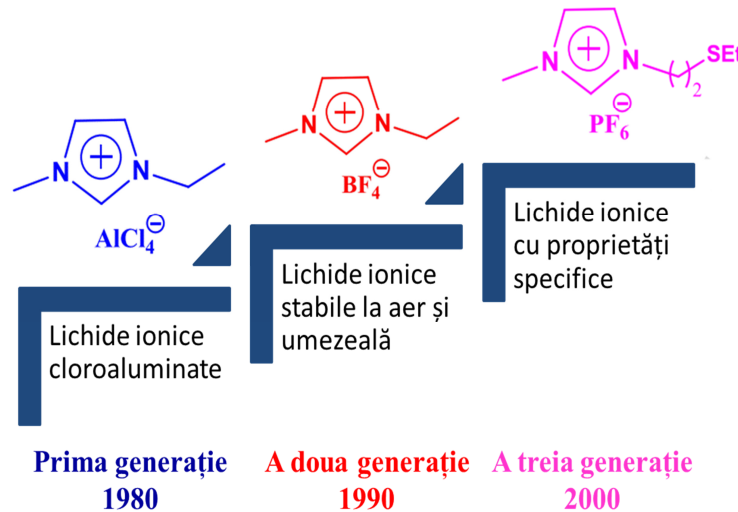


Figura II.1. Evoluția lichidelor ionice

În prezent, lichidele ionice sunt definite ca fiind compuși chimici constituiți dintr-un cation și un anion, caracterizați de o temperatură de topire sub $100\text{ }^\circ\text{C}$ și care prezintă structuri cristaline ionic-covalente [149]. Structura moleculară a lichidelor ionice constă din diferiți cationi și anioni. Principalii cationi și anioni ce se pot regăsi în structura lichidelor ionice sunt prezentate în **Figura II.2.** [150].

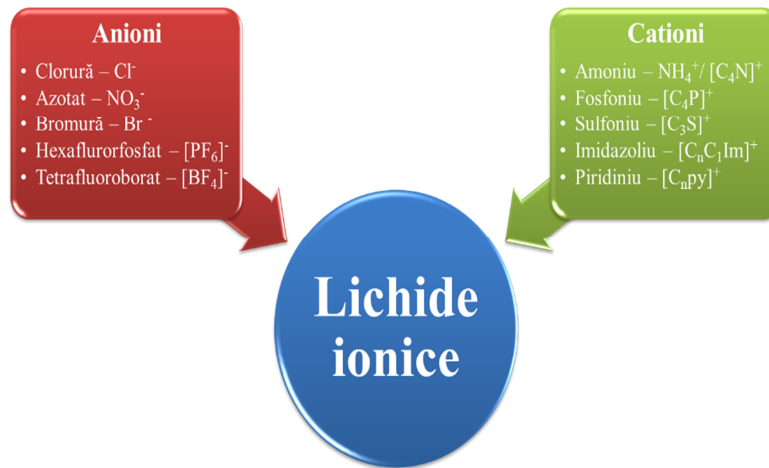


Figura II.2. Principalii anioni și cationi din structura lichidelor ionice

Anionii sunt substanțial mai mici ca volum decât cationii și au o structură anorganică, în timp ce cationul este reprezentat de obicei de un complex organic mare (cu o sarcină pozitivă). Lichidele ionice sunt lichide la temperaturi mai mici de

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

100°C din cauza legăturii slabe dintre cei doi constituenți, dată fiind diferența de dimensiune dintre ei [151].

Fiecare dintre acești ioni pot încorpora covalent o grupare funcțională (proiectată pentru a le dota cu proprietăți particulare, fie fizice, fie chimice sau în termeni de reactivitate) ca parte a structurii ionice, unică în moleculă [152].

Natura modulară a IL înseamnă că modificările structurale pot fi aduse fie anionului, miezului cationic, fie substituenților anionului sau cationului. Prin urmare, este posibilă o mare diversitate în structura IL și prin modificarea componentei cationice sau anionice a unui IL, proprietățile fizice și chimice ale IL pot fi ușor reglate. Sinteza proiectată în mod corespunzător folosind diferite tipuri de ioni selectați în mod unic, are ca rezultat obținerea unui lichid ionic cu proprietăți optime pentru nevoi strict definite.

II.2. Proprietățile lichidelor ionice

Proprietățile chimice și fizice ale lichidelor ionice pot fi reglate cu precizie pentru o serie de aplicații prin variația anionilor sau a lanțurilor alchilice ale cationilor.

II.2.1. Densitatea lichidelor ionice

Densitatea lichidelor ionice, la temperatura ambientală este în general mai mare decât densitatea apei, cu excepția celor de tip $N(CN)^2$ [153]. Densitatea lichidelor ionice poate fi determinată cu ajutorul densimetrului, dar s-au propus și alte mecanisme de estimare a densității în funcție de grupările funcționale din structură și volumele lor moleculare [154]. Estimarea densității prin această metodă a fost raportată că prezintă o bună acuratețe, cu o abatere procentuală medie de la valorile observate experimental în literatura de specialitate cuprinsă între 0,41% și 1,57% pentru diferite tipuri de lichide ionice. Modelul bazat pe calculele teoriei funcționale a densității este, de asemenea, în curs de dezvoltare pentru a oferi o perspectivă asupra relației dintre structura electronică și energiile de asociere a perechilor de ioni și proprietățile fizice ale lichidelor ionice. O astfel de simulare a arătat o potrivire excelentă între parametrii calculați și valorile experimentale observate ale proprietăților fizice pentru lichidele ionice carboxilate [155].

S-a constatat că greutatea lichidelor ionice ce prezintă în structură anionul fluorură prezintă o creștere a densității o dată cu creșterea greutății moleculare a anionului [156], în timp ce în cazul IL pe bază de $-CN^-$ se întâmplă exact opusul [157]. De asemenea densitatea IL pe bază de $-CN^-$ a scăzut odată cu creșterea lanțului alifatic în cation și cu creșterea grupului $-CN^-$ în anionul IL [158].

II.2.2. Vâscozitatea lichidelor ionice

Una dintre cele mai semnificative proprietăți fizice este vâscozitatea. Vâscozitatea lichidelor ionice variază larg de la 10 la 500 mPa/s. Lichidele ionice sunt de obicei vâscoase în comparație cu solvenții moleculari, ceea ce le limitează aplicabilitatea în procesele industriale datorită costurilor ridicate de manipulare și pompare [159]. Lichidele ionice au o conductivitate electrică scăzută și un transfer de masă limitat ca urmare a vâscozității lor ridicate, ceea ce limitează și mai mult utilizarea lor în operațiuni la temperaturi scăzute. Studiile experimentale au arătat că vâscozitatea lichidelor ionice poate fi considerabil redusă prin creșterea temperaturii [160].

Cel mai comun mod de a descrie vâscozitatea este în termeni de vâscozitate dinamică, care poate fi testată experimental cu un reometru. Există numeroase surse care raportează valorile viscozității IL pentru condiții ambientale [161], însă datele la presiune ridicată sunt limitate și pot fi estimate numai prin modele și metode predictive [162].

II.2.3. Miscibilitatea lichidelor ionice

Dezvoltarea lichidelor ionice hidrofile sau hidrofobe depinde de alegerea corectă a cationilor și anionilor. Într-un lichid ionic, creșterea hidrofobicității este cauzată de creșterea lanțurilor alchilice din cationi.

Lichidele ionice sunt considerate solvenți eficienți pentru o gamă largă de compuși anorganici, organici și polimerici [163]. Prin modificarea structurilor cationice și anionice, este posibil să se controleze cu precizie cât de solubile sunt lichidele ionice în solvenți organici și solvenți pe bază de apă. Două lucruri pot fi utilizate pentru a explica modul în care structura cationică afectează miscibilitatea: (a) asemănarea polarității dintre lichidul ionic și celălalt lichid; și (b) spațiul liber dintre moleculele aduse de lanțurile laterale lungi. De exemplu, sărurile de tetrafluorborat de 1-alkil-3-metilimidazoliu ([RMIM][BF₄]) sunt miscibile cu apa la 25 °C atunci când lungimea grupării alchil este mai mică de 6 atomi de carbon, în timp ce formează o a doua fază cu apa la o lungime de sau peste 6 atomi de carbon [164]. Deoarece o catenă alchilică mai lungă înseamnă mai puțină polaritate și mai multă hidrofobitate, solubilitatea ([RMIM][BF₄]) este astfel redusă în apă ca solvent polar. Acest comportament este de fapt benefic pentru procesul de extracție datorită solubilității reglabile a lichidelor ionice în faza de extracție. Pe de altă parte, anionul dintr-un lichid ionic prezintă, de obicei, o influență mai pronunțată asupra proprietății de miscibilitate.

În general, lichidele ionice compuse din anioni [CH₃COO]⁻, [CF₃COO]⁻, [NO₃]⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, [Al₂Cl₇]⁻ și [AlCl₄]⁻ etc. sunt solubile în apă, în schimb cele care conțin anionul [PF₆]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [BR₁R₂R₃R₄]⁻ formează un amestec bifazic de apă. Iar solubilitatea celor de tip [BF₄]⁻, [CF₃SO₂]⁻ depinde în cea mai mare parte de proprietățile cationului [165]. Conform studiilor realizate de Bonhote [166], lichidele ionice pot fi complet miscibile cu solvenți organici dacă constantele dielectrice ale lichidelor ionice sunt mai mari decât o anumită limită. Iar această limită depinde de combinația fiecărei perechi de cation-anion [166]. În acest caz, anionul are o influență și mai puternică asupra miscibilității decât schimbarea lungimii lanțului alchilic în cation.

II.2.4. Punctul de topire

Lichidele ionice prezintă interes ca intermediari în reacțiile organice și alte procese chimice datorită punctului de topire scăzut. În timp ce lichidele ionice au adesea puncte de topire sub 100 °C și multe dintre ele sunt doar lichide la temperatura ambiantă, sărurile în formă topită au, de obicei, puncte de îngheț foarte mari (de exemplu, NaCl are un punct de topire = 803 °C). Această caracteristică a punctului de topire scăzut poate fi explicată prin înlocuirea cationilor anorganici simpli cu cationi organici nesimetrice [163]. De asemenea, anionul anorganic este responsabil pentru punctul de topire scăzut al unui lichid ionic, iar în unele cazuri are chiar cea mai semnificativă contribuție la scăderea punctului de topire. S-a sugerat că scăderea punctului de topire poate fi facilitată prin creșterea dimensiunii anionului, menținând încărcarea acestuia [167]. De asemenea, s-a

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

descoperit că ineficiența de aglomerare cauzată de alchilarea C aparținând anionului ar putea duce la un punct de topire scăzut [168].

Lichidele ionice pot avea puncte de topire scăzute din cauza lipsei de simetrie și a eficienței de aglomerare. Cu toate acestea, și alte variabile, cum ar fi o conexiune intermoleculară slabă (cum ar fi mai puține legături de hidrogen), [166] și o distribuție medie a sarcinii în cation [169], pot afecta punctul de topire.

II.2.5. Presiunea de vapori și stabilitatea chimică/termică

Pentru a minimiza deșeurile produse de un proces industrial, tehnologiile curate necesită dezvoltarea de substanțe chimice sigure pentru mediu și inofensive. Lichidele ionice se încadrează în categoria „compuși verzi”, deoarece prezintă o presiune de vapori neglijabilă. Lichidele ionice câștigă popularitate ca înlocuitori noi pentru compuși organici volatili (COV), care au fost utilizați în mod tradițional ca solvenți industriali, în parte datorită acestei proprietăți favorabile. Din această cauză, azeotropiile între solvent și produse nu se formează în timpul unei operații de distilare. IL pe bază de cloroaluminat la temperatura camerei sunt sensibile la apă și degajă HCl atunci când sunt expuse la aer [146]. Din acest motiv, umiditatea și alți contaminanți oxidici trebuie evitați cu strictețe atunci când se lucrează cu acest tip de lichid ionic la temperatura camerei. Ca rezultat, doar un număr mic de substraturi organice, cum ar fi substraturile Friedel-Crafts, au fost compatibile cu IL pe bază de cloroaluminat [170]. Pe de altă parte, tetrafluoroborati, hexafluorofosfați și alte lichide ionice dezvoltate recent sunt stabile în aer și în apă. Această evoluție conferă lichidului ionic mai multe aplicații potențiale într-o gamă foarte largă de procese chimice.

Lichidele ionice sunt, de asemenea, stabile din punct de vedere termic. Această stabilitate este limitată de puterea legăturilor heteroatom-carbon și, respectiv, heteroatom-hidrogen [167]. În timp ce 150 °C este considerată temperatura maximă de lucru pentru majoritatea sărurilor de clorură de amoniu cuaternar, [EMIM][BF₄] (tetrafluoroborat de 1-etil-3-metilimidazoliu) este stabil până la 300 °C [171], iar [EMIM][(CF₃SO₂)₂N] (m.p. – 3 °C) este stabil până la peste 400 °C [166].

Lichidele ionice pe bază de imidazoliu prezintă capacități termice mult mai mari decât cele pe bază de apă, deoarece sunt compuse dintr-un amestec de săruri multiple [172]. Conductivitatea termică nu este adesea măsurată pe scară largă, dar joacă un rol vital în utilizarea lichidelor ionice ca solvenți pentru operațiunile de proces [173]. Motivul pentru această observație a fost atribuită în mare parte faptului că, conductivitatea termică este reglementată de ionicitatea compușilor prezenți în soluție.

II.2.6. Tensiunea superficială a lichidelor ionice

În cazul lichidelor ionice, tensiunea de suprafață crește pe măsură ce crește concentrația contaminanților (precum halogenii), iar tensiunea superficială scade atunci când este prezentă o cantitate semnificativă de apă [174]. Tensiunea superficială a lichidelor ionice scade odată cu prelungirea lanțului alchilic pentru lanțurile alchilice scurte. Pe de altă parte, tensiunea superficială a lanțurilor alchilice mai mari nu a variat odată cu creșterea numărului de grupări alchilice [175]. Odată cu creșterea lanțului alchilic, forțele Van der Waals au compensat interacțiunile Coulomb și, prin urmare, nu s-a observat o modificare a tensiunii de suprafață. În

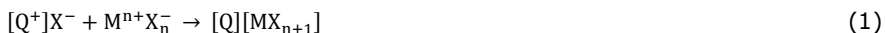
cazul lichidelor ionice pe bază de halogenuri, creșterea masei moleculare și a dimensiunii grupului de halogenuri conduce la o creștere a tensiunii de suprafață.

Pe măsură ce dimensiunea grupului de halogenuri crește, forțele Van der Waals de atracție cresc și tensiunea la suprafață scade [174]. Deoarece tensiunea superficială depinde de forțele de interacțiune intermoleculare și de orientarea ionilor la suprafață, este necesar să se efectueze studii suplimentare pentru a studia și efectele volumului molecular asupra tensiunii la suprafață.

II.3. Metode de sinteză a lichidelor ionice

Lichidele ionice sunt frecvent produse pornind de la ioni de amoniu, fosfoniu sau sulfonați. Există două metode principale de preparare a IL metateză și neutralizare acidobazică [176].

Primii ani de studiu cu privire la lichidele ionice s-au bazat pe simpla reacție de amestecare dintre sărurile de halogenuri cuaternare și acizi Lewis (cel mai des utilizat fiind $AlCl_3$) conform reacției (1):



unde: $[Q^+]X^-$ - halogenură cuaternară, MX_n - halogenură metalică

Reacția este puternic exotermă, astfel că trebuie acordată o atenție deosebită. Deși sărurile sunt în general stabile termic, acumularea excesivă de căldură locală poate determina descompunerea lichidului ionic și schimbarea culorii. Acest lucru poate fi evitat fie prin adăugarea treptată în cantități modeste a unui reactant peste celălalt pentru a permite dispersarea căldurii, sau prin răcirea vasului de amestecare. Reacția decurge cel mai bine în absența apei, în vase de reacție uscate, deoarece majoritatea materiilor prime (și a produselor fabricate din lichide ionice) sunt sensibile la apă [177,178].

Obținerea lichidelor ionice prin reacții de metateză presupune reacția dintre o halogenură cuaternară și o serie de săruri de Ag ($Ag[NO_3]$, $Ag[NO_2]$, $Ag[BF_4]$, $Ag[CH_3CO_2]$ și $Ag_2[SO_4]$), sau săruri ale metalelor din grupa I, în metanol sau în soluție apoasă de metanol, conform reacției (2) [179]:



unde: $[Q^+]X^-$ - halogenură cuaternară, M - metal din grupa I, sau Ag, Y - anion, altul decât X

Îndepărtarea solventului de reacție a permis izolarea lichidelor ionice cu randamente și puritate ridicată. Solubilitatea excepțional de scăzută a iodurii de argint în acești solvenți a permis separarea acestora prin filtrare simplă. Acest proces este încă cel mai eficient pentru a obține lichide ionice miscibile cu apa, dar este în mod evident limitat de prețul sărurilor de argint și de cantitatea de produse secundare solide care sunt produse [180].

Există mai multe halogenuri de alchilamoniu disponibile comercial și pot fi utilizate direct în reacțiile de metateză. Dacă nu există disponibilitate pentru utilizarea halogenurilor de alchilamoniu, este necesară utilizarea unei reacții de cuaternizare, când se formează o sare organică de halogenură prin alchilarea unei baze de către un haloalcan, sau de către dialchil sulfatați. Formarea cationilor se poate realiza fie prin protonare cu un acid liber, fie prin cuaternizarea unei amine, fosfine

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

sau sulfuri. Deși cuaternizarea aminelor și fosfinelor cu haloalcani este cunoscută de mult timp, îmbunătățirile mai recente ale metodelor experimentale pentru această reacție pot fi atribuite dezvoltării lichidelor ionice. Așa cum este tipic pentru reacțiile de substituție nucleofilă, reacția poate fi efectuată în general cu cloroalcani, bromoalcani și iodoalcani, condițiile de reacție devenind din ce în ce mai delicate în ordinea $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$. Această metodă nu poate produce săruri de fluor. Amina (sau fosfina) este combinată cu agentul de alchilare dorit, iar amestecul este apoi agitat și încălzit. În teorie, reacțiile de cuaternizare sunt destul de simple [180].

În aceste cazuri se utilizează un exces de amină, fosfină sau sulfură ce se elimină ulterior împreună cu apa prin încălzire la 60 °C în vid. Atunci când se utilizează amine cu greutate moleculară mai mare, există în mod clar un risc de contaminare cu amină reziduală [181]. O metodă similară a fost raportată pentru formarea de săruri de clorură, nitrat și tetrafluoroborat de 1-alchilimidazoliu substituit cu lanț alchil lung, cu punct de topire scăzut, cristaline lichide [182]. Având în vedere că reacția poate fi extrem de exotermă, este întotdeauna recomandat să se efectueze adaosul de acid în timp ce se răcește soluția de amină. O serie de haloalcani accesibili sunt disponibili, iar reacțiile de substituție se desfășoară adesea fără probleme la temperaturi moderate. În plus, sărurile de halogenuri generate pot fi ușor transformate în săruri cu diverși alți anioni.

Prepararea convențională a lichidelor ionice cu ajutorul solvenților în exces lasă mult de dorit, motiv pentru care s-au căutat îmbunătățiri. În prezent, reacția de cuaternizare este aplicată prin metode neconvenționale, cum ar fi tehnicile cu microunde și ultrasunete, cu rezultate îmbunătățite.

În comparație cu metodele tradiționale de sinteză, tehnologiile de iradiere cu microunde (MW) au demonstrat o serie de beneficii, inclusiv un comportament rapid, selectiv și ecologic. Se utilizează o sursă de încălzire sigură și un mediu fără solvenți pentru a crea o eficiență ridicată a atomului prin îmbunătățirea selectivității produsului și obținerea unor randamente maxime într-o perioadă scurtă de timp [176]. Utilizarea MW în sinteza IL a îmbunătățit timpul necesar pentru obținerea acestor compuși, iar reacțiile pot fi efectuate în absența solvenților. Varma și Namboodiri au raportat prima sinteză a IL realizate cu MW cu obținerea clorurii/bromurii de 1-alchil-3-metilimidazoliu utilizând ca materii prime 1-metilimidazol și halogenuri de alchil și dialhide terminale în condiții fără solvenți. Reacția a decurs în mai puțin de 2 min cu un randament de peste 70% [183]. La o scară mult mai mare au fost sintetizate prin această metodă IL pe bază de imidazolium piridiniu și lutidiniu de către Khadilkar și Rebeiro [184]. Prin neutralizarea acidului l-glutamic cu acid fluoroboreic, azotic, sulfuric și clorhidric au fost sintetizate în prezență de MW lichide ionice pe bază de amoniu. Pentru a introduce anioni alternativi în IL sintetizate a fost introdusă o etapă suplimentară de schimb anionic [185]. În studiul lor, a fost dezvoltată o metodologie pentru prepararea IL conținând anionul tetrafluoroborat din precursorii IL halogenate corespunzătoare, în care tetrafluoroboratul de amoniu a fost utilizat pentru metateză anionică în mai puțin de 4 minute de iradiere [185]. O altă abordare de schimb de anioni include tratarea directă a IL care conțin clorura și bromura ca anioni cu acizi Lewis sub iradiere MW. Acest schimb de anioni a fost utilizat de Varma et al. în prepararea rapidă a tetrachloroaluminatului de 1,3-dialchilimidazoliu [186].

Pe lângă iradierea cu microunde pentru sinteza lichidelor ionice s-a utilizat și iradierea cu ultrasunete. Prin simpla expunere a reactanților puri într-un recipient închis la iradiere cu ajutorul unei băi de ultrasunete s-au sintetizat IL cu randamente ridicate de produs în absența solvenților. Această abordare, fără solvenți, implică un timp de reacție mai scurt și o temperatură de reacție scăzută, spre deosebire de

durata de câteva ore necesare în condiții convenționale de încălzire care utilizează un exces de reactanți [187].

Varma și Namboodiri au studiat efectul ultrasunetelor asupra reacției de formare a halogenurii de 1,3-dialchilimidazoliu, utilizând ca materii prime halogenurile de alchil și 1-metilimidazol. Timpul de reacție a fost de 2 ore, masa de reacție transformându-se de la o soluție clară la o emulsie opacă, apoi separându-se în două faze distincte: o soluție vâscoasă clară (lichidul ionic) și substanțe solide - halogenuri reziduale, ce au necesitat îndepărtare ulterioară [188,189].

Diferite lichide ionice sintetizate prin iradiere cu ultrasunete au fost comparate cu cele obținute prin metode convenționale și s-a stabilit că prin ultrasonare pe lângă timpul redus de desfășurare a reacției, s-au obținut produse finale cu puritate mare și cu randamente mult mai ridicate.

Pentru validarea reacției, o serie de lichide ionice au fost preparate prin acest protocol de sonicare și apoi au fost comparate cu produsele obținute folosind încălzirea convențională printr-o baie de ulei. Majoritatea halogenurilor utilizate în acest studiu au fost convertite eficient în lichidele ionice corespunzătoare. Tendința de reactivitate a halogenurilor s-a dovedit a fi în ordinea $I^- > Br^- > Cl^-$. Clorurile de alchil au fost relativ mai puțin reactive și au avut nevoie de un timp de iradiere mai îndelungat și, deseori, de o încălzire, cu excepția entităților reactive, cum ar fi cloroacetatul de etil. Prin reactivitatea mai mare a bromurilor și iodurilor s-au obținut randamente excelente cu un timp de sonicare minim, iar reacțiile au fost finalizate aproape la temperatura camerei. În concluzie, s-a dezvoltat un protocol sonochimic fără solvenți pentru o sinteză curată a lichidelor ionice la temperatură ambiantă, aproape la temperatura camerei. Generarea in situ a lichidelor ionice și utilizarea ulterioară a acestora ca mediu de reacție prin adăugarea secvențială a reactanților în același vas face din acest procedeu o abordare ideală pentru transformările chimice [190].

II.4. Clasificarea lichidelor ionice

Lichidele ionice sunt clasificate folosind o varietate de criterii flexibile din literatura de specialitate, inclusiv starea fizică sau proprietățile fizico-chimice, precum și structurile chimice ale constituenților cationici și anionici. Imidazoliu, sulfoniu, fosfoniu, piridiniu, amoniu și morfoliniu sunt unele dintre cele mai populare elemente cationice. Clorura (Cl^-), bromura (Br^-), iodura (I^-), tetrafluoroboratul (BF_4^-), hexafluorofosfatul (PF_6^-), nitratul (NO_3^-), bis(trifluorometilsulfoni)imida (NTf_2^-), dicianamida (DCA, $N(CN)_2$), salicilatul (Sal), trifluorometilsulfatul (TFO), zaharinatul (Sacc), sunt toate exemple de compuși anionici. Datorită numărului mare de constituenți și a combinațiilor posibile, pot fi proiectate teoretic un număr de până la 10^{18} lichide ionice [191]. Prin încorporarea ionilor relevanți în compușii cu structură specifică, se poate obține o funcționalitate adecvată. Proiectarea lichidelor ionice pentru anumite utilizări deschide practic nenumărate opțiuni structurale, așa cum demonstrează combinațiile de cationi și anioni. IL au fost clasificate în mai multe tipuri, pe măsură ce varietatea lor chimică a crescut, ca de exemplu: IL-uri la temperatura camerei (RTIL) [192], IL-uri cu aplicații specifice (TSIL) [193], lichide poli-ionice (PIL) [194], și IL susținute pe membrane (SILM) [195], care includ compozite de IL susținute pe structuri metal-organice (MOF) [196].

Aspectele prezentate constituie subiect de studiu captivant, dar și dificil din cauza naturii hibride organic-ionice a IL și a interacțiunilor intermoleculare care rezultă. Oamenii de știință și inginerii au adesea nevoie de screening rapid pentru a determina cele mai bune IL pentru o anumită procedură. Pentru a realiza acest

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

lucru, este crucial să se identifice conexiunile structură-performanță care arată modul în care IL interacționează cu solvenții, suporturile și alte componente din amestecuri. Pentru a face acest lucru, metodele experimentale, teoretice și de calcul trebuie să fie strâns integrate.

II.4.1. Lichide ionice la temperatura camerei

Lichidele ionice la temperatura camerei (RTIL) sunt solvenți polari neapoși care pot dizolva o gamă largă de compuși. Sunt medii ionice obținute atunci când sunt combinați cationi organici și anioni diferiți. RTIL sunt lichide la temperatura camerei. Sunt nevolatile, prezintă rezistență termică și conductivitate ionică, nu posedă presiune de vapori [192]. RTIL au fost utilizate la obținerea unor materiale compozite cu proprietăți reologice interesante. De exemplu s-au obținut geluri formate din nanotuburi de carbon și RTIL ce au prezentat stabilitate termică și grad ridicat de electroconductivitate [197]. O altă evoluție recentă foarte interesantă este aplicarea biocatalizei în RTIL. O enzimă acoperită de RTIL prezintă selectivitate mai mare, o cinetică și o stabilitate enzimatică mai bună [198]. RTIL au fost utilizate cu succes în procesul de remodelare a proteinelor [199].

II.4.2. Lichide ionice cu aplicații specifice (TSIL)

Lichidele ionice pentru aplicații specifice (TSIL) pot fi definite ca lichide ionice în care gruparea funcțională este legată covalent fie de constituentul cationic sau anionic din IL fie de ambii constituenți ai IL. Aceste IL au câștigat o atenție semnificativă în ultimele decenii datorită proprietăților lor specifice, care ar putea fi reglate în funcție de nevoile utilizatorului prin modificarea combinației de cationi și anioni. TSIL pot fi considerate ca o versiune lichidă a catalizatorului pe suport solid, cu un avantaj suplimentar în ceea ce privește mobilitatea, cinetica și suprafața funcțională ridicată [200,201].

Termenul de "lichide ionice cu aplicații specifice" (TSIL) a fost introdus de Davis și colaboratorii care au descris conceptul de a încorpora anumite grupări funcționale în diverse IL pentru a le conferi anumite proprietăți sau reactivități [202].

În prezent, TSIL formează o clasă importantă de lichide ionice care au primit o atenție din ce în ce mai sporită în ultimii ani, deoarece este posibilă formarea oricărui tip de compoziție specifică de IL în funcție de nevoile utilizatorului, cu proprietăți fizice, chimice și biologice dorite. Au fost concepute diferite tipuri de TSIL pentru a îndeplini aplicații specifice, cum ar fi cataliza, sinteza organică, inducția chirală, sinteza și stabilizarea nanomaterialelor, aplicații electrochimice, modificatori de suprafață a catalizatorilor etc., iar acestea au fost analizate în mod amănunțit de diverși autori [203,204]. Chiar dacă lichidele ionice au fost studiate în ultimii 15-20 ani, domeniul lichidelor ionice cu aplicații specifice este încă într-un stadiu incipient [205].

II.4.3. Lichide ionice chirale

Lichidele ionice chirale constituie una dintre cele mai importante clase de TSIL cu aplicații în cromatografia chirală lichidă, polimerizarea stereoselectivă, sinteza compușilor chirali potențial activi, cristale lichide, discriminare chirală RMN, și multe alte activități funcționale [206]. Pentru sinteza asimetrică a substanțelor chimice chirale, aceste IL sunt comercializate ca solvenți sau catalizatori. Ele se

conectează cu centrul chiral din IL, fie la cation, la anion, sau la ambele, dar tocmai chiralitatea face ca sinteza lor să fie destul de dificilă [207].

II.4.4. Lichide poli-ionice (PIL)

Lichidele poli-ionice (PIL), cunoscute și sub denumirea de lichide ionice polimerizate, sunt polielectroliți care combină o specie de IL în unități monomere repetate cu o structură de miez polimeric. Anumite proprietăți speciale ale IL, cum ar fi presiunea de vapori ne semnificativă, stabilitatea termică, neinflamabilitatea, conductivitatea ionică ridicată și stabilitate electrochimică, sunt transferate în lanțurile polimerice de la monomeri la oligomeri și până la polimeri cu greutate moleculară mare. În plus, capacitatea de proiectare a IL și selectivitatea segmentelor polimerice îmbogățesc proprietățile și aplicațiile PIL, care au atras o atenție considerabilă în domeniile științei polimerilor și a materialelor [208].

Unele grupuri de pionierat au publicat o evaluare preliminară a PIL care descrie investigațiile sistematice ale tehnicilor de sinteză, structurile chimice actuale ale PIL-urilor, proprietățile fizice și aplicațiile materiale ale PIL-urilor, precum și probleme legate de domeniul biologic [209]. De exemplu, aspectele sintetice ale PIL și principalele aspecte legate de proprietățile fizico-chimice ale acestora (proprietățile în soluție și proprietățile în stare solidă) au fost trecute în revistă de Mecerreyes în 2011 [210]. Doi ani mai târziu, Yuan et al. au oferit o imagine comparativă a PIL și IL [209]. Studiile exhaustive în ceea ce privește sinteza IL au extins proprietățile, structurile, funcționalitățile și aplicațiile PIL. Datorită proprietăților lor fizice reglabile (cum ar fi temperatura de tranziție vitroasă și hidrofobicitatea/hidrofilicitatea), PIL se comportă ca niște polielectroliți distinctivi care au o aplicabilitate mult mai largă în electrochimie [211].

II.4.5. Lichide ionice susținute pe membrane (SILM)

Lichide ionice susținute pe membrane (SILM) sunt constituite dintr-un suport microporos subțire, al cărui pori sunt ocupați de un lichid ionic. SILM au fost utilizate pe scară largă pentru separarea selectivă a compușilor organici și a gazelor mixte în ultimul deceniu. Proprietățile unice ale lichidelor ionice, cum ar fi presiunea de vapori neglijabilă, vâscozitatea mai mare și posibilitatea de minimizare a solubilității în fazele înconjurătoare prin selectarea adecvată a cationului și anionului, ar putea depăși instabilitatea asociată cu membranele pe suport lichid pe bază de solvenți organici. În plus, este posibilă adaptarea lichidelor ionice pentru probleme specifice de separare prin modificarea naturii cationului și/sau a anionului, ceea ce a deschis noi domenii de aplicare a SILM [212].

SILM reprezintă, de obicei, pierderea progresivă a lichidului încorporat în membrană. În fazele înconjurătoare, datorită vaporizării lichidului, a disoluției fazelor lichide adiacente și/sau deplasarea din structura poroasă a membranei suport sub un gradient de presiune scăzută [213]. Utilizarea lichidelor ionice ca fază lichidă ar putea depăși aceste dezavantaje datorită proprietăților lor unice [214]. Utilizarea lichidelor ionice ca fază lichidă a membranei stabilizează SILM datorită presiunii de vapori ne semnificative a acestora, posibilității de a minimiza solubilitatea lor în fazele înconjurătoare prin selectarea adecvată a compoziției cationilor și anionilor și a vâscozității lor ridicate, care ar putea reduce deplasarea lichidelor din micropori sub presiune [215].

În ultimul deceniu, (SILMs) au fost aplicate cu succes în separarea și purificarea compușilor organici, implicați în sinteza produselor farmaceutice și a

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

produselor chimice fine, (alcool, esteri, acizi organici și aminoacizi) și a gazelor mixte [216]. Studiile experimentale cu lichide ionice susținute pe membrane au demonstrat stabilitatea lor structurală și operațională ridicată, ceea ce le face să devină utile pentru aplicații industriale. În plus, utilizarea lichidelor ionice în locul solvenților organici volatili ca soluție lichidă face ca SILM să fie un material mai puțin dăunător mediului. În prezent, tehnologia lichidelor ionice susținute pe membrane este într-o continuă dezvoltare, în principal datorită apariției constante a unor noi lichide ionice [212].

II.5. Aplicațiile lichidelor ionice

Ca urmare a unui număr considerabil de combinații de ioni și a posibilității de a proiecta fluide specifice unei anumite aplicații, IL au fost recunoscute ca "solvenți de proiectare" pentru a depăși limitarea solvenților organici volatili obișnuiți [217]. Datorită stabilității termice, chimice și electrochimice excelente, a neinflamabilității și a volatilității neglijabile, IL au fost utilizate într-o serie de aplicații (**Figura II.3.**) [218-220].

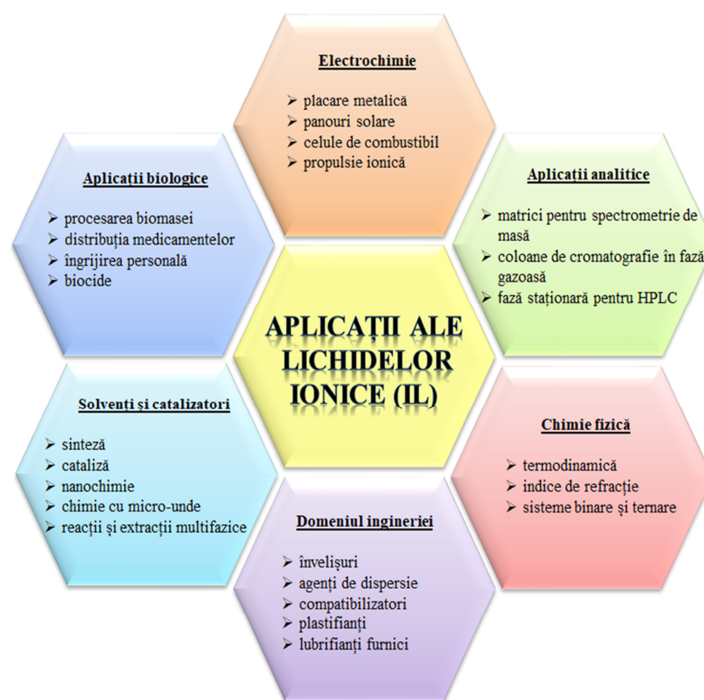


Figura II.3. Aplicațiile lichidelor ionice

II.5.1. Aplicațiile lichidelor ionice în electrochimie

Datorită asocierii lor extinse cu caracteristici fizico-chimice bune până la excelente, inclusiv electroliți conducători buni, vâscozitate ridicată, ferestre largi pentru potențialul electrochimic, stabilitate termică ridicată, solubilitate reglabilă și multe altele, IL sunt folosite pe scară largă în electrochimie. Performanța oricărui

dispozitiv electrochimic este determinată în mare parte de proprietățile interfeței IL/electrod. Datorită naturii lor în întregime ionic, lichidele ionice prezintă o conductivitate ionică remarcabilă, ceea ce le face electroliti excelenți pentru diferite dispozitive electrochimice a căror conductivitate se bazează pe ionii de încărcare liberă și mobilitatea acestora [221]. O altă proprietate ce influențează interfața IL/electrod și implicit și performanța dispozitivului electrochimic este vâscozitatea. Vâscozitatea ridicată a IL s-ar putea datora ionilor de dimensiuni diferite și interacțiunilor cationic-anionice. Cationii sunt în general mai mari în raport cu anionii [222]. Performanța electrochimică este influențată și de potențialul electrochimic. IL prezintă un interval larg de potențiale electrochimice ce depind în principal de constantele de oxido-reducere a acestora [223].

II.5.2. Aplicațiile lichidelor ionice ca solvent

Multe procese chimice utilizează frecvent solvenți organici volatili (COV), care sunt medii de reacție și contribuie la poluarea aerului. COV sunt dificil de reciclat și nu pot fi separați cu ușurință de produsele de reacție necesare. Eforturile de cercetare se concentrează asupra creerii unor sisteme de solvenți mai prietenoase cu mediul înconjurător pentru a înlocui substanțele organice volatile existente. În acest context, lichidele ionice sunt atractive ca solvenți "verzi", datorită presiunii de vapori extrem de scăzute și a stabilității termice mari, conferind randamente ridicate de recuperare a produselor și capacitate de reciclare. În plus, IL diferă semnificativ în ceea ce privește rezistența lor la umiditate și miscibilitatea cu lichidele moleculare. Alegerea corectă a componentei cationice și/sau anionice poate fi utilizată pentru a personaliza proprietăți precum densitatea, punctul de topire, miscibilitatea cu apa și cosolventul, vâscozitatea, polaritatea, caracterul acid/bazic și capacitatea de coordonare [224]. IL au fost folosite ca sisteme de solvenți în procese chimice, separări, extracții, aplicații electroanalitice și detecție chimică [225,226]. În plus, ele au o natură ionică ridicată, ceea ce accelerează foarte mult vitezele de reacție în multe procese. Aceste caracteristici permit utilizarea IL ca înlocuitori potențiali ai COV într-o serie de procese chimice industriale.

II.5.3. Aplicațiile lichidelor ionice în extracții lichid-lichid

Lichidele ionice au fost utilizate pentru a extrage cationii metalici, moleculele organice mici și macromoleculele mari, cum ar fi proteinele [227]. După cum se poate observa, lichidele ionice insolubile în apă sunt extrem de importante, în special în tehnicile de extracție lichid-lichid [228], cum ar fi imersia directă, dinamică, microextracția în fază lichidă protejată cu fibre goale, microextracția cu o singură picătură sau microextracția lichid-lichid dispersivă, precum și ca modificatori ai fazelor staționare. Ca urmare a capacității lor de a promova dezvoltarea de sisteme bifazice apoase (SBA) cu agenți adecvați, lichidele ionice hidrofiele solubile în apă pot fi utilizate, de asemenea, ca solvenți de extracție [229].

Entalpia de interacțiune între moleculele de polimer este un element cheie în crearea a două faze. Sistemele bifazice apoase sunt create dacă valoarea entalpiei este mai mare decât pierderea de entropie cauzată de separarea fazelor. Cele două faze primesc fiecare o porțiune din analitul livrat în sistem. Cu toate acestea, majoritatea polimerilor utilizați în sistemele cu două faze prezintă un grad ridicat de vâscozitate și produc soluții opace, ceea ce complică frecvent investigațiile ulterioare. Unii polimeri interferează și cu metoda analitică, ceea ce reduce semnificativ capacitatea de a detecta substanțele analizate și aplicabilitatea

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

abordării. Polimerii au fost înlocuiți cu lichide ionice hidrofile pentru a extinde aplicațiile pentru sistemele apoase bifazice [229,230].

Majoritatea lichidelor ionice care sunt solubile în apă sunt haotrope, ceea ce înseamnă că acestea perturbă rețeaua de legături de hidrogen din apă. Sărurile kosmotrope (care structurează apa) pot, prin urmare, să "săreze" anumite substanțe din soluțiile apoase. Combinarea acestor două soluții de natură opusă duce la împărțirea amestecului în două faze nemiscibile. Faza inferioară este adesea o soluție apoasă a sării kosmotrope, în timp ce faza superioară este de obicei un lichid ionic cu un conținut mai mic de apă [231]. Lichidul ionic concurează cu ionii de sare pentru moleculele de apă, ceea ce poate fi folosit pentru a explica modul în care funcționează sistemele bifazice apoase. Aceștia sunt atrași unul de celălalt deoarece particulele de sare au o afinitate mai mare pentru moleculele de apă. Acest lucru forțează reducerea ionilor din IL, ceea ce, la rândul său, scade solubilitatea lor în apă. Ca urmare, lichidul ionic și o cantitate mică de apă se formează ca fază. Teoria termodinamică a "energiei libere de hidratare" a lui Gibbs poate fi, de asemenea, utilizată pentru a descrie acest fenomen. Particulele de apă prezintă afinitate ridicată pentru ionii kosmotropi cu o energie de hidratare negativă mare și sunt atrase de aceștia mai puternic decât lichidele ionice [232].

IL au fost utilizate pentru extracția de proteine [233], de hormoni, alcaloizi și vitamine [234], de antibiotice [235] și de ioni metalici [236].

După adăugarea reactivului de complexare adecvat, lichidele ionice au fost folosite pentru a extrage metalele. Zhao a identificat trei tehnici distincte care sunt eficiente pentru îndepărtarea cationilor metalici din probele apoase [237]. Prima abordare folosește eterii de coroană ca agent de complexare [238]. A doua abordare folosește mai mulți liganzi anionici în acest scop [239]. Abordarea finală sugerează utilizarea TSIL cu ancorarea covalentă a unei grupe funcționale cationice înlocuibile [240].

II.5.4. Aplicațiile lichidelor ionice în chimia analitică

Lichidele ionice au caracteristici deosebite și au capacitatea de a se comporta într-un mod prietenos cu mediul. IL au prezentat utilizări din ce în ce mai importante în procesele analitice, cum ar fi cromatografia, spectrometria și detecția [241,242], în izolare, extracție și electro-analiză [228,243], cromatografia gazoasă (GC) [244], cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC) [245], electroforeza capilară [246]. Datorită proprietăților lor unice, IL au fost utilizate cu succes într-o gamă largă de procese chimice analitice [247].

II.5.5. Aplicațiile lichidelor ionice în procese biologice

Pe lângă utilizarea solvenților organici convenționali în tehnologia de fabricare a medicamentelor, utilizarea IL ca mediu de reacție alternativ guvernează mai multă atenție și a devenit mai populară în ultimii ani. În afară de proprietățile chimice și fizice ale IL, acestea se asociază cu activitate biologică ridicată, care atrage mult mai mult interes din partea ecologiștilor, medicilor de știință și biochimistilor. Mai mult, ele au fost elaborate pentru activitate biologică ca antimicrobiene, citotoxice, etc. și în arena aplicațiilor de administrare și sinteza medicamentelor [248,249].

Capitolul III. Motivația, scopul și obiectivele cercetării

III.1. Motivația temei de cercetare

Apa este o resursă limitată, esențială pentru bunăstarea umană și poate fi reutilizată doar dacă este bine administrată. Gestionarea inteligentă a apei este extrem de importantă pentru dezvoltarea durabilă. Gestionată sistematic, apa joacă un rol crucial în consolidarea flexibilității sistemelor economice, sociale și de mediu în fața schimbărilor rapide și necontrolate. Directiva-cadru a apei a Uniunii Europene (UE) (Directiva 2000/60/CE) își propune să protejeze și să îmbunătățească mediul acvatic și să promoveze gestionarea durabilă a apei. Aceasta include reducerea emisiilor de substanțe periculoase (atât anorganice, cât și organice) și îmbunătățirea stării ecologice a mediului acvatic [250].

Cele mai studiate și aplicate procese de tratare a apelor reziduale cu conținut de poluanți anorganici și organici sunt: precipitarea chimică [251], coagularea-flocularea [252], schimbul ionic [253], sau adsorbția [254]. Pentru concentrații reduse ale poluanților, procesul de adsorbție s-a dovedit a fi cel mai eficient. În acest caz, se evită formarea de nămoluri toxice, procesul nu prezintă limitări tehnice și ar putea fi folosit pentru ape cu compoziții variabile, implicând costuri operaționale reduse [255].

Aplicarea cu succes a procesului de adsorbție este strict legat de dezvoltarea de noi materiale adsorbante atât la nivel de laborator, cât și la scară industrială. Un material adsorbant eficient trebuie să prezinte o suprafață specifică mare, sinteză facilă, stabilitate termică și chimică, capacitate și cinetică de adsorbție ridicate și o mare selectivitate. Așa cum s-a precizat în capitolul I, aceste proprietăți sunt îndeplinite de hidroxizii dublu stratificați (LDH_s). Structura și proprietățile lor valoroase (suprafață specifică mare, stabilitate chimică și termică, proprietatea de schimb ionic și așa numitul „efectul de memorie”) conduc la o capacitate mare de adsorbție și de schimb ionic, și un spațiu intermediar flexibil [256].

Pentru a îmbunătăți proprietățile de adsorbție ale LDH_s, în ultimul deceniu cercetătorii s-au concentrat asupra funcționalizării/modificării structurii acestora cu diferite grupări pendante sau funcționale. Tang et al. au publicat o recenzie concisă privind funcționalizarea hidroxizilor dubli stratificați, prin intercalarea diferitelor molecule, modificarea suprafeței, încărcarea diferitelor substraturi ale LDH_s, care au fost utilizate la adsorbția diferiților ioni metalici (Ag⁺, Pb⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺) din soluții apoase [257]. O scurtă recenzie despre LDH_s funcționalizați utilizați pentru îndepărtarea anionilor și cationilor din soluții apoase a fost făcută de Ishak și colab. [258]. Concluzia care se desprinde din aceste studii de literatură este că hidroxizii dubli stratificați funcționalizați au o capacitate de adsorbție selectivă mai bună, precum și stabilitate și reciclabilitate.

În capitolul II au fost discutate lichidele ionice, ce sunt săruri în stare lichidă la temperatura camerei, care conțin atât un anion, cât și un cation. Datorită proprietăților fizico-chimice, lichidele ionice prezintă avantajul că sunt compatibile cu

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

mediul înconjurător, eliminând dezavantajele utilizării solvenților organici convenționali. Proprietățile interesante precum volatilitate nesemnificativă, stabilitate termică ridicată și conductivitate ionică și electrochimică largă au făcut ca acești extractanți să fie competitivi față de materialele convenționale pentru îndepărtarea poluanților [259], câștigând astfel o atenție deosebită pentru a fi utilizați ca grupări funcționale pentru modificarea structurală a diferitelor materiale. Motivul unui astfel de interes provine din posibilitățile aproape nelimitate de tunabilitate/proiectare de noi lichide ionice pentru aplicații și nevoi specifice [260]. S-a observat că, prin utilizarea lichidelor ionice, materialele funcționalizate au obținut un comportament adsorbant superior în multe aplicații: separarea CO₂ [261], îndepărtarea coloranților [262], adsorbția ionilor metalici [263].

Un număr foarte mic de lucrări științifice face referire la utilizarea lichidelor ionice pentru funcționalizarea LDH_s. Funcționalizarea LDH-urilor cu lichide ionice a urmărit obținerea unor materiale cu performanțe catalitice superioare [264], sau membrane de schimb anionic cu performanțe superioare [265].

Cercetările ce fac obiectul tezei de doctorat au vizat posibilitatea îndepărtării unor poluanți organici și anorganici prin adsorbție pe hidroxizi dublu stratificați (LDH_s) de tip Mg₃Al funcționalizați cu clorura de metil-trialchilamoniu. Alegerea pentru funcționalizare a clorurii de metil-trialchilamoniu a avut la bază: (i) insolubilitatea în apă, evitându-se astfel pierderea sa în faza apoasă; (ii) prezența a trei lanțuri alchil destul de lungi; (C8, C9, C10), care ar putea reprezenta, de asemenea, potențiale locuri de adsorbție fizică și (iii) capacitatea sa de purtător conferite de grupele sale funcționale active NH⁴⁺ și Cl⁻. Studii anterioare au relevat îmbunătățirea proprietăților de adsorbție și al altor suporturi solide, cum ar fi chitosanul, Zn₃Al sau alginatul, utilizate pentru eliminarea ionilor de plumb, coloranți sau fenol din soluții apoase [266,267].

Considerăm că utilizarea hidroxizilor dubli stratificați impregnați cu lichide ionice constituie o soluție pentru îndepărtarea poluanților din soluții apoase datorită efectului sinergic dintre avantajele IL și proprietățile LDH_s. Mai mult, în procesul de funcționalizare se utilizează cantități reduse de lichide ionice evitându-se astfel pierderea acestora în faza apoasă, și respectiv scăderea costurilor de tratare.

Materialul adsorbant dezvoltat a fost testat în procesele de tratare a apelor cu conținut de compuși organici și respectiv anorganici. Poluanții țintă folosiți în cercetările noastre au fost diclofenacul și ionii de paladiu, iar argumentele alegerii acestora vor fi prezentate în cele ce urmează.

Produsele farmaceutice și de îngrijire personală au fost utilizate pe scară largă în întreaga lume, iar eliberarea continuă a acestora au cauzat diferite grade de poluare a mediului [268].

Creșterea concentrației acestor compuși a cauzat multe probleme în mediul acvatic. Până în prezent, peste două sute de produse farmaceutice diferite au fost deversate în râuri sau în alte ape naturale din întreaga lume. Prezența acestor compuși în sistemele acvatice este foarte periculoasă, iar activitatea biologică și disponibilitatea transformării în alte forme, adesea mai periculoase, solicită o atenție specifică [269].

Diclofenacul (DCF) este un medicament antiinflamator nesteroidian (AINS) și este considerat un poluant toxic persistent în mediu [270]. Chiar și la concentrații foarte scăzute, diclofenacul poate provoca leziuni grave rinichilor, ficatului și altor organe umane. Pe de altă parte, diclofenacul rezidual afectează dezvoltarea și creșterea microorganismelor, determinând în timp disfuncționalități ale ecosistemelor [271]. Eliminarea completă a multor produse farmaceutice în

sistemele tradiționale de tratare a apelor uzate este aproape imposibilă datorită biodegradabilității reduse.

În ceea ce privește paladiul (Pd), acesta face parte din grupa metalelor platinice (PGM), identificate de Comisia Europeană ca parte din cele 27 de materii prime „critice” cu importanță economică [272]. Stabilitatea chimică și bunele sale proprietăți conductoare reprezintă cele mai importante motive pentru care Pd este utilizat în atât de multe domenii importante, cum ar fi: industria electronică și de telecomunicații, aplicații catalitice, medicină etc. Creșterea mare a cererii industriale de paladiu cauzează diminuarea prezenței acestuia în scoarța terestră [273]. Cu toate că importanța economică a paladiului este deosebită, trebuie să se aibă în vedere toxicitatea acestuia, faptul că este nebiodegradabil și poate contamina resursele de apă. În lipsa unui tratament adecvat, acesta poate cauza atât probleme de mediu, cât și de sănătate [274].

Se explică astfel interesul cercetătorilor cu privire la studiul extracției și recuperării paladiului. Extracția cu solvent [275], este o metodă utilizată în mod tradițional pentru recuperarea paladiului, cu dezavantajul remanenței în apă [276]. Alternativ, osmoza inversă [277], evaporarea [278], schimbul de ioni [279], precipitarea chimică [280], adsorbția și biosorbția [281,282], prin intermediul unor biomase, au fost dezvoltate pentru recuperarea paladiului din apele reziduale. Dezavantajul biosorbției este că paladiul extras poate fi contaminat de biomasă. [283]. Una dintre cele mai eficiente metode de recuperare a Pd din soluții apoase este utilizarea proceselor de adsorbție datorită avantajelor sale: performanță ridicată, ușurință de operare, cost redus, operabilitate largă [284]. Wojnicki et al. au recuperat ionul complex de clorură de paladiu (II) prin adsorbție pe carbon activ ($q_m=42,4$ mg/g la 323 K) [285], Zhang et al. au studiat nanosilice modificată cu grupe imidazolice ca material adsorbant pentru adsorbția Pd din soluții apoase ($q_m=69,6$ mg/g) [283], Chitosanul și chitosanul modificat au fost, de asemenea, utilizate ca materiale adsorbante [286]. Lista de exemple poate continua, dar interesul pentru găsirea celui mai eficient adsorbant pentru recuperarea ionilor de Pd din soluții apoase este încă deschisă.

Planul de acțiune al UE pentru economia circulară intenționează să închidă ciclul de viață al produselor prin consum și producție durabile prin îmbunătățirea gestionării deșeurilor cu o mai mare cotă de reciclare și reutilizare pentru a crea beneficii pentru mediu, economie și societate [287]. Pentru a răspunde obiectivelor UE și pentru a crea beneficii pentru mediu, economie și societate, ne-am propus să răspundem la o întrebare frecvent pusă în tratarea apelor prin procese de adsorbție: „Ce se întâmplă cu materialul adsorbant epuizat ?”

Prin urmare, o abordare nouă în cercetările noastre a reprezentat-o recuperarea și reutilizarea materialelor adsorbante epuizate după adsorbția paladiului în procese fotocatalitice, ce au vizat degradarea diclofenacului din soluții apoase. Procesele fotocatalitice prezintă avantajele degradării cu succes a multor compuși indezirabili, fără a produce subproduse periculoase suplimentare sau nămol care necesită în continuare manipulare [288].

Fotocataliza este procesul prin care, viteza unei reacții care are loc în prezența luminii (fotoreacție) este crescută în prezența unui catalizator. Pe de o parte, LDH_s sunt bine-cunoscuți pentru activitatea lor fotocatalitică, dar se fac și studii intensive pentru funcționalizarea structurală a acestora cu scopul de a spori activitatea fotocatalitică [289]. Pe de altă parte, este bine cunoscut faptul că PGM și în special Pd este unul dintre cele mai frecvente metale tranziționale utilizate pentru cataliză, dar utilizarea lui sub formă de nanoparticule necesită un conținut ridicat de

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

metal, are durabilitate insuficientă și prezintă dezavantajul agregării în condițiile de reacție, tinzând să-și reducă sau să-și piardă activitatea [290].

Se cunoaște de asemenea că IL au fost utilizate în procesele de cataliză omogenă. Totuși, aplicarea practică extinsă a fost întreruptă pentru o lungă perioadă de timp de numeroase dezavantaje: vâscozitate ridicată care reduce cantitatea de IL ce participă la reacția catalizată; în reacția omogenă au apărut dificultăți în separarea produsului și recuperarea catalizatorului; în consecință, costuri ridicate pentru utilizarea unor cantități relativ mari de IL. Evitarea acestor dezavantaje a direcționat creșterile către cataliza heterogenă [291].

Aspectele mai sus prezentate ne-au sugerat ideea utilizării adsorbantului uzat rezultat din procesul de adsorbție a Pd pe LDH impregnat cu IL într-un proces de fotocataliză heterogenă. Sistemul conceput de noi asociază atât avantajele catalizei omogene cât și ale catalizei heterogene, combinând proprietățile catalitice ale tuturor componentelor implicate: LDH, IL și Pd și minimizând toate dezavantajele utilizării lor individuale în procesele fotocatalitice. Pd adsorbit pe LDH impregnat cu IL reprezintă componentul activ, lichidul ionic imobilizat pe LDH se comportă ca o fază omogenă cu proprietăți de transfer de masă îmbunătățite și activitate mai mare, în timp ce imobilizarea pe LDH permite o separare ușoară a produsului, potențiala reciclare a fotocatalizatorului și dezvoltarea pentru procese continue. Acest concept permite minimizarea cantității de IL și Pd utilizate și rezistența la transferul de masă, optimizarea schimburilor de suprafață și recuperarea catalitică.

III.2. Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Teza de doctorat are ca scop principal cercetări avansate pe direcția dezvoltării unor materiale cu potențial adsorbant ridicat, cu aplicabilitate eficientă în tratarea apelor cu conținut atât de compuși organici cât și anorganici, cu costuri minime și fără generare de deșeuri, încadrate în conceptul dezvoltării durabile.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în dezvoltarea unui material performant pe bază de hidroxid dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat cu clorură de metiltrialchilamoniu cu aplicabilitate în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

Pentru atingerea obiectivului principal au fost vizate următoarele direcții de cercetare:

- A. Sinteza și caracterizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al brut și respectiv funcționalizat cu clorura de metiltrialchilamoniu;
- B. Utilizarea materialelor sintetizate și caracterizate în tratarea apelor cu conținut de compuși organici, respectivi anorganici prin procese de adsorbție;
- C. Recuperarea și valorificarea adsorbanților epuizați cu conținut de Pd ca fotocatalizatori în procesul de tratare a apelor cu conținut de compuși organici.

În acest context s-au trasat următoarele obiective specifice:

- Sinteza hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al ;
- Funcționalizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al sintetizat anterior cu clorura de metiltrialchilamoniu prin ultrasonare;
- Obținerea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat cu clorura de metiltrialchilamoniu prin co-sinteză;
- Caracterizarea structurală și morfologică a compușilor sintetizați;
- Utilizarea materialelor sintetizate și caracterizate ca materiale adsorbante în procesul de tratare a apelor cu conținut de diclofenac, respectiv paladiu;

Drd. Ing. Țolea Nick Samuel

- Stabilirea parametrilor operaționali (concentrația inițială a poluantului, timpul de agitare și temperatura) și de control (concentrația reziduală a poluantului) ai procesului de adsorbție;
- Recuperarea și valorificarea adsorbanților epuizați rezultați în urma reținerii ionilor de Pd ca materiale fotocatalitice în procesul de tratare a apelor cu conținut de diclofenac.
- Stabilirea parametrilor de control ai procesului fotocatalitic (absorbanta corespunzătoare procesului de degradare, concentrația reziduală a poluantului) pentru o concentrație inițială, pH și doză de catalizator date;
- Evaluarea performanțelor proceselor de adsorbție și fotocataliză heterogenă prin aplicarea hidroxizilor dubli stratificați, ca atare sau funcționalizați, sintetizați și caracterizați și corelarea acestora cu caracteristicile produșilor.

Capitolul IV. Sinteza și caracterizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al brut și funcționalizat cu clorură de metil trialchil amoniu

IV.1. Obiective

Cercetările ce fac obiectul acestui capitol au vizat:

- Sinteza hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al ;
- Funcționalizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al cu clorura de metil trialchil amoniu prin ultrasonare;
- Obținerea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat cu clorura de metil trialchil amoniu prin co-sinteză;
- Caracterizarea structurală și morfologică a compușilor sintetizați.

IV.2. Modul de lucru

IV.2.1. Sinteza LDH de tip Mg_3Al

Pentru sinteza hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al a fost utilizată metoda co-precipitării la suprasaturație joasă [292]. S-au folosit reactivi chimici ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), astfel încât raportul Mg^{2+}/Al^{3+} să fie de 3:1. În vederea sintezei, s-a preparat un volum de 200 cm³ amestec de precursori metalici la un raport stoichiometric necesar pentru a obține raportul molar prestabilit. Această soluție a fost adăugată prin picurare și sub agitare magnetică continuă la o soluție de Na_2CO_3 1M. Întrucât pH-ul de precipitare are un rol esențial în sintezele de acest tip, valoarea pH-ului a fost menținută în intervalul 9,5 – 10,5 prin adaosul unei soluții de NaOH 2M. Precipitatul obținut a fost maturat prin menținere în etuvă timp de 24 ore la 70 °C. După maturare precipitatul a fost filtrat și spălat cu apă distilată până la pH neutru. Această etapă a fost urmată de uscare la 70 °C timp de 24 de ore. Proba uscată a fost mojarată și sitată, fracțiunea luată în lucru fiind < 90 μm.

IV.2.2. Funcționalizarea LDH de tip Mg_3Al cu IL prin ultrasonare

Hidroxidul dublu stratificat sintetizat în etapa anterioară a fost funcționalizat cu lichidul ionic luat în studiu, clorura de metil trialchil amoniu, prin ultrasonare utilizând un raport masic, suport solid:lichid ionic = 10:1. Concret o cantitate de 10 g de LDH – Mg_3Al a fost tratată cu 1g IL dizolvat în prealabil în acetonă (raport IL : acetonă = 1g IL/50 mL acetonă). Suspensia obținută prin amestecul suportului solid cu soluția de lichid ionic a fost supusă ultrasonării timp de 10 minute la amplitudine maximă, utilizând o baie de ultrasonare Sonorex Super 10 P.

IV.2.3. Funcționalizarea LD de tip Mg_3Al cu IL prin co-sinteză

Pentru obținerea compusului funcționalizat prin co-sinteză s-a utilizat aceeași metodă a co-precipitării, doar că de această dată soluția de precursori metalici a fost adăugată prin picurare la soluția de lichid ionic dizolvată în prealabil în acetonă. S-au păstrat aceleași rapoarte masice atât între IL și acetonă cât și între IL și suportul solid. Pentru a evita pătrunderea ionilor carbonat CO_3^{2-} între straturile LDH și facilitarea pătrunderii moleculelor de lichid ionic în spațiul interstrat, a fost ajustat pH-ul în timpul co-sintezei, utilizând o soluție de NaOH preparată cu apă fiartă și răcită [267].

Simbolurile utilizate pentru materialele sintetizate și funcționalizate sunt prezentate în **Tabelul IV.1**.

Tabelul IV.1. Simbolurile utilizate pentru materialele sintetizate și funcționalizate

Nr. crt.	Simbol material adsorbant	Metoda de obținere
1.	Mg_3Al	Co-precipitare la suprasaturație joasă
2.	Mg_3Al -IL-COS	Funcționalizare cu clorura de metil trialchil amoniu prin co-sinteză
3.	Mg_3Al -IL-US	Funcționalizare prin ultrasonare a hidroxidului dublu stratificat obținut prin co-precipitare cu clorura de metil trialchil amoniu

IV.2.4. Tehnici utilizate pentru caracterizarea structurală și morfologică a materialelor sintetizate

Caracterizarea structurală și morfologică a materialelor sintetizate s-a realizat prin:

- difracție de raze X (XRD);
- microscopie electronică de scanare (SEM);
- spectroscopie IR a transformatei Fourier (FTIR);
- determinarea suprafeței specifice prin analiza BET (Brunauer, Emmett, Teller)
- analiza termogravimetrică.

Cristalinitatea probelor a fost determinată prin difracția de raze X. Spectrele RX ale materialelor sintetizate au fost înregistrate la temperatura camerei utilizând un difractometru de raze X Rigaku Ultima IV (40 kV, 40 mA) folosind radiația CuK α .

Spectrele FTIR (în pastile de KBr) ale materialelor obținute, au fost înregistrate folosind spectrofotometrul Shimadzu Prestige-21 în domeniul 4000-400 cm^{-1} .

Morfologia suprafeței materialelor studiate a fost determinată prin microscopie electronică de scanare (SEM), cuplată cu detector de raze X cu dispersie

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

energetică (EDX). Imaginile SEM au fost înregistrate utilizând un microscop Quanta FEG 250, echipat cu un cuantificator EDAX/ZAF.

Suprafețele specifice, volumul porilor și izotermele de adsorbție-desorbție ale probelor au fost determinate prin adsorbție-desorbție de N_2 la 77 K, cu ajutorul unui instrument Micromeritics ASAP 2020, după degazarea probelor timp de 48h la 100 °C, sub vid de 8 μ mHg. Suprafața specifică a fost calculată prin metoda BET, iar distribuția dimensiunilor porilor a fost calculată prin metoda BJH pe baza izotermei de desorbție a N_2 .

Analiza termogravimetrică (TG) și calorimetria cu scanare diferențială (DSC), s-a realizat folosind un aparat Netzsch STA 449C ce permite înregistrarea simultană a curbelor TG și DSC. Curbele TG și DSC au fost înregistrate în atmosferă de aer, folosind creuzete de aluminiă. Domeniul de temperatură investigat a fost 25 - 1000 °C, la o viteză de încălzire de 10°C/minut iar masa de proba a fost de aproximativ 10 mg.

IV.3. Caracterizarea structurală și morfologică a materialelor sintetizate

IV.3.1. Analiza prin difracție de raze X

Pentru a observa dacă prin metoda de sinteză utilizată s-au obținut hidroxizi dubli stratificați de tip Mg_3Al și pentru a observa modul în care structura și cristalinitatea acestora este afectată de funcționalizarea cu lichidul ionic studiat au fost înregistrate difractogramele RX ale probelor studiate (**Figura IV.1**). Parametrii rețelei și dimensiunea cristalitelor sunt redată în **Tabelul IV.2**.

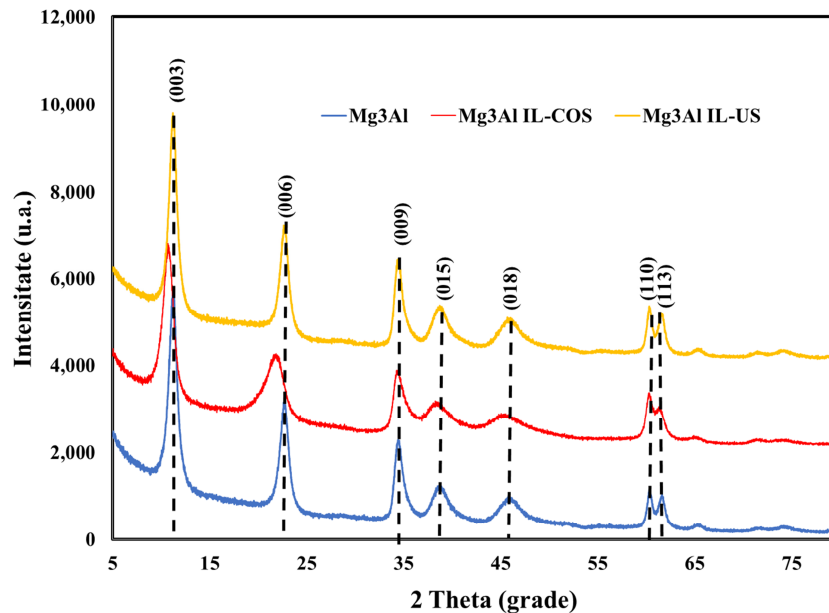


Figura IV.1. Diagramele XRD ale materialelor adsorbante studiate

Toate probele studiate au prezentat modele de difracție tipice pentru hidroxizii dubli stratificați cu structură de tip hidrotalcit. Eșantioanele au prezentat un prim vârf în jurul valorii de $2\theta=11^\circ$ (distanța - $d_{(003)} = 7,86 \text{ \AA}$ pentru Mg_3Al , $8,13 \text{ \AA}$ pentru $\text{Mg}_3\text{Al IL-COS}$ și $7,84 \text{ \AA}$ pentru $\text{Mg}_3\text{Al IL-US}$) care se datorează reflexiei planurilor (003) în structurile de tip hidrotalcit cu o stivuire romboedrică 3R a straturilor principale [267, 293].

Tabelul IV.2. Parametrii de rețea și dimensiunea cristalitelor pentru materialele sintetizate

Material	a (Å)	c (Å)	$d_{(003)}$ (Å)	D (nm)
Mg₃Al	3,073	23,58	7,86	4,86
Mg₃Al-IL-US	3,071	23,52	7,84	4,45
Mg₃Al-IL-COS	3,072	24,39	8,13	3,38

Prin înmulțirea cu trei a valorii distanței pentru primul pic se obține parametrul de rețea c , care reprezintă distanța medie dintre doi cationi adiacenți. Din datele prezentate în **Tabelul IV.2.**, $c = 23,58 \text{ \AA}$ pentru Mg_3Al , și $c = 23,52 \text{ \AA}$ pentru $\text{Mg}_3\text{Al IL-US}$, specific pentru intercalarea CO_3^{2-} în straturile intermediare ale LDH_5 [293,294]. Cele două probe, Mg_3Al și $\text{Mg}_3\text{Al-IL-US}$, prezintă picuri ascuțite și intense specifice materialelor bine cristalizate, ceea ce sugerează că funcționalizarea Mg_3Al cu clorura de metil-trialchil-amoniu prin metoda ultrasonării nu generează o dezordine a structurii LDH. În cazul probei obținute prin co-sinteză se observă o deplasare a maximelor datorate reflexiilor planurilor (003) și (006) la unghiuri 2θ mai mici, respectiv o aplatizare a acestor picuri/picuri de intensitate mai mică, ce sugerează obținerea unor probe mai amorfe. Parametrul c pentru proba $\text{Mg}_3\text{Al-IL-COS}$ prezintă o creștere de la $c=23,58 \text{ \AA}$ la $c= 24,39 \text{ \AA}$, sugerând că prin funcționalizarea Mg_3Al prin co-sinteză are loc intercalarea IL între straturile intermediare a LDH ceea ce conduce, de asemenea, la o ușoară scădere a dimensiunii cristalitelor, de la $4,86 \text{ nm}$ la $3,38 \text{ nm}$ (**Tabelul IV.2.**). Pentru toate cele trei probe s-a putut observa picul dublu caracteristic unghiului 2θ aproximativ 60° , iar prin dublarea distanței d pentru primul pic din dublet care corespunde reflexiei planurilor (110) s-au obținut parametrii având valori în jur de $3,03 \text{ \AA}$, ceea ce este în bună concordanță cu alte date prezentate în literatura de specialitate pentru materiale similare [295,296].

IV.3.2. Analiza prin spectrometrie FTIR

Spectrele FTIR ale probelor sintetizate (**Figura IV.2.**) evidențiază prezența anionilor carbonat și a apei din spațiul interstrat, precum și tipul de legături formate în materialele studiate. De asemenea, pot fi obținute informații despre modul în care lichidul ionic interacționează cu hidroxidul dublu stratificat, în funcție de metoda de sinteză a materialelor (prin ultrasonare sau co-sinteză).

Spectrul lichidului ionic clorură de metil-trialchil-amoniu (**Figura IV.2. a**) prezintă două benzi de absorbție situate la 2920 cm^{-1} și 2852 cm^{-1} atribuite grupărilor $-\text{CH}_2$ și, respectiv, $-\text{CH}_3$. Gruparea amoniu cuaternar a fost evidențiată prin apariția benzilor de absorbție la 1462 cm^{-1} și 1377 cm^{-1} [297].

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

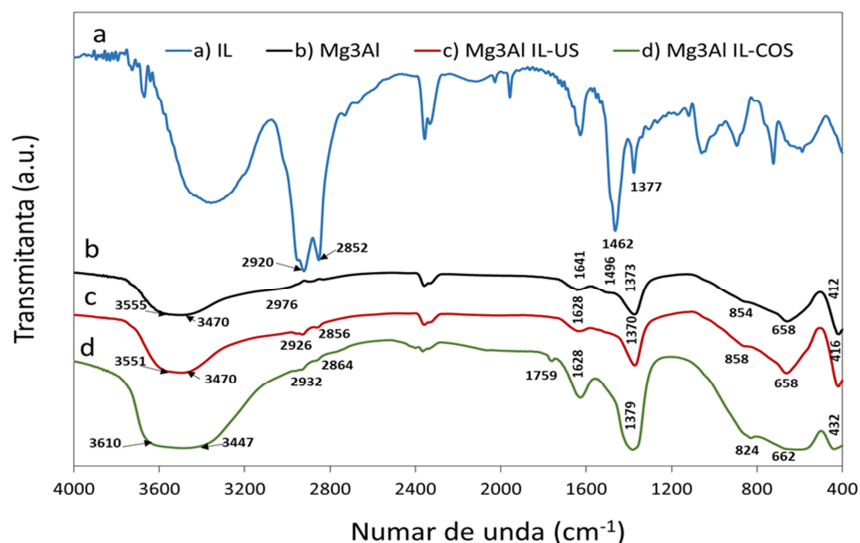


Figura IV.2. Spectrele FTIR ale probelor sintetizate

Spectrul FTIR al Mg_3Al (**Figura IV.2. b**) conține benzile de absorbție specifice unei probe de hidroxid dublu stratificat cu anionul carbonat. Banda largă de la aproximativ 3500 cm^{-1} este rezultatul mai multor benzi care se suprapun parțial în această regiune: o bandă la 3555 cm^{-1} care ar putea fi datorată hidroxidului coordonat atât de Mg cât și de Al, o altă bandă la 3470 cm^{-1} care ar putea fi atribuită legăturii Al - OH și un umăr la 2976 cm^{-1} atribuit modului de legătură $CO_3^{2-} - H_2O$ al anionului carbonat și apei în regiunea interstrat [298]. Banda de absorbție situată la 1641 cm^{-1} este atribuită modului de curbură al moleculelor de apă din regiunea interstrat. Banda de la 1373 cm^{-1} și umărul de la 1496 cm^{-1} ar putea fi atribuite întinderii asimetrice ν_3 carbonatului interstrat, divizarea benzii fiind un semn al simetriei scăzute a anionului în spațiul interstrat, probabil din cauza legăturii de hidrogen cu grupele hidroxil sau cu moleculele de apă [299]. Cele două benzi de la 854 cm^{-1} și 658 cm^{-1} sunt caracteristice modurilor de vibrație ν_2 și ν_4 ale grupului carbonat. Banda de absorbție situată la 412 cm^{-1} este atribuită modului de vibrație al rețelei octaedrice a hidrotalcitului [300].

Spectrul probei Mg_3Al -IL-US (**Figura IV.2. c**) prezintă toate benzile observate în proba Mg_3Al . Singurele diferențe vizibile între spectrele FTIR ale probelor de Mg_3Al și Mg_3Al -IL-US sunt: prezența benzilor de absorbție atribuite grupărilor - CH_2 și - CH_3 din IL (observate la 2926 cm^{-1} și 2856 cm^{-1}), care se suprapun cu banda atribuită $CO_3^{2-} - H_2O$ (modul de punte al carbonatului și apei în regiunea interstrat) și deplasarea benzii atribuite modului de curbură al moleculelor de apă de la 1641 cm^{-1} (observată în spectrul probei de Mg_3Al) la 1628 cm^{-1} . Această deplasare ar putea fi o consecință a slăbirii legăturii de hidrogen dintre apă și stratul de hidroxid datorită hidrofobității lichidului ionic. Slăbirea legăturilor dintre apă și stratul de hidroxid este în concordanță cu constatările privind analiza termică, unde curba DSC a probei Mg_3Al -IL-US (**Figura IV.5.**) a sugerat că pierderea apei dintre straturi are loc la temperaturi mai scăzute.

Datorită modului diferit de sinteză, proba Mg_3Al -IL-COS prezintă mai multe modificări în spectrul FTIR (**Figura IV.2. d**), ca o consecință a prezenței lichidului

ionic în spațiul dintre straturi. Banda de la aproximativ 3500 cm^{-1} este mai largă, probabil din cauza interacțiunii dintre IL și stratul de hidroxid, ceea ce face ca legăturile Mg-OH și Al-OH să își modifice lungimea. Dubletul atribuit grupărilor -CH₂ și -CH₃ din IL se găsește la 2932 cm^{-1} și 2864 cm^{-1} . Din cauza acestui dublet, banda atribuită modului de legătură carbonat - apă nu este vizibilă. În plus, banda atribuită modului de flexiune al moleculelor de apă este deplasată la 1628 cm^{-1} și în spectru apare un nou umăr situat la 1759 cm^{-1} . Prezența acestui nou umăr poate fi explicată prin prezența unor cantități mici de molecule de apă coordonate la un cation [298]. Această supoziție este în concordanță cu studiile termoanalitice, curba DSC a probei Mg₃Al-IL-COS prezentând un singur vârf endotermic datorat pierderii de apă, semn al modificărilor structurale aduse de lichidul ionic hidrofob. De asemenea, prezența IL în regiunea interstrat este demonstrată de deplasarea benzii atribuite modului de vibrație ν_2 al grupării carbonat, de la aproximativ 850 cm^{-1} (în probele Mg₃Al și Mg₃Al-IL-US) la 824 cm^{-1} , ceea ce ar putea fi explicat printr-o modificare a interacțiunii dintre anionul carbonat prezent în spațiul interstrat și stratul de hidroxid. Umărul endotermic de la $480\text{ }^\circ\text{C}$, găsit doar pe curba DSC a materialului (**Figura IV.5.**), a fost atribuit procesului de decarbonizare și ar putea fi o consecință a acestei modificări a modului de vibrație a anionului carbonat.

IV.3.3. Analiza structurală prin adsorbție-desorbție de N₂

Izotermele de adsorbție-desorbție ale materialelor sintetizate sunt prezentate în **Figura IV.3.** Suprafețele BET și volumul porilor calculate pentru aceste probe sunt prezentate în **Tabelul IV.3.** Suprafețele specifice scad în ordinea: Mg₃Al > Mg₃Al-IL-US > Mg₃Al-IL-COS.

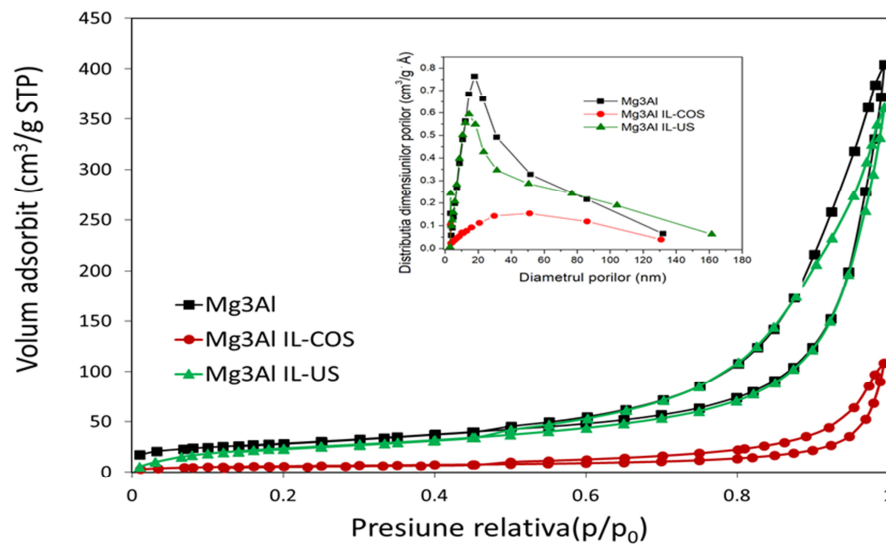


Figura IV.3. Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂. Inserare: distribuția dimensiunilor porilor

Tabelul IV.3. Suprafața specifică și volumul porilor pentru materialele sintetizate

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
Mg₃Al	102	0,628
Mg₃Al-IL-US	93,9	0,560
Mg₃Al-IL-COS	22,2	0,168

Indiferent de metoda de obținere, toate izotermele sunt de tipul IV în conformitate cu clasificarea IUPAC și aparțin buclei de histereză de tip H₃. Acest tip de izotermă este asociat cu condensarea capilară care are loc în mezopori, nu prezintă nicio limitare a adsorbției la p/p_0 ridicat și se observă la agregate de particule în formă de plăci care dau naștere la pori în formă de fantă. Cu toate acestea, se observă o diferență între materialele Mg₃Al și Mg₃Al-IL-US, pe de o parte, și materialul Mg₃Al-IL-COS, pe de altă parte, în ceea ce privește volumul de N₂ adsorbit, care ar putea fi corelat cu distribuția diametrului porilor. Pentru probele Mg₃Al și Mg₃Al IL-US, mezoporii, cu dimensiuni între 10 și 20 nm, au o contribuție majoră la proprietățile texturale, în timp ce domeniul de distribuție a diametrului porilor probei Mg₃Al IL-COS este mai larg, prezentând mezopori mari și macropori, cu dimensiuni între 30 și 70 nm.

IV.3.4. Caracterizarea morfologică

Morfologia suprafețelor se observă din imaginile SEM ale probelor, prezentate în **Figura IV.4.** împreună cu spectrele EDX. Se observă că morfologia probei Mg₃Al se prezintă sub forma unor hexagoane așezate ordonat în straturi suprapuse, specifică hidroxizilor dubli stratificați. Prin funcționalizarea acestuia cu clorura de metil trialchil amoniu prin co-sinteză, se observă că proba obținută prezintă o modificare de rețea, straturile sunt dezordonate datorită pătrunderii lichidului ionic între straturi, suprafața probei prezentându-se sub forma unor flori de bumbac. În cazul funcționalizării prin ultrasonare a LDH această dezordine de rețea nu are loc, se observă doar atașarea lichidului ionic la suprafața suportului solid sub forma unei pelicule ceea ce conduce la o omogenizare a acesteia.

Din spectrele EDX (**Figura IV.4.**) ale materialelor sintetizate este confirmată funcționalizarea Mg₃Al cu clorura de metil trilachil amoniu datorită apariției în spectre a picurilor specifice Cl și N, elemente caracteristice lichidului ionic studiat.

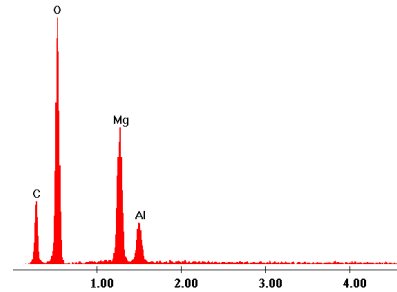
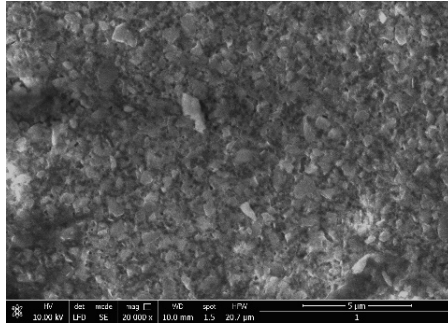
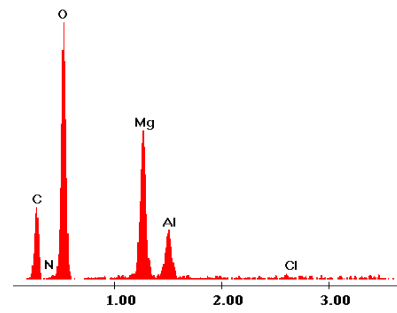
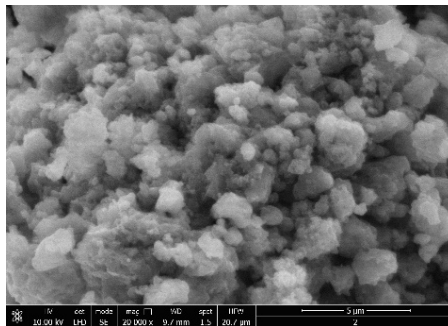
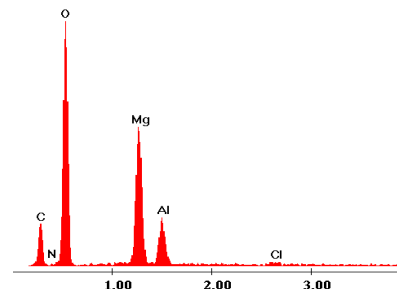
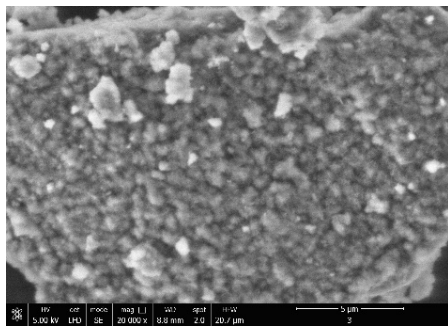
Mg₃AlMg₃Al-IL-COSMg₃Al-IL-US

Figura IV.4. Imaginile SEM și spectrele EDX ale materialelor sintetizate

IV.3.5. Analiza termică

Analiza termică (**Figura IV.5.**) prezintă comportamentul probelor la încălzirea până la 1000 °C. Pentru proba de Mg₃Al, principalele procese de descompunere termică (deshidratare, dehidroxilare și decarbonizare) au loc în intervalele de temperatură: 20 - 300, 300 - 700 și peste 700 °C. În primul interval de temperaturi, diagrama DSC a probei de Mg₃Al arată un umăr endotermic la cca 85 °C, datorat pierderii apei adsorbite și un pic endotermic la 188 °C care se datorează pierderii moleculelor de apă dintre straturi (deshidratare) și dehidroxilării parțiale (unele molecule de apă formate prin recombinația grupărilor hidroxil din stratul asemănător brucitului ar putea fi pierdute la această temperatură) [301].

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

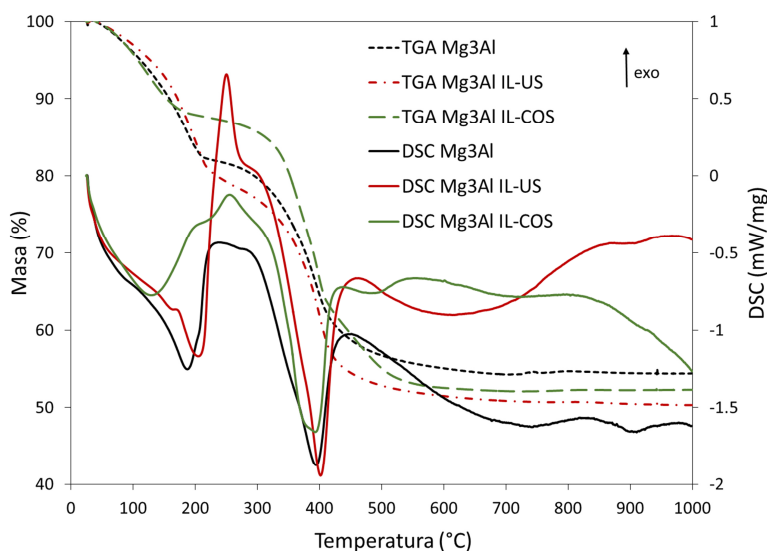


Figura IV.5. Curbele termoanalitice ale probelor sintetizate

Pierdere de masă în acest interval de temperatură este de 17,6 %. În cel de-al doilea interval de temperatură, se dezvoltă o pierdere masivă de masă (28,0 %), cu un vârf endotermic plasat la 395 °C ce se datorează dehidroxilării totale și decarbonizării parțiale a LDH. Un pic endotermic larg și un alt pic endotermic cu maxime la aproximativ 740 °C și, respectiv, la 905 °C sunt atribuite decarbonizării totale a materialului și formării oxizilor metalici micști. Pierdere totală de masă datorată descompunerii probei Mg_3Al este de 45,7 %.

Prin comparație, pentru proba Mg_3Al -IL-US, curba DSC relevă un umăr endotermic datorat pierderii apei adsorbite la cca 70 °C, un alt umăr endotermic la 166 °C și un pic endotermic la 206 °C. Prezența a două picuri datorate pierderii moleculelor de apă interstrat și a dehidroxilării parțiale, în loc de unul singur, și deplasarea temperaturii maxime la valori mai mici pentru umeri și la o valoare mai mare pentru pic (în comparație cu proba Mg_3Al) ar putea fi o consecință a interacțiunii IL organic cu moleculele de apă adsorbite fizic și cu cele plasate în spațiul interstrat al LDH. Pierdere de masă pentru acest interval de temperatură este de 19,1%, mai mare decât pierdere de masă a probei Mg_3Al , ceea ce sugerează că IL interacționează, de asemenea, cu anionii de hidroxil din stratul LDH, forțând procesul de dehidroxilare să aibă loc la temperaturi mai scăzute. Picul exotermic ascuțit cu maxim la 251 °C și umărul exotermic la aproximativ 300 °C par să se datoreze combustiei lanțului organic al lichidului ionic. Aceste picuri exotermice s-au suprapus peste picul endotermic cu maxim la 402 °C, care se datorează dehidroxilării și decarbonizării LDH, iar pierdere de masă pentru acest interval de temperatură este de 30,2 %. Picul endotermic larg la cca 630 °C și umărul mic la aproximativ 900 °C se datorează formării de oxizi metalici micști. Pierdere totală de masă pentru materialul Mg_3Al -IL-US este de 49,3 %.

Comportamentul curbelor termoanalitice ale probei Mg_3Al -IL-COS este ușor diferit de al celorlalte două probe. Datorită faptului că lichidul ionic este plasat în spațiul dintre straturi, acesta a înlocuit probabil moleculele de apă și a interacționat

cu anionii de carbonat plasați în spațiul interstrat și cu anionii hidroxil de pe stratul de tip brucit. Astfel, în primul interval de temperatură (20 - 200 °C), curba DSC prezintă un singur pic endotermic cu maximum la 129 °C, în loc de două sau trei picuri endoterme, așa cum s-a observat la celelalte probe. De asemenea, pierderea de masă pentru acest interval de temperatură este cea mai mică (12,5%). Picul exotermic datorat combustiei lichidului ionic s-a deplasat la o temperatură mai mare decât în cazul probei Mg₃Al-IL-US (256 °C față de 251 °C), sugerând că a fost nevoie de o energie mai mare pentru a rupe unele interacțiuni dintre IL și LDH. De asemenea, picul endotermic datorat dehidroxilării și decarbonizării materialului este mai larg, maximum său fiind observat între 375 și 396 °C, este urmat de un pic endotermic la 480 °C, iar pierderea de masă în acest al doilea interval de temperatură (200 - 700 °C) a fost cea mai mare, 35,3%. La temperaturi mai mari de 700 °C, apare un umăr endotermic datorat formării de oxizi metalici micști, cristalini. Pierderea totală de masă a acestui material este de 47,9 %.

IV.4. Concluzii parțiale

- ✓ Studiile ce fac obiectul acestui capitol au vizat sinteza și caracterizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg₃Al ca atare și funcționalizat cu clorura de metil trialchil amoniu. Sinteza LDH s-a realizat prin metoda co-precipitării la suprasaturație joasă. Funcționalizarea acestuia cu IL studiat s-a efectuat prin două metode ultrasonare, sau co-sinteză;
- ✓ Spectrele de difracție RX ale probelor sintetizate au prezentat modele de difracție tipice pentru hidroxizii dubli stratificați cu structură de tip hidrotalcit. Funcționalizarea Mg₃Al cu clorura de metil trialchil amoniu prin metoda ultrasonării nu generează o dezordine a structurii LDH. Prin funcționalizarea Mg₃Al prin co-sinteză are loc intercalarea IL între straturile intermediare a LDH;
- ✓ Valorile parametrului de rețea "c" sunt apropiate pentru Mg₃Al și Mg₃Al-IL-US, valori specifice pentru intercalarea CO₃²⁻ în straturile intermediare a LDH, în timp ce pentru proba Mg₃Al-IL-COS acest parametru prezintă o valoare mai mare indicând intercalarea interstrat a clorurii de metil trialchil amoniu;
- ✓ Spectrele FT-IR ale probelor Mg₃Al și Mg₃Al-IL-US au fost asemănătoare și au pus în evidență benzile de absorbție caracteristice hidroxizilor dubli stratificați. Singurele diferențe vizibile între spectrul FTIR al probei de Mg₃Al și Mg₃Al-IL-US sunt: prezența benzilor de absorbție atribuite grupărilor - CH₂ și - CH₃ din IL (observate la 2926 cm⁻¹ și 2856 cm⁻¹). Spectrul FT-IR al probei Mg₃Al-IL-COS prezintă mai multe modificări ca o consecință a prezenței lichidului ionic în spațiul dintre straturi și datorită interacțiunii dintre IL și stratul de hidroxid;
- ✓ Suprafețele specifice, respectiv volumul porilor scad în ordinea: Mg₃Al > Mg₃Al-IL-US > Mg₃Al-IL-COS, ce se corelează cu distribuția diametrului porilor, confirmând de asemenea prezența lichidului ionic la suprafață sau în zona interstrat în cazul probelor de Mg₃Al funcționalizat prin cele două metode;
- ✓ Imaginile SEM prezintă morfologia probei Mg₃Al sub forma unor hexagoane așezate ordonat în straturi suprapuse, specifică hidroxizilor dubli stratificați. Prin funcționalizarea acestuia cu clorura de metil trialchil amoniu prin co-sinteză, se observă că proba obținută prezintă o modificare de rețea, straturile sunt dezordonate datorită pătrunderii lichidului ionic între straturi, în timp ce în cazul funcționalizării prin ultrasonare, se observă doar atașarea lichidului ionic la suprafața suportului solid sub forma unei pelicule. Spectrele EDX ale materialelor sintetizate este confirmă funcționalizarea Mg₃Al cu clorura de metil

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

trilachil amoniu datorită apariției în spectre a picurilor specifice Cl și N, elemente caracteristice lichidului ionic studiat;

- ✓ Prin analiza termică s-au evidențiat principalele procese de descompunere termică (deshidratare, dehidroxilare și decarbonizare) pentru proba de Mg_3Al , cu o pierdere totală de masă de 45,7%. În cazul probei funcționalizate prin ultrasonare pierderea de masă datorată proceselor de deshidratare și dehidroxilare este mai mare, aspect atribuit interacțiunii IL cu moleculele de apă adsorbite fizic și cu cele plasate în spațiul interstrat al LDH. Datorită interacțiunii IL cu anionii de hidroxil din stratul LDH, procesul de dehidroxilare are loc la temperaturi mai scăzute. În cazul probei obținute prin co-sinteză, IL a înlocuit apa interstrat astfel că în acest caz pierderea de masă datorată primelor procese de descompunere termică este cea mai mică. Procesul de combustie a lichidului ionic s-a deplasat la o temperatură mai mare decât în cazul probei Mg_3Al -IL-US (256°C față de 251°C), sugerând că a fost nevoie de o energie mai mare pentru a rupe unele interacțiuni dintre IL și LDH.

Capitolul V. Aplicarea materialelor sintetizate în procesul de adsorbție a diclofenacului din soluții apoase

V.1. Obiective

În cadrul acestui capitol obiectivul principal a constat în determinarea performanțelor adsorbitive ale materialelor sintetizate și caracterizate în procesul de tratare apelor cu conținut de diclofenac. Astfel s-au trasat următoarele obiective specifice:

- Studiul eficienței procesului de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate în funcție de o serie de parametri fizico-chimici: pH-ul inițial al soluției apoase, timpul de agitare al masei de reacție, temperatura, respectiv concentrația inițială a soluției de DCF;
- Interpretarea datelor obținute prin studii cinetice, termodinamice și de echilibru în vederea stabilirii condițiilor optime de tratare a apelor cu conținut de DCF și a mecanismului ce stă la baza îndepărtării poluantului selectat cu ajutorul materialelor dezvoltate.

V.2. Modul de lucru

Materialele sintetizate și caracterizate au fost utilizate ca materiale adsorbante în procesul de îndepărtare a diclofenacului din soluții apoase. S-a studiat eficiența acestora în procesul de adsorbție a DCF în funcție de o serie de parametri fizico-chimici: pH-ul inițial al soluției apoase, timpul de agitare al masei de reacție, temperatura, respectiv concentrația inițială a soluției de DCF.

În prima etapă s-a studiat influența pH-ului asupra capacității de adsorbție dezvoltată de materialele studiate. În acest sens studiile de adsorbție au fost conduse la valori inițiale ale pH-ului masei de reacție cuprinse în intervalul 4-10. În afara acestui interval hidroxizii dubli stratificați se solubilizează. Ceilalți parametri fizico-chimici studiați au fost menținuți constanți (concentrația inițială a DCF, $C_0 = 10 \text{ mg/L}$; timpul de agitare, $t=60 \text{ min}$; temperatura $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Studiile privind influența timpului de agitare asupra capacității adsorbitive a materialelor studiate în procesul de îndepărtare a DCF s-au realizat în intervalul 15-180 min, utilizând 3 concentrații inițiale diferite a soluțiilor de DCF (10, 20 și 30 mg DCF/L) la 3 temperaturi (25, 40 și 55 $^\circ\text{C}$), pH-ul inițial al soluțiilor fiind în jurul valorii 7. Pentru a determina capacitatea maximă de adsorbție a materialelor sintetizate dezvoltată în procesul de îndepărtare a DCF din soluții apoase, s-au efectuat studii variind concentrația inițială a soluțiilor de DCF (5-400 mg/L) menținând ceilalți parametri la valorile optime determinate anterior: pH=7, $t=60 \text{ min}$, $T=25^\circ\text{C}$. În toate studiile de adsorbție raportul solid-lichid (material adsorbant:soluție cu conținut de DCF) S:L=1:1 (0,025 g material adsorbant în 25 mL soluție cu conținut de DCF).

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Capacitatea de adsorbție a materialelor studiate s-a determinat cu ajutorul ecuației (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1),$$

unde: q_e – capacitatea la echilibru dezvoltată de materialele sintetizate, mg DCF/g material adsorbant;

C_0 – concentrația inițială a DCF din soluțiile apoase, mg/L;

C_e – concentrația la echilibru a DCF, mg/L;

V – volumul soluției cu conținut de DCF utilizat în procesul de adsorbție, L;

m – masa de material adsorbant utilizată în procesul de adsorbție, g.

Gradul de îndepărtare a DCF (η , %) din soluții apoase s-a determinat cu ajutorul relației (2):

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (2),$$

unde termenii au aceeași semnificație prezentată anterior.

Concentrația DCF s-a determinat prin spectrofotometrie în UV-VIS, utilizând un spectrofotometru Varian Cary 50. Pentru determinarea concentrației diclofenacului s-a utilizat o dreaptă de calibrare la lungimea de undă de 275 nm (**Tabelul V.1.** și **Figura V.1.**). Soluțiile de concentrații diferite de DCF s-au obținut prin diluarea unei soluții stoc de 1 g/L DCF.

Concentrațiile reziduale ale DCF s-au calculat cu formula:

$$C = \frac{\text{Abs} - 0,0354}{0,0313} \quad (3),$$

Tabelul V.1. Datele necesare obținerii dreptei de etalonare la lungimea de undă de 275 nm

Nr. probei	Concentrația (mg/L)	Absorbanța
0	0	0
1	0,5	0,0349
2	1	0,0547
3	2	0,0908
4	4	0,1797
5	6	0,2118
6	8	0,2777
7	10	0,3723
8	12	0,4282
9	15	0,5227
10	20	0,6497
11	30	0,9597

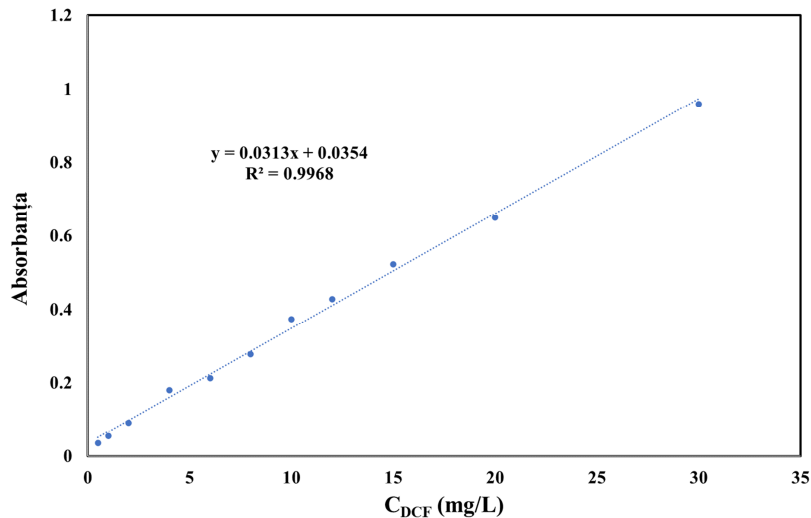


Figura V.1. Dreapta de etalonare utilizată pentru determinarea concentrațiilor de DCF

V.3. Studii de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate

V.3.1. Influența pH-ului

Rezultatele experimentale privind studiul adsorbției diclofenacului (DCF) pe materialele sintetizate în condiții de variație a pH-ului sunt prezentate în **Tabelul V.2.** și **Figura V.2.**

Tabelul V.2. Dependența de pH a capacității de adsorbție a materialelor studiate

Material adsorbant	m (g)	pH	C _f (mg/L)	q (mg/g)	η (%)
Mg₃Al	0,0254	4	9,19	0,795	8,08
	0,0251	6	8,50	1,48	14,9
	0,0258	7	8,69	1,26	13,1
	0,0258	8	9,31	0,665	6,86
	0,0257	10	8,71	1,25	12,8
Mg₃Al-IL-COS	0,0255	4	3,59	6,28	64,1
	0,0255	6	2,03	7,81	79,6
	0,0250	7	2,18	8,31	83,1
	0,0255	8	5,16	4,74	48,3
	0,0257	10	2,22	7,56	77,7
Mg₃Al-IL-US	0,0255	4	5,11	4,79	48,8
	0,0256	6	4,57	5,30	54,2
	0,0255	7	4,30	5,58	56,9
	0,0253	8	8,83	1,14	11,6
	0,0253	10	5,80	4,14	41,9

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

În procesele de adsorbție, pH-ul inițial al soluțiilor joacă un rol important datorită faptului că influențează suprafața adsorbantului. Se poate observa că o dată cu creșterea pH-ului inițial al soluțiilor de DCF de la 4 la 7, capacitatea de adsorbție a tuturor materialelor studiate crește. La valori ale pH-ului = 8 are loc o scădere atât a gradului de eliminare a DCF din soluție cât și a capacității de adsorbție a materialelor studiate. La valori și mai mari apare o nouă creștere a parametrilor investigați, aspect atribuit unui proces de aglomerare a DCF și nu procesului de adsorbție. Aspectele prezentate conduc la concluzia că valoarea optimă a pH-ului pentru care se atinge capacitatea maximă de adsorbție în condițiile de lucru date este 7. Această valoare a pH-ului a fost utilizată în studiile de adsorbție ulterioare [294].

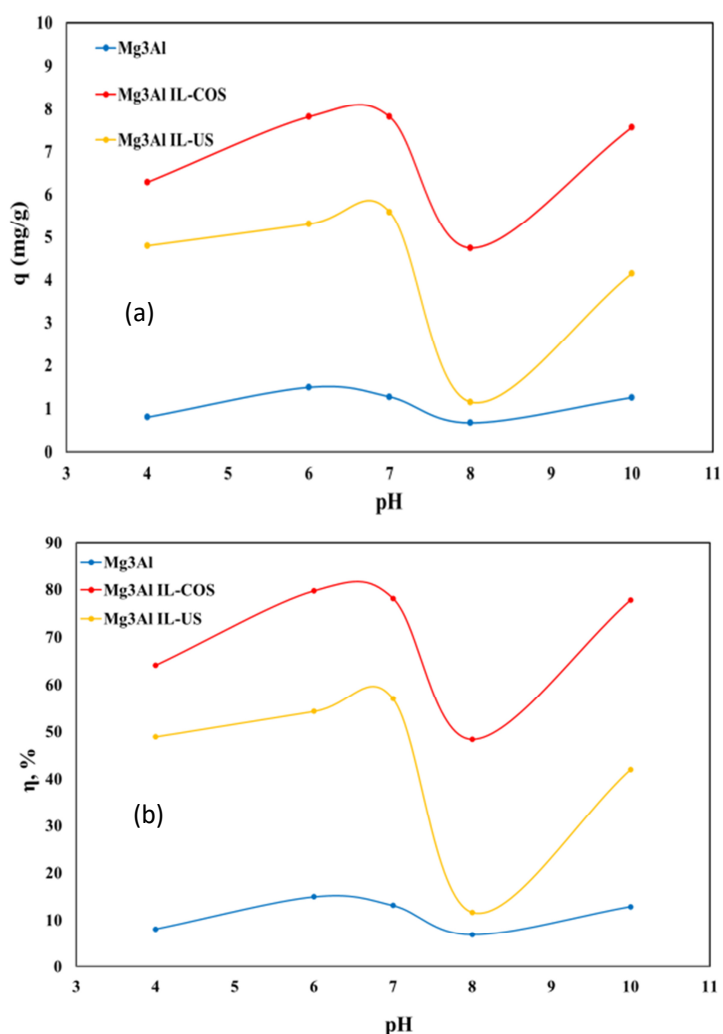


Figura V.2. Efectul pH-ului inițial al soluției de diclofenac asupra capacității de adsorbție a materialelor studiate (a) și asupra gradului de îndepărtare a DCF din soluții apoase (b)

V.3.2. Studii cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate

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

Datele experimentale și de calcul privind dependența capacității de adsorbție a materialelor luate în studiu funcție de timpul de contact pentru 3 concentrații inițiale ale DCF la 3 temperaturi diferite sunt prezentate în **Tabelele V.3. - V.5.** și **Figurile V.3. - V.5.**

Pentru toate materialele studiate și pentru toate concentrațiile inițiale ale DCF, capacitatea de adsorbție a materialelor crește cu creșterea timpului de contact până la 60 minute, după care rămâne constantă. La valori ale timpului de adsorbție mai mari de 60 minute, capacitatea de adsorbție rămâne practic constantă, probabil datorită ocupării siturilor active de la nivelul suprafeței adsorbantilor. O dată cu creșterea concentrației inițiale a DCF din soluțiile apoase se intensifică și eficiența de adsorbție a materialelor studiate. Capacitatea de adsorbție prezintă de asemenea o creștere ușoară și cu creșterea temperaturii de lucru. Această creștere este nesemnificativă și ca atare, conducerea procesului de adsorbție la temperaturi mai ridicate nu se justifică din punct de vedere economic. Timpul de 60 de minute a fost considerat timpul optim de contact, respectiv timpul necesar atingerii echilibrului de adsorbție [294].

Cinetica adsorbției este o caracteristică importantă ce definește eficiența procesului de adsorbție. Pentru clarificarea mecanismului de adsorbție a diclofenacului pe materialele sintetizate și identificarea modelului care validează datele experimentale, au fost utilizate trei modele cinetice: modelul cinetic de pseudo-ordin unu, modelul cinetic de pseudo-ordin doi și modelul difuziei intraparticulă [302].

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Tabelul V.3. Dependența capacității de adsorbție a materialelor studiate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 25°C

Material adsorbant	Timp (min)	$C_0 = 10 \text{ mg DCF/L}$			$C_0 = 20 \text{ mg DCF/L}$			$C_0 = 30 \text{ mg DCF/L}$					
		m (g)	C_r (mg/L)	q (mg/g)	η (%)	m (g)	C_r (mg/L)	q (mg/g)	η (%)	m (g)	C_r (mg/L)	q (mg/g)	η (%)
Mg₃Al	15	0,0255	9,60	0,392	4,00	0,0253	19,1	0,806	4,08	0,0255	28,7	1,22	4,16
	30	0,0253	9,24	0,746	7,55	0,0251	18,4	1,51	7,6	0,0256	28,05	1,90	6,50
	60	0,0258	8,69	1,26	13,1	0,0256	17,9	2,05	10,5	0,0253	26,9	3,02	10,1
	90	0,0255	8,65	1,31	13,4	0,0254	17,9	2,061	10,4	0,0254	26,8	3,09	10,4
	120	0,0252	8,62	1,36	13,7	0,0252	17,9	2,081	10,4	0,0256	26,7	3,10	10,5
	180	0,0254	8,62	1,35	13,7	0,0251	17,8	2,094	10,5	0,0252	26,7	3,18	10,6
Mg₃Al-IL-COS	15	0,0254	7,45	2,50	25,4	0,0252	12,10	7,83	39,4	0,0254	11,5	18,1	61,5
	30	0,0255	5,44	4,46	45,5	0,0255	8,41	11,3	57,9	0,0254	9,70	19,9	67,6
	60	0,0250	2,18	7,80	78,1	0,0255	4,45	15,2	77,7	0,0255	6,88	23,1	77,05
	90	0,0252	2,11	7,81	78,8	0,0254	4,46	15,2	77,6	0,0251	6,78	23,1	77,3
	120	0,0252	2,12	7,81	78,8	0,0253	4,51	15,2	77,4	0,0251	6,76	23,1	77,4
	180	0,0250	2,19	7,80	78,1	0,0254	4,47	15,2	77,6	0,0252	6,64	23,1	77,8
Mg₃Al-IL-US	15	0,0253	8,31	1,66	16,8	0,0253	16,1	3,78	19,1	0,0252	19,3	10,5	35,5
	30	0,0257	7,03	2,88	29,6	0,0256	13,6	6,24	31,9	0,0254	16,7	13,0	44,1
	60	0,0255	4,30	5,58	56,9	0,0253	8,72	11,1	56,4	0,0255	13,1	16,5	56,2
	90	0,0254	4,24	5,66	57,5	0,0253	8,67	11,1	56,6	0,0255	12,9	16,7	56,8
	120	0,0256	4,19	5,67	58,1	0,0250	8,73	11,2	56,3	0,0254	13,02	16,7	56,6
	180	0,0254	4,29	5,61	57,0	0,0255	8,48	11,2	57,6	0,0252	12,9	16,9	56,9

Tabelul V.4. Dependența capacității de adsorbție a materialelor studiate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 40°C

Material adsorbant	Timp (min)	C ₀ =10 mg DCF/L		C ₀ =20 mg DCF/L		C ₀ =30 mg DCF/L		η (%)	q (mg/g)	m (g)	C _r (mg/L)	q (mg DCF/L)	η (%)
		m (g)	C _r (mg/L)	q (mg/g)	η (%)	m (g)	C _r (mg/L)						
Mg ₃ Al	15	0,0255	9,46	0,52	5,4	0,0252	19,2	0,720	3,63	0,0255	28,9	1,06	3,62
	30	0,0252	9,18	0,80	8,10	0,0254	18,5	1,41	7,20	0,0255	27,9	1,97	6,70
	60	0,0252	8,62	1,36	13,7	0,0252	17,8	2,11	10,6	0,0250	26,4	3,59	11,9
	90	0,0252	8,61	1,37	13,8	0,0254	17,8	2,14	10,9	0,0251	26,3	3,59	12,0
	120	0,0254	8,60	1,36	13,9	0,0251	17,8	2,15	10,8	0,0252	26,3	3,58	12,1
	180	0,0253	8,59	1,38	14,02	0,0250	17,8	2,15	10,7	0,0254	26,2	3,66	12,4
Mg ₃ Al-IL-COS	15	0,0254	7,51	2,44	24,8	0,0254	11,9	7,95	40,4	0,0254	9,78	19,9	67,4
	30	0,0253	5,12	4,81	48,7	0,0255	7,95	11,8	60,2	0,0252	7,71	22,1	74,3
	60	0,0251	1,60	8,36	83,9	0,0256	4,53	15,1	77,3	0,0250	3,56	26,4	88,1
	90	0,0251	1,59	8,37	84,04	0,0252	4,48	15,3	77,6	0,0251	3,49	26,4	88,3
	120	0,0253	1,52	8,37	84,7	0,0251	4,36	15,5	78,2	0,0254	3,20	26,3	89,3
	180	0,0253	1,51	8,38	84,8	0,0252	4,28	15,5	78,5	0,0250	3,61	26,3	87,9
Mg ₃ Al-IL-US	15	0,0251	8,42	1,57	15,7	0,0255	15,8	4,03	20,5	0,0250	13,9	16,0	53,3
	30	0,0252	7,01	2,96	29,9	0,0255	13,1	6,78	34,6	0,0255	11,0	18,5	63,2
	60	0,0251	4,23	5,74	57,7	0,0255	7,75	12,0	61,2	0,0253	5,89	23,8	80,3
	90	0,0254	4,20	5,70	57,9	0,0250	7,65	12,3	61,8	0,0252	5,75	24,0	80,8
	120	0,0250	4,20	5,79	57,9	0,0253	7,45	12,3	62,7	0,0252	5,69	24,1	81,0
	180	0,0253	4,20	5,72	57,9	0,0253	7,40	12,4	62,9	0,0252	5,63	24,1	81,2

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Tabelul V.5. Dependența capacității de adsorbție a materialelor studiate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 55°C

Material adsorbant	Timp (min)	$C_0=10 \text{ mg DCF/L}$		$C_0=20 \text{ mg DCF/L}$		$C_0=30 \text{ mg DCF/L}$		η (%)	q (mg/g)	η (%)	m (g)	C_r (mg/L)	q (mg/g)	η (%)	m (g)	C_r (mg/L)	q (mg/g)	η (%)
		m (g)	C_r (mg/L)	q (mg/g)	η (%)	m (g)	C_r (mg/L)											
Mg₃Al	15	0,0250	9,51	0,481	34,8	0,0254	19,2	0,783	3,98	0,0254	29,01	0,971	3,29					
	30	0,0252	9,18	0,804	8,10	0,0253	18,6	1,34	6,80	0,0253	28,1	1,87	6,33					
	60	0,0254	8,57	1,40	14,3	0,0252	17,7	2,23	11,2	0,0251	26,3	3,60	12,08					
	90	0,0253	8,56	1,41	14,3	0,0256	17,6	2,25	11,5	0,025	26,3	3,68	12,2					
	120	0,0255	8,53	1,44	14,7	0,0254	17,6	2,29	11,6	0,0254	26,2	3,64	12,3					
	180	0,0254	8,54	1,43	14,5	0,025	17,6	2,31	11,5	0,0252	26,2	3,68	12,3					
Mg₃Al-IL-COS	15	0,0252	6,89	3,09	31,1	0,0254	11,7	8,10	41,1	0,025	9,85	20,1	67,1					
	30	0,0251	4,65	5,32	53,5	0,025	7,49	12,50	62,5	0,0255	5,99	23,5	80,02					
	60	0,0252	1,45	8,48	85,5	0,025	3,91	16,08	80,4	0,0252	2,48	27,2	91,7					
	90	0,0253	1,44	8,45	85,5	0,0255	3,14	16,5	84,2	0,0251	2,20	27,6	92,6					
	120	0,0252	1,43	8,49	85,6	0,0252	3,23	16,6	83,8	0,0255	2,18	27,2	92,7					
	180	0,0251	1,43	8,53	85,6	0,0254	3,18	16,5	84,1	0,0252	2,47	27,3	91,7					
Mg₃Al-IL-US	15	0,0254	8,02	1,95	19,8	0,0253	15,3	4,55	23,03	0,0253	13,03	16,7	56,5					
	30	0,0250	6,23	3,77	37,7	0,025	12,5	7,43	37,1	0,0255	10,3	19,2	65,5					
	60	0,0253	3,90	6,03	61	0,0251	6,97	12,9	65,1	0,0255	4,68	24,8	84,3					
	90	0,0256	3,89	5,96	61,05	0,0251	6,90	13,04	65,4	0,0252	4,69	25,1	84,3					
	120	0,0255	3,87	6,01	61,25	0,0252	6,72	13,1	66,3	0,0252	4,70	25,09	84,3					
	180	0,0250	3,75	6,25	62,5	0,0254	6,62	13,1	66,8	0,025	4,74	25,2	84,2					

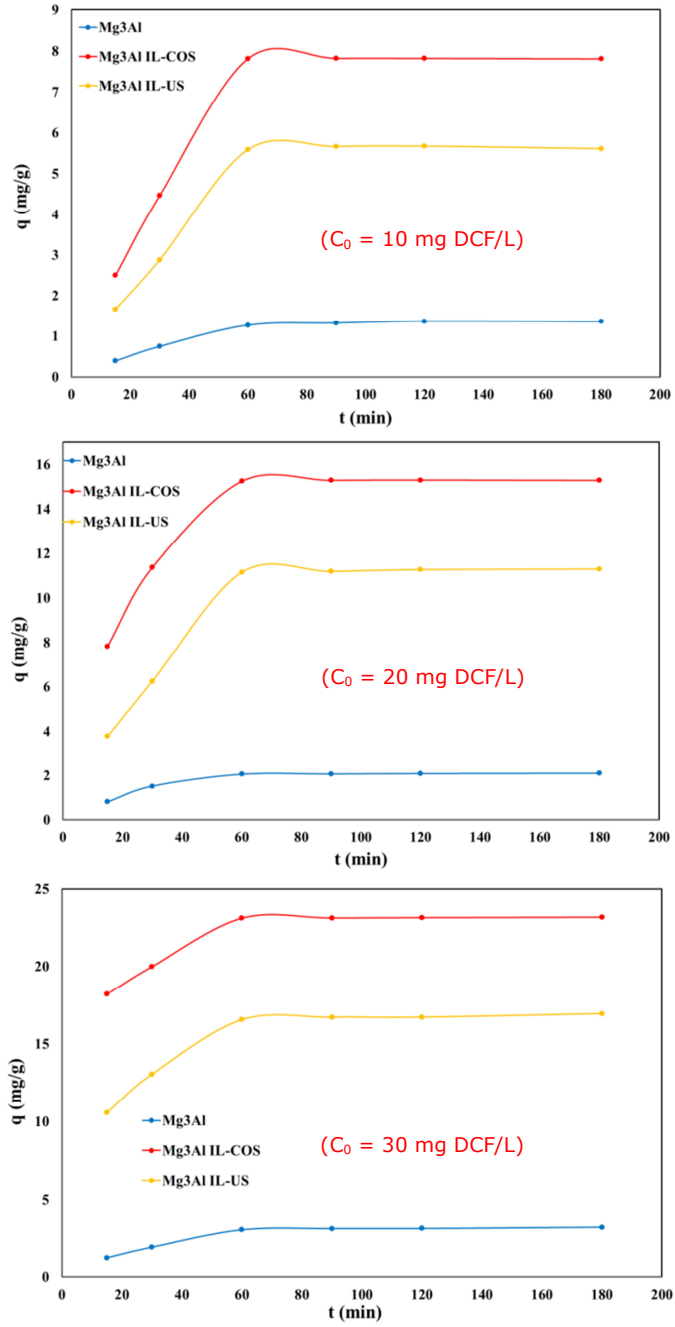


Figura V.3. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 25°C

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

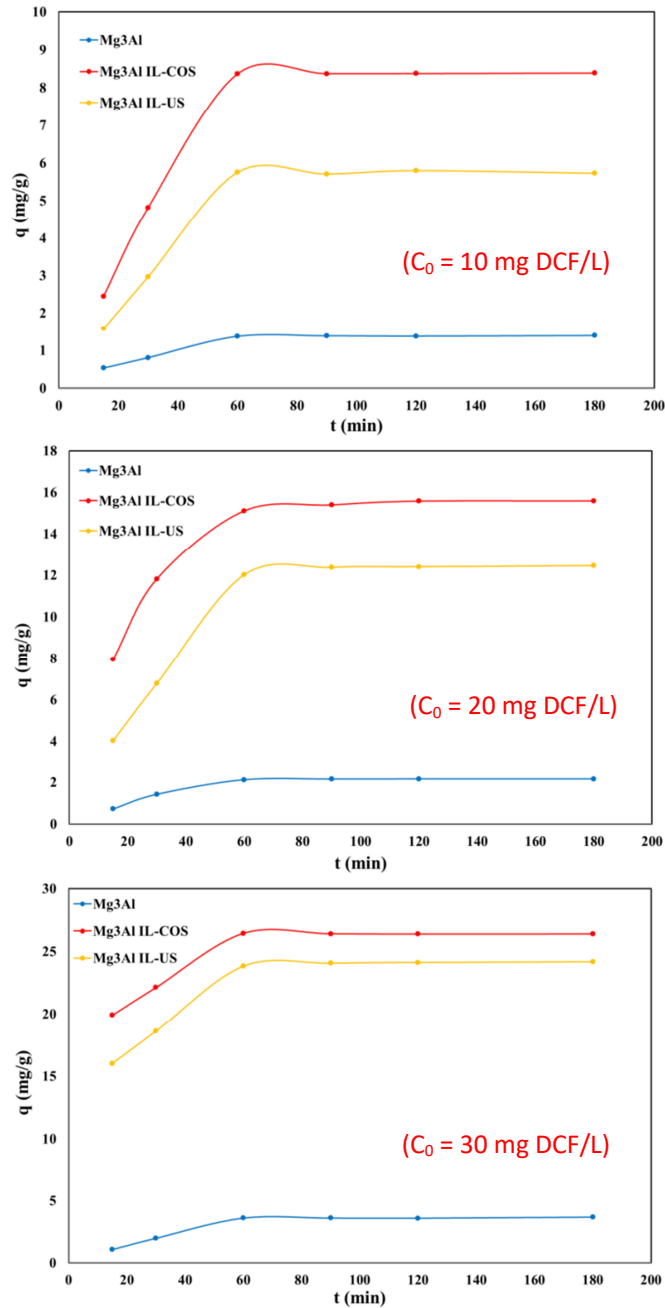


Figura V.4. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 40°C

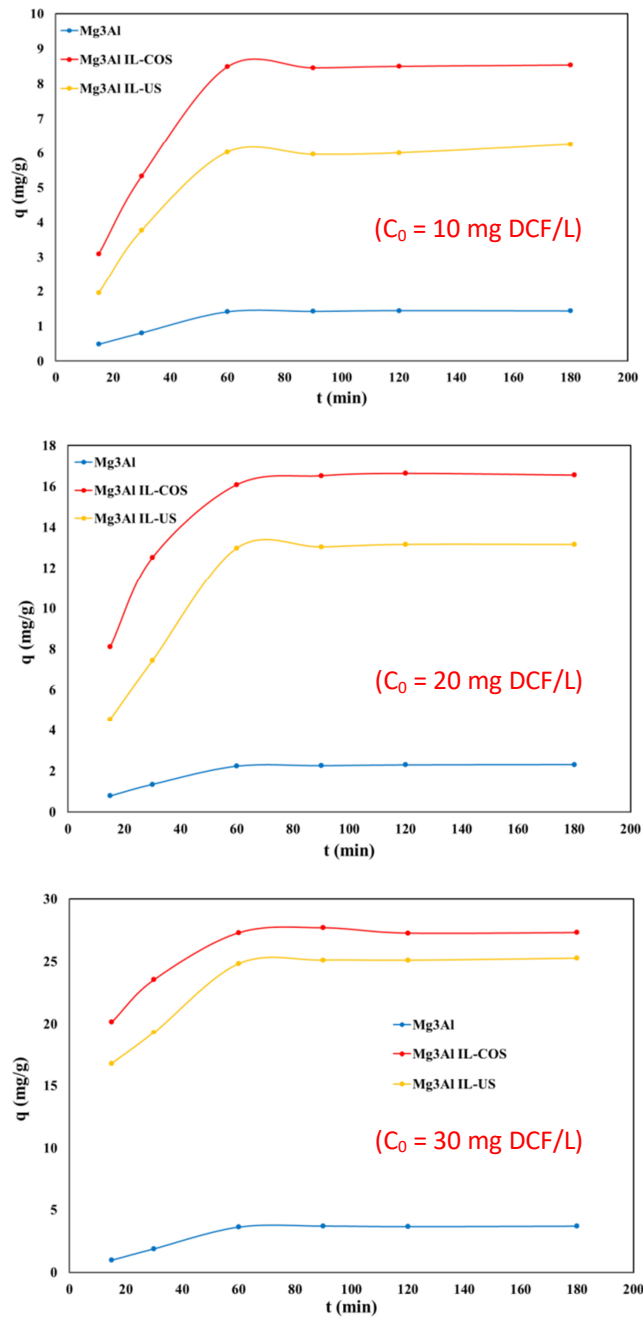


Figura V.5. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 55°C

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 \cdot t \quad (4)$$

în care: q_t - capacitatea de adsorbție a materialelor sintetizate la timpul t , mg/g;
 q_e - capacitatea de adsorbție a materialelor sintetizate la echilibru, mg/g;
 k_1 - constanta vitezei de adsorbție, min^{-1} ;
 t - timpul, min.

Din dependențele liniare $\ln(q_e - q_t)$ funcție de t prezentate în **Figurile V.6. - V.8.** s-au calculat constantele de viteză k_1 pentru toate materialele studiate, toate concentrațiile de DCF luate în lucru, la 3 temperaturi diferite.

Forma liniară a modelul cinetic de pseudo-ordin doi (ecuația 4), propus de Ho și Mckay poate fi exprimat prin ecuația:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

în care: k_2 - constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin doi ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$)
 q_e - cantitatea de DCF adsorbită la echilibru (mg/g);
 q_t - cantitatea de DCF adsorbită la timpul t (mg/g).

Reprezentările grafice t/q_t funcție de timpul t au permis evaluarea constantele de viteză k_2 (din panta dreptelor), respectiv a cantității de diclofenac adsorbită la echilibru q_e (din ordonata la origine) (**Figurile V.9. - V.11.**).

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

$$q_t = k_{\text{int}} \cdot t^{1/2} + C \quad (6)$$

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

Valorile constantelor de viteză k_{int} au fost estimate din pantele reprezentărilor q_t funcție de $t^{1/2}$ (**Figurile V.12. - V.14.**).

În conformitate cu ecuația (6), dependența q_t funcție de $t^{1/2}$ ar trebui să conducă la o dreaptă, a cărei pantă reprezintă constanta de viteză k_{int} , situație în care difuzia intra-particulă constituie treapta determinantă de viteză. În situația în care dreapta nu trece prin origine, difuzia intra-particulă poate fi însoțită de difuzia prin film.

Valorile experimentale cât și rezultate din calcul ale capacității de adsorbție la echilibru, q_e , valorile constantelor de viteză și ale coeficienților de regresie pentru toate modelele studiate sunt prezentate în **Tabelele V.6. - V.8.**

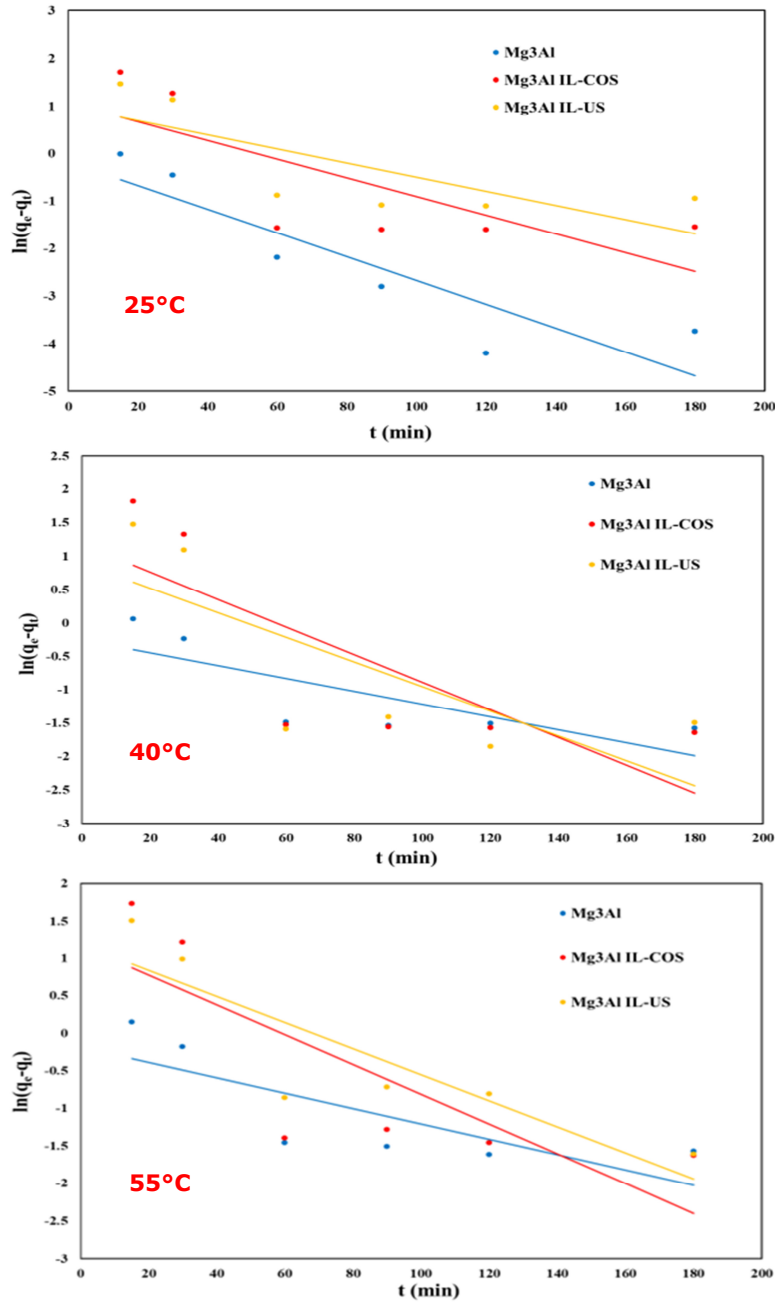


Figura V.6. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 10 mg/L la 3 temperaturi diferite

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

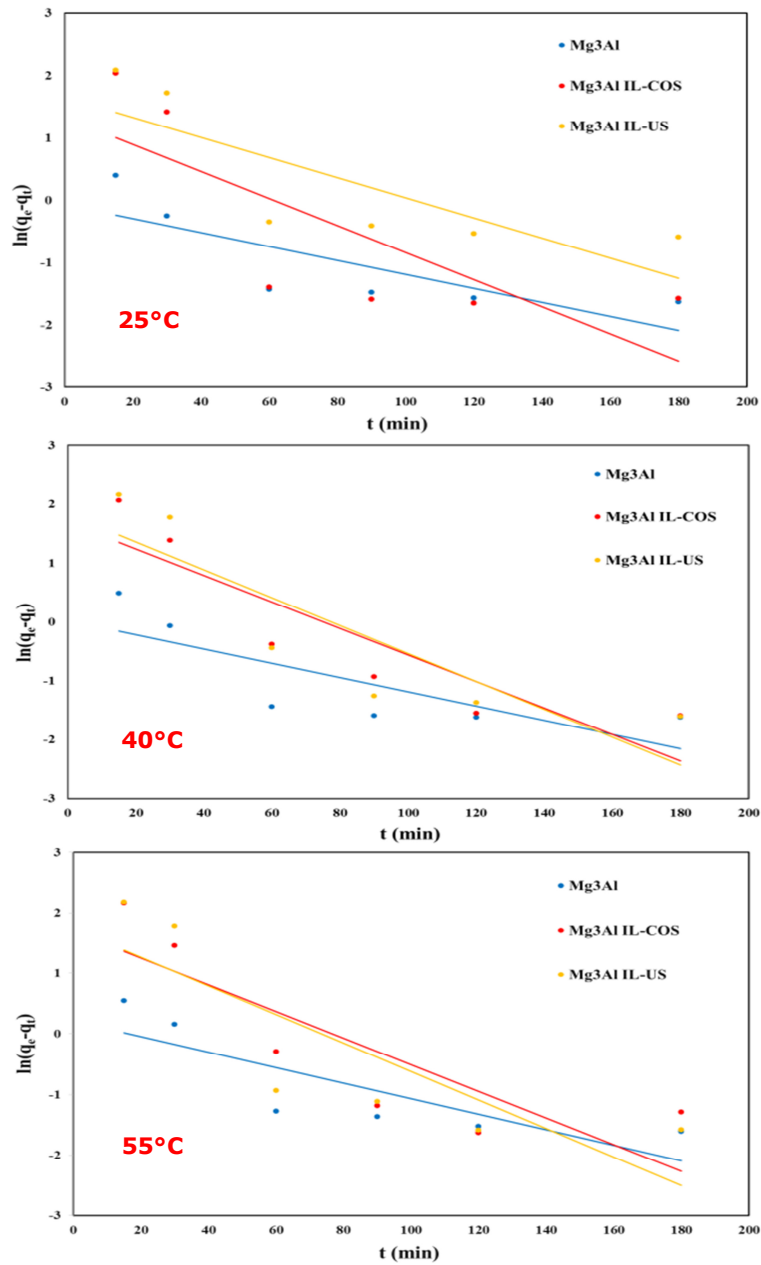


Figura V.7. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordinu unu pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 20 mg/L la 3 temperaturi diferite

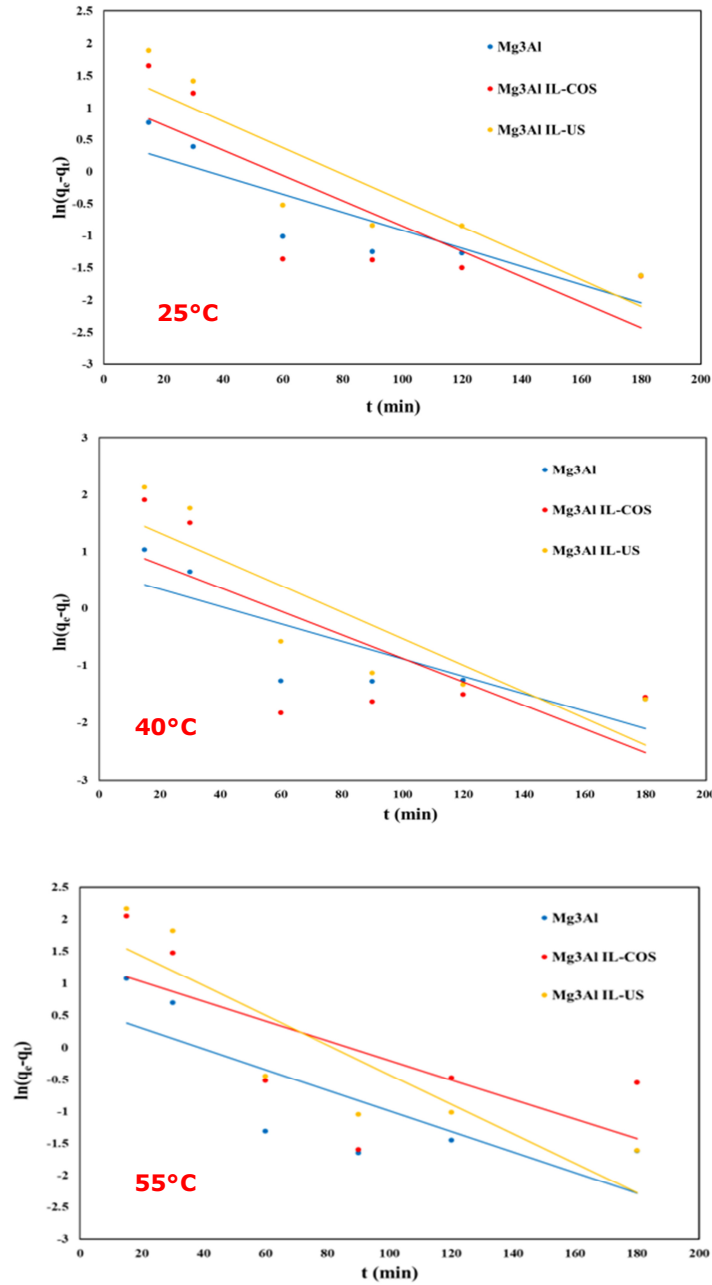


Figura V.8. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 30 mg/L la 3 temperaturi diferite

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

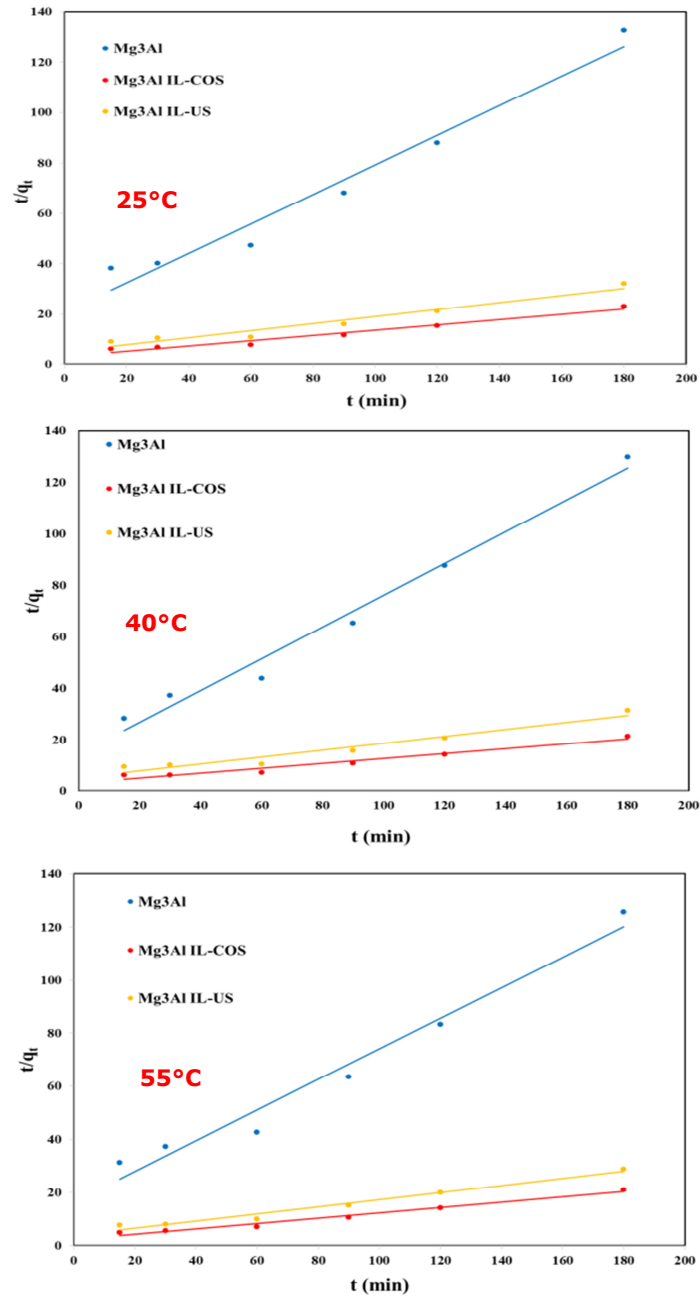


Figura V.9. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 10 mg/L la 3 temperaturi diferite

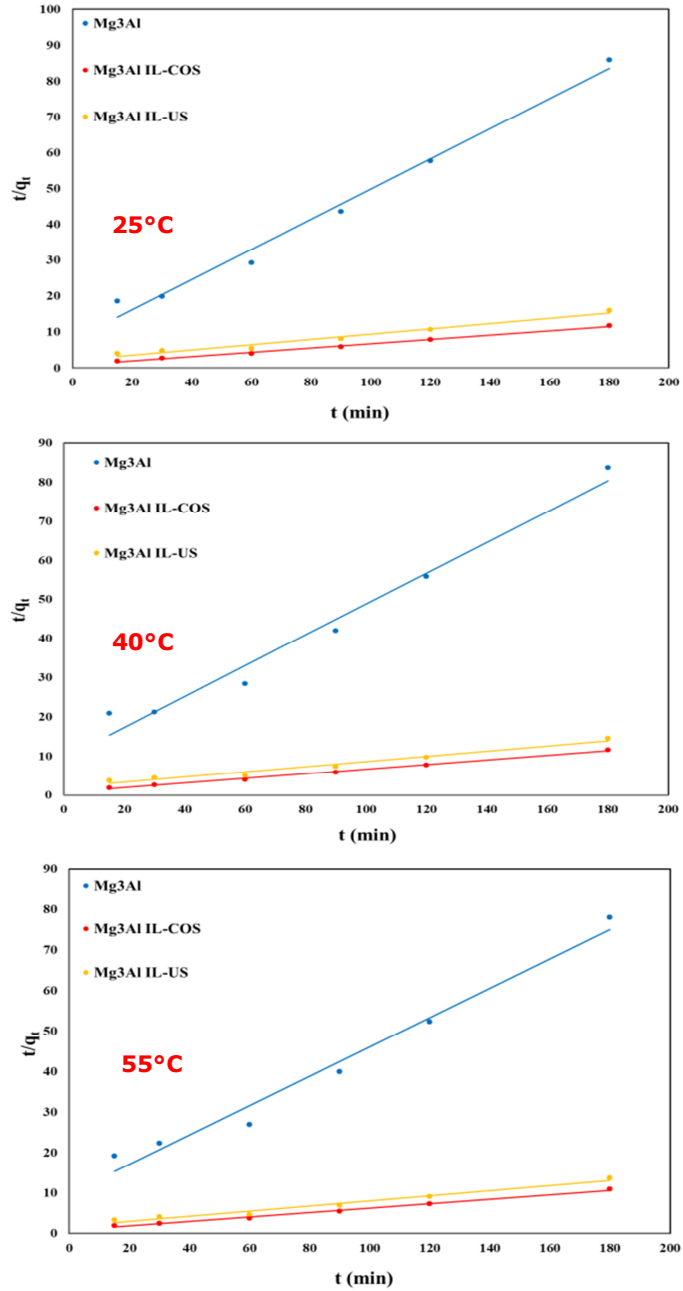


Figura V.10. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 20 mg/L la 3 temperaturi diferite

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

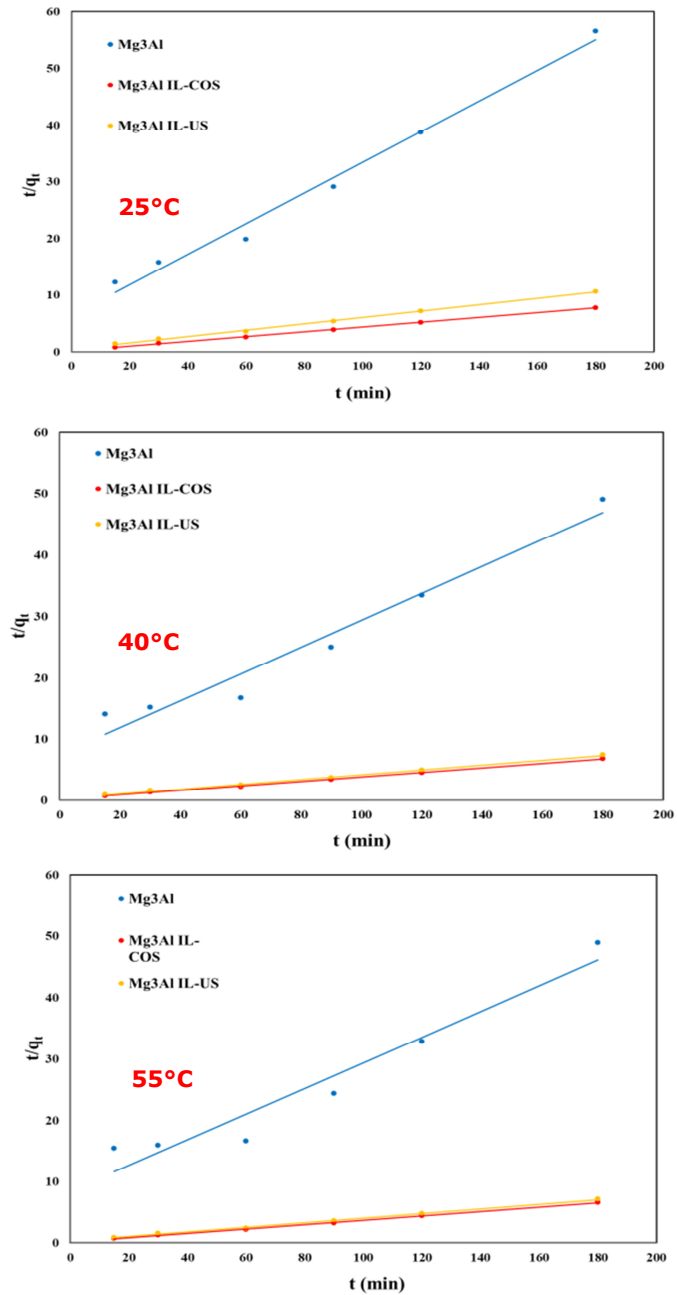


Figura V.11. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 30 mg/L la 3 temperaturi diferite

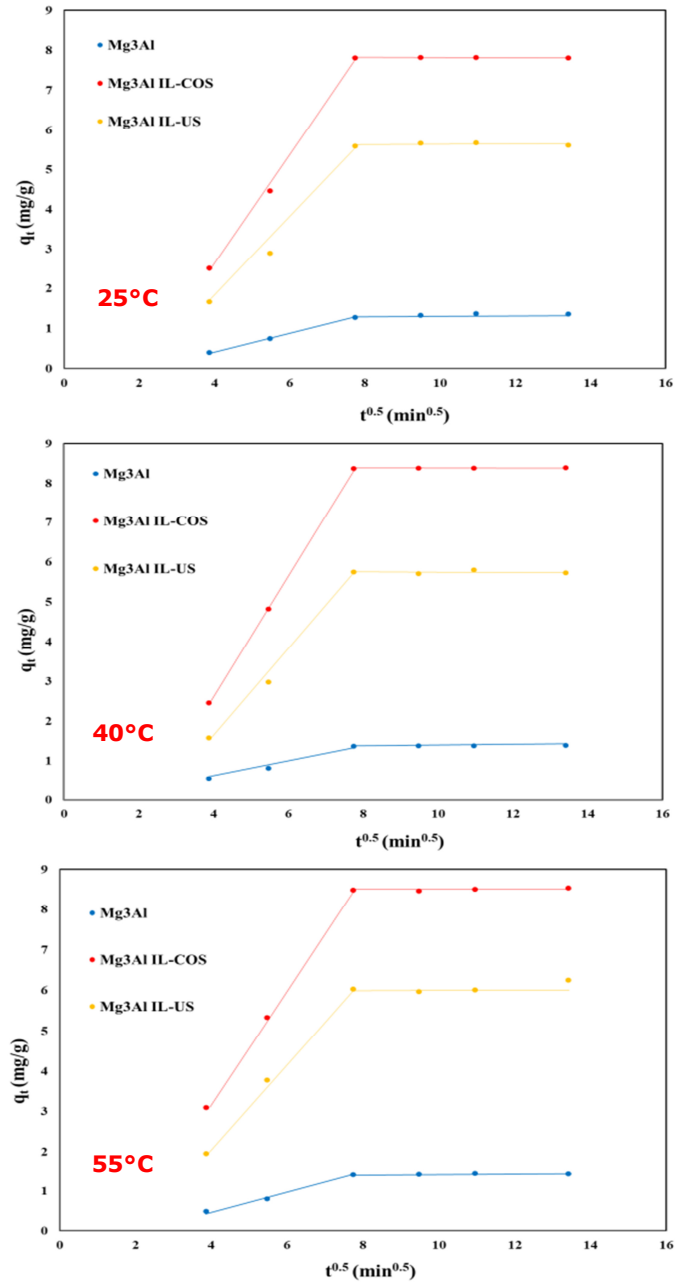


Figura V.12. Reprezentarea modelului cinetic al difuziei intra-particulă pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 10 mg/L la 3 temperaturi diferite

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

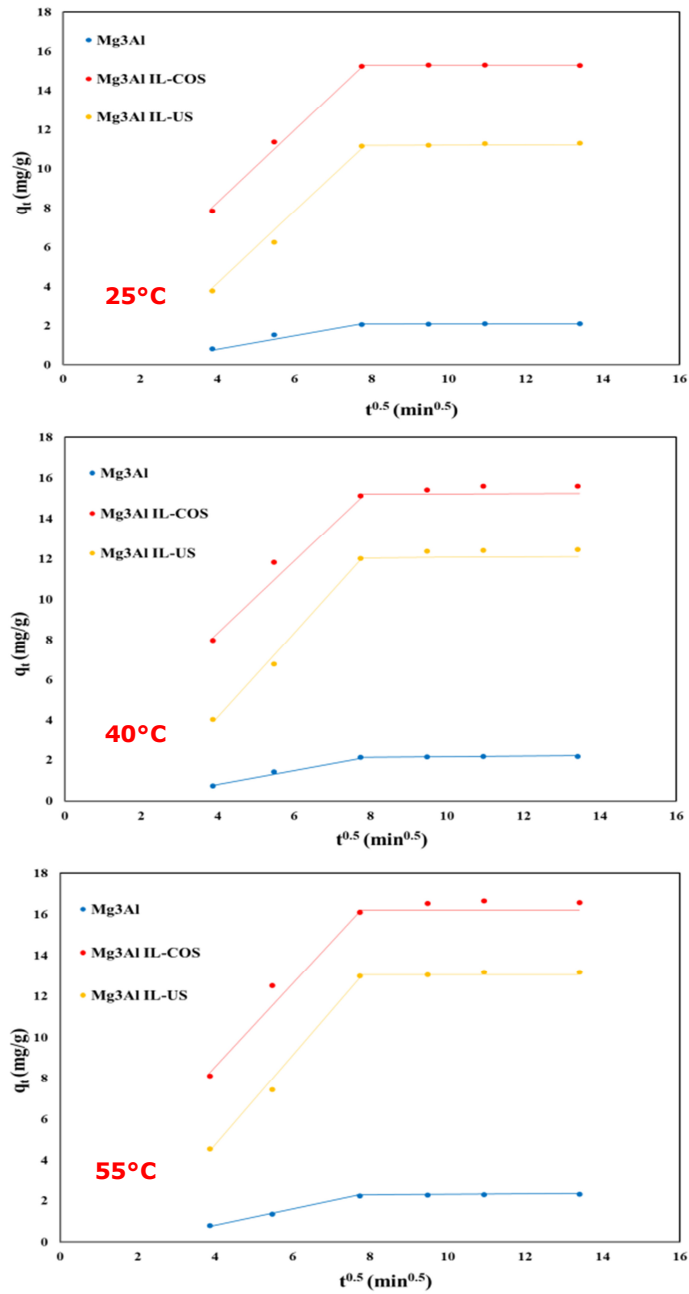


Figura V.13. Reprezentarea modelului cinetic al difuziei intra-particulă pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 20 mg/L la 3 temperaturi diferite

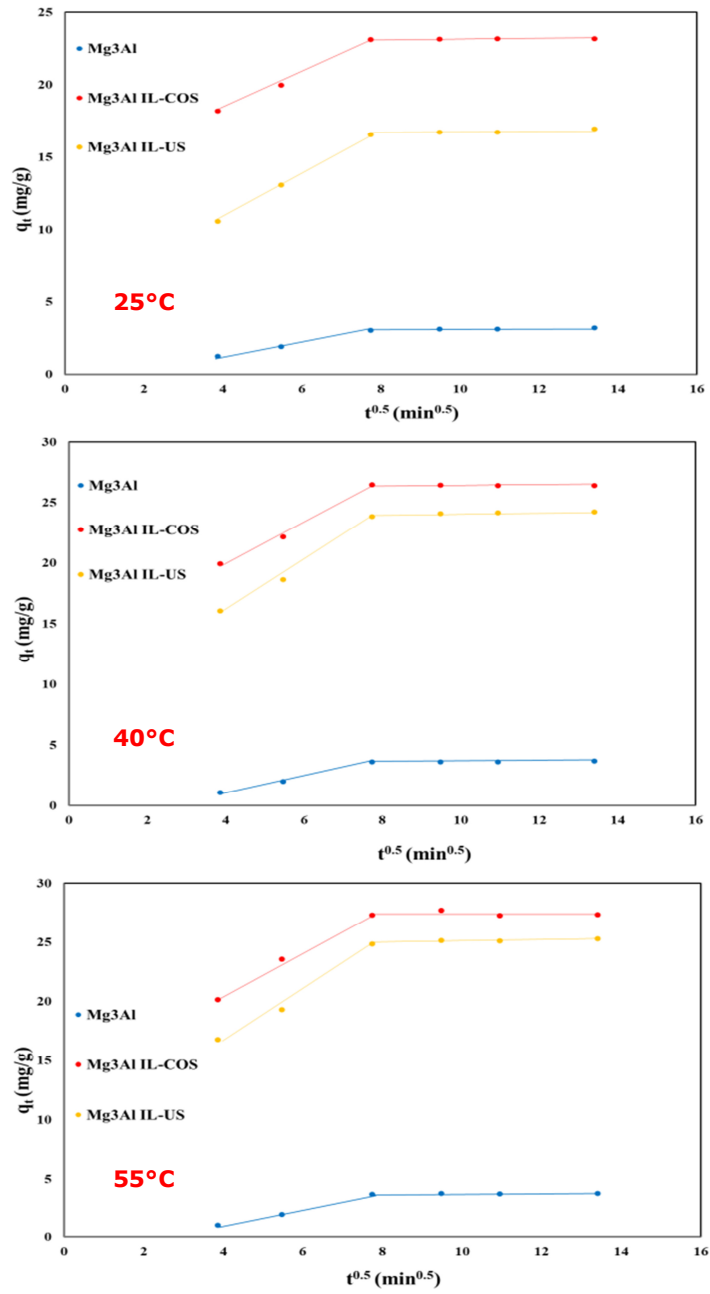


Figura V.14. Reprezentarea modelului cinetic al difuziei intra-particulă pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 30 mg/L la 3 temperaturi diferite

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Tablelul V.6. Parametrii cinetici rezultați din aplicarea modelelor cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate, la diferite concentrații inițiale ale DCF și T=25°C

Material adsorbant	q _e exp (mg/g)	Pseudo ordin I			Pseudo ordin II			Difuzia intra-particuliă		
		q _e calc (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e calc (mg/g)	k ₂ ·10 ⁻³ (min/(mg/g))	R ²	k _{int} (mg/g min ^{-1/2})	C	R ²
C₀ = 10 mg/L										
Mg ₃ Al	1,38	0,845	0,0250	0,8045	1,71	16,3	0,9650	0,102	0,209	0,7741
Mg ₃ Al-IL-COS	8,02	2,89	0,0197	0,5748	9,48	3,67	0,9665	0,556	1,650	0,7146
Mg ₃ Al IL-US	6,00	2,70	0,0149	0,5821	7,11	3,92	0,9511	0,429	0,873	0,7231
C₀ = 20 mg/L										
Mg ₃ Al	2,29	0,934	0,0112	0,6465	2,37	23,0	0,9866	0,123	0,722	0,6941
Mg ₃ Al-IL-COS	15,5	3,78	0,0217	0,6082	16,6	5,15	0,9945	0,744	7,07	0,6993
Mg ₃ Al IL-US	11,9	5,23	0,0162	0,6440	13,7	2,54	0,9711	0,800	2,36	0,7328
C₀ = 30 mg/L										
Mg ₃ Al	3,38	1,64	0,0141	0,7576	3,69	11,5	0,9876	0,204	0,852	0,7689
Mg ₃ Al-IL-COS	23,4	3,07	0,0197	0,6411	23,9	10,4	0,9994	0,524	17,4	0,7246
Mg ₃ Al-IL-US	17,1	4,96	0,0205	0,8069	17,9	6,33	0,9984	0,653	9,42	0,7502

Tabelul V.7. Parametrii cinetici rezultați din aplicarea modelelor cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate, la diferite concentrații inițiale ale DCF și $T=40^{\circ}\text{C}$

Material adsorbant	q_e exp (mg/g)	Pseudo ordin I		Pseudo ordin II		Difuzia intra-particulă				
		q_e calc (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e calc (mg/g)	$k_2 \cdot 10^{-3}$ ($\text{min}/(\text{mg/g})$)	R^2	k_{int} ($\text{mg/g min}^{-1/2}$)	C	R^2
$C_0 = 10 \text{ mg/L}$										
Mg₃Al	1,59	0,771	0,0096	0,6149	1,79	26,1	0,9810	0,218	-0,342	0,9908
Mg₃Al-IL-COS	8,58	3,25	0,0207	0,6035	11,1	3,07	0,9579	1,53	-3,51	0,9998
Mg₃Al IL-US	5,95	2,44	0,0185	0,5729	7,36	3,59	0,9429	1,09	-2,77	0,9918
$C_0 = 20 \text{ mg/L}$										
Mg₃Al	2,35	1,27	0,0121	0,6278	2,53	16,5	0,9758	0,356	-0,613	0,9902
Mg₃Al-IL-COS	15,8	5,41	0,0255	0,7992	16,9	4,92	0,9962	1,82	1,26	0,9795
Mg₃Al-IL-US	12,7	6,24	0,0237	0,7595	15,2	2,13	0,9701	2,08	-4,23	0,9939
$C_0 = 30 \text{ mg/L}$										
Mg₃Al	3,87	1,89	0,0153	0,6699	4,57	6,32	0,9605	0,656	-1,53	0,9960
Mg₃Al-IL-COS	26,6	3,24	0,0206	0,5313	27,3	7,84	0,9990	1,70	13,1	0,9928
Mg₃Al-IL-US	34,4	5,97	0,0232	0,7534	25,5	5,01	0,9981	2,04	7,87	0,9912

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Tabelul V.8. Parametrii cinetici rezultați din aplicarea modelelor cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate, la diferite concentrații inițiale ale DCF și T=55°C

Material adsorbant	q _e exp (mg/g)	Pseudo ordin I			Pseudo ordin II			Difuzia intra-particulă		
		q _e calc (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e calc (mg/g)	k ₂ ·10 ⁻³ (min/(mg/g))	R ²	k _{int} (mg/g min ^{-1/2})	C	R ²
Mg₃Al	1,64	0,834	0,0103	0,6260	1,83	20,4	0,9720	0,241	-0,475	0,9946
Mg₃Al-IL-COS	8,73	3,22	0,0198	0,6406	11,1	4,35	0,9802	1,39	-2,31	1,000
Mg₃Al-IL-US	6,45	3,26	0,0174	0,7714	7,48	4,57	0,9754	1,05	-2,06	0,9987
C₀ = 10 mg/L										
Mg₃Al	2,51	1,23	0,0128	0,6927	2,76	13,1	0,9780	0,375	-0,685	0,9991
Mg₃Al-IL-COS	16,8	5,38	0,0220	0,7210	19,1	3,91	0,9947	2,03	0,675	0,9751
Mg₃Al-IL-US	13,4	5,63	0,0235	0,7014	15,8	2,31	0,9742	2,19	-4,18	0,9933
C₀ = 20 mg/L										
Mg₃Al	3,88	1,02	0,0162	0,6330	4,78	5,16	0,9404	0,687	-1,76	0,9935
Mg₃Al-IL-COS	27,9	3,76	0,0153	0,4527	28,2	8,11	0,9989	1,83	13,2	0,9952
Mg₃Al-IL-US	25,5	6,59	0,0231	0,7785	26,6	4,72	0,9981	2,10	8,31	0,9872
C₀ = 30 mg/L										

Conform datelor prezentate în **Tabelele V.6. - V.8.**, aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin unu a condus la diferențe mari între valorile capacității de adsorbție la echilibru determinate pe cale experimentală și cele obținute prin modelare. Această observație, corelată cu valorile mai scăzute ale coeficienților de regresie conduc la concluzia că modelul cinetic de pseudo-ordin unu nu descrie procesul de adsorbție al diclofenacului pe materialele sintetizate.

Dependențele liniare t/q_t funcție de t (**Figurile V.9. - V.11.**), obținute prin aplicarea modelului cinetic de pseudo-ordin doi, indică o bună concordanță a acestui model cu datele experimentale. Coeficienții de corelare rezultați din reprezentările liniare au valori mai mari de 0,98 pentru toate situațiile studiate. De asemenea, valorile capacității de adsorbție obținute pe cale experimentală sunt foarte apropiate de valorile obținute din reprezentările grafice pentru toate materialele studiate, la concentrațiile inițiale ale soluției de DCF și la toate cele 3 temperaturi. Ca atare, se poate concluziona că procesul de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate este descris fidel de modelul cinetic de pseudo-ordin doi [294].

Din dependențele q_t funcție de $t^{1/2}$ (**Figurile V.12. - V.14.**) se poate observa că adsorbția DCF pe materialele sintetizate prezintă un mecanism complex, care are loc în două etape ce corespund celor două paliere din diagrame. Primul palier corespunde unui proces de adsorbție instantaneu, caracterizat de difuzia solutului la nivelul suprafeței externe a adsorbantului. Al doilea palier, cu panta mai mică, poate fi atribuit procesului de adsorbție ce decurge gradual la nivelul porilor materialelor adsorbante și corespunde etapei determinante de viteză [303].

Cea mai bună potrivire a datelor de adsorbție a DCF cu modelul cinetic de pseudo ordin doi indică faptul că procesul de adsorbție corespunde unei chemosorbții, etapa determinantă de viteză fiind partajarea sau schimbul de electroni între DCF și locurile active/grupările funcționale ale materialelor adsorbante studiate [304].

V.3.3. Studii termodinamice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate

Pentru a evalua natura procesului de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate, au fost evaluați parametrii termodinamici: entalpia standard (ΔH°), entropia (ΔS°) și energia liberă Gibbs (ΔG°) au fost evaluați folosind următoarele ecuații:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (10)$$

unde: ΔG° este energia liberă Gibbs (kJ/mol),
 ΔS° este entropia și căldura de adsorbție (J/mol K),
 ΔH° este entalpia (kJ/mol),
 T este temperatura absolută (K),
 R este constanta universală a gazelor (8,314 J/(mol·K)) și
 K_d este coeficientul de distribuție.

Variabilele termodinamice ΔH° și ΔS° au fost obținute din panta și ordonata la origine a reprezentărilor graficelor Von't Hoff ale $\ln K_d$ față de $1/T$ (**Figura V.15.**),

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

iar valorile rezultate împreună cu valoarea energiei liberă Gibbs ΔG° calculată cu ecuația (8) și coeficienții de corelație sunt prezentate în **Tabelul V.9**.

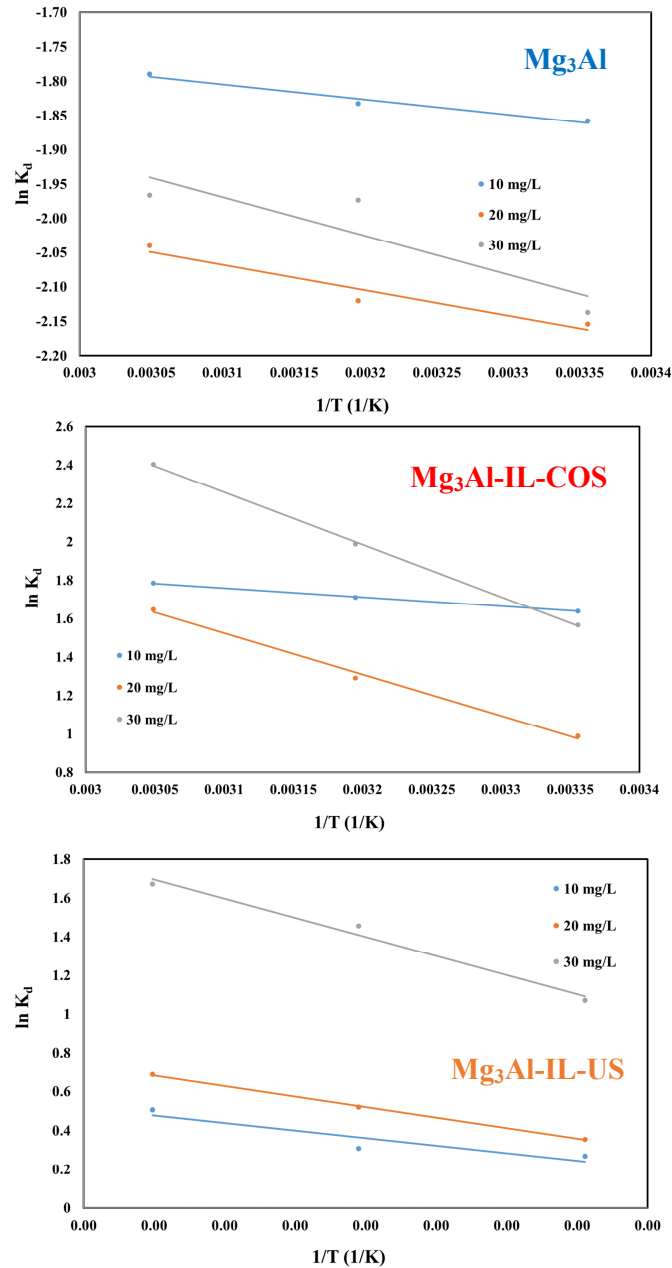


Figura V.15. Reprezentările termodinamice $\ln K_d$ versus $1/T$ pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate

Tabelul V.9. Parametrii termodinamici ai adsorbției DCF pe materialele sintetizate

Materialul adsorbant	C ₀ (mg/L)	ΔH ⁰ (KJ/mol)	ΔS ⁰ (J/mol·K)	ΔG ⁰ (KJ/mol)			R ²
				298 (K)	313 (K)	328 (K)	
Mg ₃ Al	10	1,83	-9,31	4,60	4,74	4,88	0,9697
	20	3,06	-7,69	5,35	5,46	5,58	0,9352
	30	4,69	-1,81	5,22	5,25	5,28	0,8038
Mg ₃ Al-IL-COS	10	3,93	26,8	-4,08	-4,48	-4,88	0,9992
	20	17,8	63,9	-1,23	-2,19	-3,14	0,9944
	30	22,6	88,9	-3,86	-5,20	-6,53	0,9995
Mg ₃ Al-IL-US	10	6,40	23,4	-0,597	-0,949	-1,30	0,8538
	20	8,95	32,9	-0,881	-1,37	-1,87	0,9989
	30	16,4	64,1	-2,70	-3,66	-4,63	0,9819

Valoarea pozitivă a entropiei, ΔH⁰ indică faptul că procesul de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate este de natură endotermică. În cazul probelor funcționalizate (Mg₃Al-IL-COS și Mg₃Al-IL-US) fezabilitatea și spontaneitatea procesului de adsorbție a fost confirmată de valorile negative obținute ale ΔG⁰, iar aceste valori sunt mai negative odată cu creșterea temperaturii și odată cu creșterea concentrației inițiale de DCF, sugerând că la concentrații mai mari de DCF în soluție sunt disponibile mai multe grupe active în soluție, care asigură un contact mai bun cu suprafața adsorbantului și conduc la o eficiență de adsorbție mai mare. Valoarea pozitivă a entropiei, ΔS⁰ a sugerat o creștere a interacțiunilor aleatorii la interfața solid/lichid în timpul adsorbției DCF pe probele funcționalizate. În cazul Mg₃Al nefuncționalizat din cauza absenței grupărilor funcționale conferite de IL de pe suprafața adsorbantului, aceste interacțiuni aleatorii la interfața solid/lichid au scăzut, fapt sugerat și de valorile negative obținute pentru entropie, ΔS⁰.

V.3.4. Studii de echilibru privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate

Studiile de echilibru furnizează informații cu privire la capacitatea maximă de adsorbție și la afinitatea materialelor utilizate ca adsorbanti în raport cu poluanții țintă. Utilizarea izotermelor de echilibru sunt esențiale pentru a interpreta interacțiunea dintre adsorbant și adsorbit. Modelarea datelor experimentale permite identificarea mecanismului procesului și permite evaluarea teoretică a capacităților de adsorbție la echilibru. În această etapă, ecuațiile neliniare ale izotermelor Langmuir, Freundlich și Sips au fost utilizate pentru modelarea datelor experimentale.

Izoterma Langmuir presupune că adsorbția poluantului țintă are loc ca o acoperire completă monostrat pe suprafața adsorbantului ce conține un număr finit de centri activi, echivalenți din punct de vedere energetic [305]. Izoterma Langmuir ia în considerare efectul saturării suprafeței, asimilând adsorbția cu un fenomen chimic. Ecuația neliniară a izotermei Langmuir este dată de ecuația (11) [306]:

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

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

în care: q_e – cantitatea de DCF reținută la echilibru, mg/g;
 q_{mL} – cantitatea maximă de adsorbit reținută pentru acoperirea integrală la nivel de monostrat, mg/g;
 C_e – concentrația la echilibru a DCF, mg/L;
 K_L – constanta Langmuir (coeficient de adsorbție) legat de energia de adsorbție, L/mg.

În contrast, izoterma Freundlich presupune că adsorbția are loc în mai multe straturi. Forma neliniară a izotermei Freundlich este dată de ecuația (12) [307]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (12)$$

unde: q_e – capacitatea de adsorbție la echilibru, mg/g;
 C_e – concentrația adsorbitului în soluție, la echilibru, mg/L;
 K_F – constanta Freundlich, ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$);
 n – factor de neomogenitate (legat de energia de adsorbție), adimensional.

Pentru a stabili dacă adsorbția DCF corespunde unui sistem de adsorbție heterogen, implicând o adsorbție localizată fără interacțiune adsorbit-adsorbant se folosește izoterma Sips, o formă combinată de izotermă Langmuir și Freundlich. Acest model este dat de următoarea ecuație:

$$q_e = q_{mS} \frac{K_S C_e^m}{1 + K_S C_e^m} \quad (13)$$

unde: q_{mS} – capacitate maximă de adsorbție în modelul Sips (mg/g);
 K_S – constanta izotermei Sips (L^m/mg^m);
 m – exponent.

Rezultatele experimentale obținute în studiul privind echilibrul procesului sunt prezentate în **Tabelul V.10**.

Reprezentările grafice ale izotermelor studiate pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate sunt prezentate în **Figura V.16.**, iar parametrii obținuți sunt rezumați în **Tabelul V.11**.

Funcționalizarea materialelor cu clorura de metil trilachil amoniu determină o creștere a eficienței lor adsorbante ceea ce înseamnă că grupările funcționale din lichidul ionic contribuie la procesul de îndepărtare a DCF din soluțiile apoase. Funcționalizarea prin ultrasonare a LDH, a condus la o creștere de 2 ori a capacității de adsorbție a materialului $\text{Mg}_3\text{Al-IL-US}$ în raport cu cea a hidroxidului dublu stratificat brut Mg_3Al . Proba obținută prin co-sinteză ($\text{Mg}_3\text{Al-IL-COS}$) dezvoltă o capacitate maximă de adsorbție de 3 ori mai mare decât capacitatea dezvoltată de Mg_3Al brut. Acest rezultat a fost atribuit intercalării lichidului ionic între straturile LDH, așa cum s-a observat din analiza morfo-structurală a probelor. Prin funcționalizarea LDH cu IL prin co-sinteză se evită acoperirea suprafeței LDH sub formă de peliculă care determină scăderea porozității materialului și implicit scăderea adsorbției DCF în porii LDH, așa cum s-a constatat de altfel în cazul probei obținute prin ultrasonare. Se poate afirma că în procesul de adsorbție a DCF pe $\text{Mg}_3\text{Al-IL-COS}$ atât grupările funcționale ale IL, cât și porozitatea suprafeței LDH

contribuie prin efectul lor sinergic la îndepărtarea DCF din soluțiile apoase, obținându-se cea mai mare valoare a capacității maxime de adsorbție [294].

Tabelul V.10. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate în funcție de concentrația de echilibru a DCF din soluțiile apoase

Material adsorbant	m (g)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
Mg₃Al	0,0250	5	3,93	1,07
	0,0258	10	8,69	1,27
	0,0256	20	17,9	2,05
	0,0253	30	26,8	3,16
	0,0251	50	43,7	6,27
	0,0250	75	65,2	9,80
	0,0252	100	85,8	14,1
	0,0254	200	165	34,4
	0,0252	300	242	56,9
	0,0250	400	328	71,5
Mg₃Al-IL-COS	0,0252	5	0,76	4,21
	0,0250	10	2,18	7,82
	0,0255	20	4,45	15,2
	0,0255	30	6,88	22,7
	0,0252	50	9,75	39,9
	0,0252	75	15,4	59,1
	0,0252	100	20,6	78,8
	0,0251	200	49,8	149
	0,0250	300	78,9	221
	0,0253	400	119	277
Mg₃Al-IL-US	0,0253	5	2,27	2,69
	0,0255	10	4,30	5,59
	0,0253	20	8,72	11,1
	0,0255	30	13,1	16,6
	0,0254	50	20,8	28,8
	0,0254	75	31,7	42,6
	0,0253	100	42,8	56,6
	0,0254	200	88,5	109
	0,0251	300	145	153
	0,0250	400	230	169

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

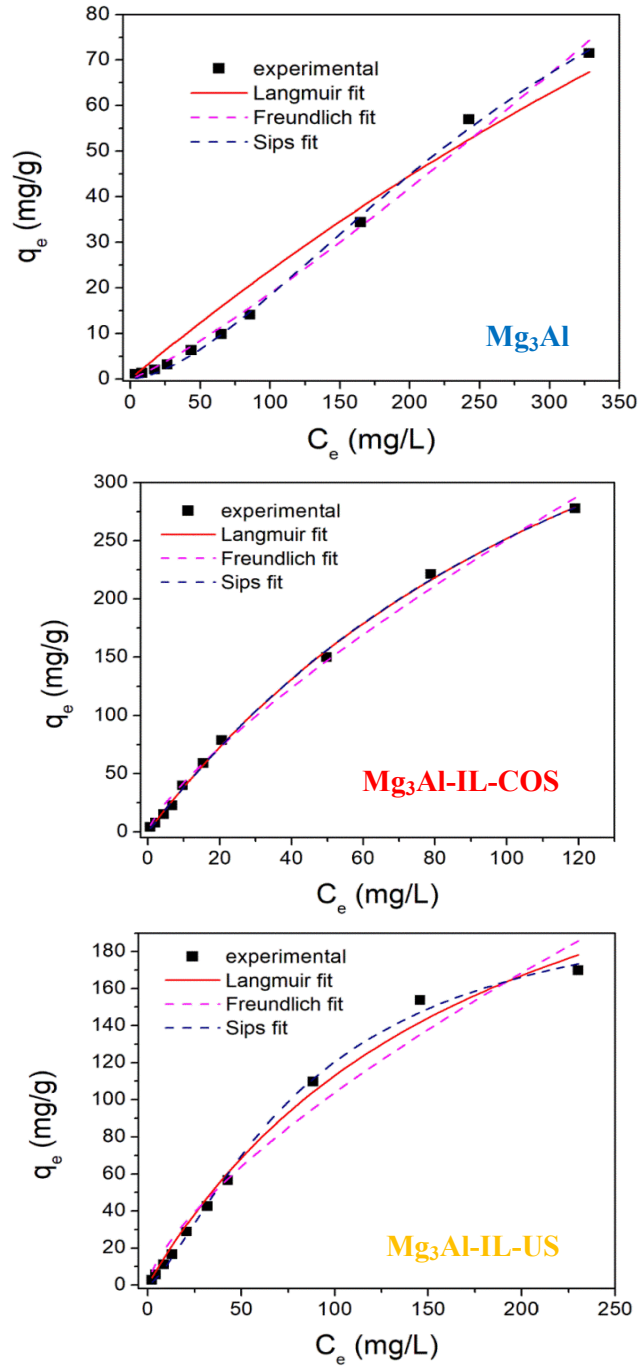


Figura V.16. Izotermele neliniare ale adsorbției DCF pe materialele sintetizate

Tabelul V.11. Parametrii Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate

Model	Parametru	Mg ₃ Al	Mg ₃ Al-IL-US	Mg ₃ Al-IL-COS
		q_m exp (mg/g)	71,5	169
Langmuir	q_{mL} (mg/g)	334	320	648
	K_L (L/mg)	0,00077	0,00547	0,00635
	R²	0,97124	0,99052	0,99866
Freundlich	K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n}/g)	0,0922	4,16	7,25
	1/n	0,155	0,698	0,770
	R²	0,99355	0,97003	0,99477
Sips	q_{mS} (mg/g)	103	207	328
	K_S (L^m/mg^m)	0,00008	0,00207	0,00635
	m	1,62	1,39	1,01
	R²	0,99821	0,99738	0,99867

Comparând parametrii izotermelor utilizate pentru modelarea datelor experimentale, se poate concluziona că adsorbția DCF pe materialele studiate este cel mai bine descrisă de modelul Sips. În acest caz s-au obținut coeficienți de corelație apropiați de unitate și capacități maxime de adsorbție calculate din model apropiate de cele obținute experimental. Acest lucru indică faptul că adsorbția DCF pe materialele studiate are loc ca un proces heterogen, și nu ca o acoperire monostrat.

În **Figura V.17.** sunt prezentate spectrele FTIR ale materialelor sintetizate înainte și după adsorbția DCF. Prezentarea comparativă a celor două spectre poate permite explicarea mecanismului de reținere a DCF pe materialele sintetizate.

Spectrul diclofenacului de sodiu prezintă câteva benzi de absorbție IR caracteristice: un vârf la aproximativ 1600 cm⁻¹ atribuit legăturilor C=C din ciclul benzenic, două benzi de adsorbție situate la 1576 și 1507 cm⁻¹ datorită întinderii C=O și C=C întinderea grupării carboxil și două vârfuri situate la 1306 și 1283 cm⁻¹ atribuite vibrațiilor de întindere C-N [308]. După adsorbția DCF, în spectrele materialelor sintetizate apar benzile de vibrație datorate grupării carboxil din structura DCF. Umerii slabi la 1500 și 1575 cm⁻¹ observați în spectrul Mg₃Al după adsorbția DCF, la 1506 și 1579 cm⁻¹ observați în spectrul Mg₃Al-IL-COS și respectiv la 1504 și 1581 cm⁻¹ observați în spectrul Mg₃Al-IL-US ar putea fi atribuit întinderii C=O și întinderii C=C a grupării carboxil din diclofenac. Aceste benzi de adsorbție se suprapun pe banda atribuită vibrațiilor de întindere ale anionului carbonat, astfel încât este de presupus că gruparea carboxil a înlocuit anionii carbonat plasați pe suprafața pozitivă a hidroxidului dublu stratificat. Benzile de absorbție mai sus menționate sunt mai evidente când cantitatea de DCF adsorbită este mai mare.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

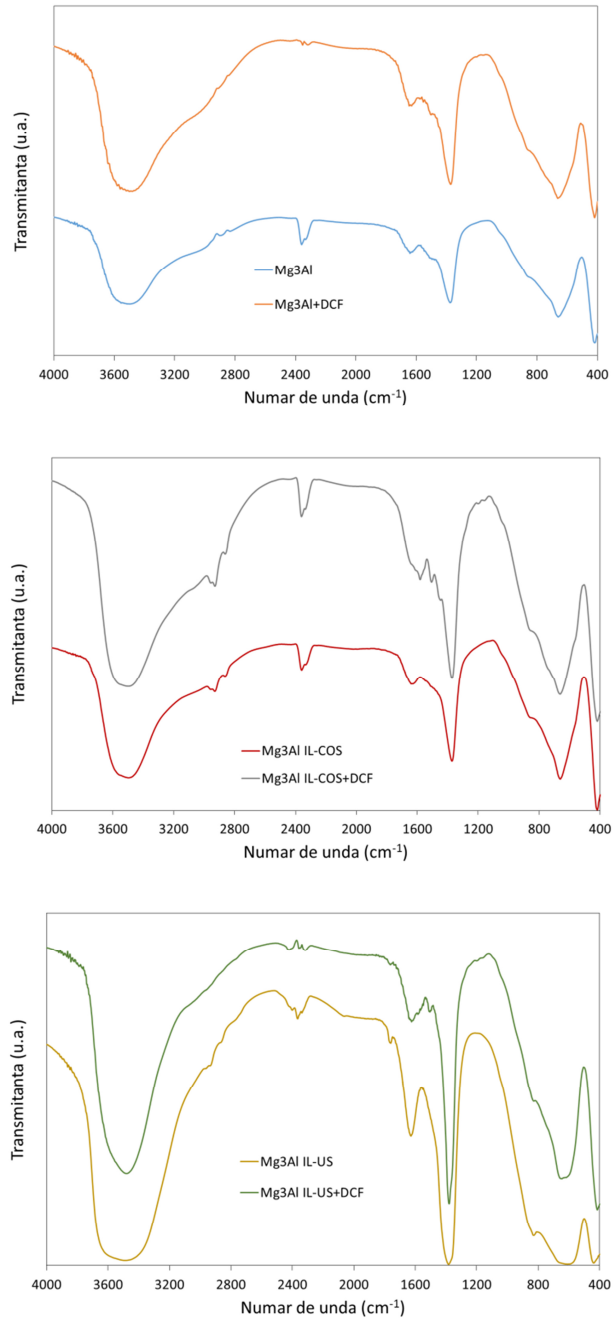


Figura V.17. Spectrele FTIR ale materialelor sintetizate înainte și după adsorbția DCF

Comparând capacitatea maximă de adsorbție dezvoltată de materialele sintetizate de noi cu capacitatea de adsorbție raportată în literatură și dezvoltată de alte materiale folosite în procesul de îndepărtare a DCF din soluții apoase (**Tabelul V.12.**) s-a putut concluziona că prin funcționalizarea Mg_3Al cu clorură de metiltrialchilamoniu, în special prin co-sinteză se obține un adsorbant eficient și de înaltă performanță, promițător pentru utilizare în procesul de tratare a apelor cu conținut de substanțe farmaceutice.

Tabelul V.12. Comparație între capacitățile de adsorbție ale adsorbanților similari dezvoltate în procesele de tratare a soluțiilor apoase care conțin DCF

Materialul adsorbant	pH	q_m (mg/g)	Referință bibliografică
Hidroxid dublu stratificat MgAl depus pe cărbune activ obținut din palmier	5,65	168	[309]
Organobentonită cu hexadeciltrimetilamoniu (OBHDTMA)	7,0	388	[310]
Cărbune activ granular	4,0	6,847	[304]
Filme pe bază de alginat/carbon	3,0	29,9	[311]
Montmorillonit K10 intercalat cu cationi de bromură de cetiltrimetilamoniu	7,0	55,46	[312]
Zn Al – LDH	7,0	94,32	
ZnAl – LDH calcinat	7,0	737,02	
Mg_3Al	7,0	103	Studiul prezent
Mg_3Al IL-US	7,0	207	
Mg_3Al IL-COS	7,0	328	

V.4. Concluzii parțiale

- ✓ Capacitatea de adsorbție a Mg_3Al rezultat din sinteză prin co-precipitare la suprasaturație joasă, cât și funcționalizat cu clorura de metiltrialchilamoniu prin ultrasonare sau co-sinteză a fost testată în procesul de tratare a apelor cu conținut de diclofenac.
- ✓ Valoarea optimă a pH-ului pentru care s-a atins capacitatea maximă de adsorbție în condițiile de lucru date a fost 7, deoarece o dată cu creșterea pH-ului inițial al soluțiilor de DCF de la 4 la 7, capacitatea de adsorbție a tuturor materialelor studiate a crescut. La valori ale pH-ului = 8 s-a observat scăderea gradului de îndepărtare a DCF, cât și a capacității de adsorbție a materialelor studiate. La valori mai mari ale pH-ului, s-a

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

constatat din nou o creștere a parametrilor studiați, aspect atribuit unui proces de aglomerare a DCF și nu procesului de adsorbție.

- ✓ Pentru toate materialele studiate și pentru toate concentrațiile inițiale ale DCF, echilibrul dintre adsorbant și adsorbit se atinge la un timp de contact de 60 minute. O dată cu creșterea concentrației inițiale a DCF din soluțiile apoase se intensifică și eficiența de adsorbție a materialelor studiate. Capacitatea de adsorbție prezintă o creștere ușoară și cu creșterea temperaturii de lucru.
- ✓ Se poate concluziona că procesul de adsorbție a DCF pe materialele studiate este descris fidel de modelul cinetic de pseudo-ordin doi, deoarece dependențele liniare obținute, indică o bună concordanță a acestui model cu datele experimentale. Valorile capacității de adsorbție obținute pe cale experimentală sunt foarte apropiate de valorile obținute din reprezentările grafice pentru toate materialele studiate, la toate cele 3 concentrații inițiale ale DCF din soluții apoase și la toate cele 3 temperaturi.
- ✓ Studiile termodinamice au indicat faptul că procesul de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate este de natură endotermică.
- ✓ S-a observat că probele funcționalizate cu IL studiat au prezentat o performanță mai bună decât Mg_3Al brut. Capacitatea maximă de adsorbție dezvoltată de materialele studiate crește în ordinea:
 $Mg_3Al < Mg_3Al-IL-US < Mg_3Al-IL-COS$
- ✓ Procesul de adsorbție al DCF pe materialele studiate este cel mai bine descris de forma neliniară a izotermei Sips. Acest lucru indică faptul că adsorbția DCF pe materialele studiate descrie un proces eterogen, nu o acoperire monostrat.
- ✓ Materialele sintetizate, în special Mg_3Al funcționalizat cu clorura de metiltrialchilamoniu prin co-sinteză prezintă o capacitate de adsorbție a DCF similară sau chiar mult mai mare decât capacitatea de adsorbție dezvoltată de alți adsorbanți prezentați în literatura de specialitate, ceea ce indică faptul că noile materiale sintetizate pot fi utilizate cu performanțe ridicate în procesul de tratare a apelor cu conținut de diclofenac.
- ✓ Corelând rezultatele din capitolul de caracterizare a adsorbantilor (capitolul IV) cu rezultatele din studiile de echilibru și studiile termodinamice se evidențiază rolul benefic al IL în procesul de adsorbție a DCF din soluții apoase. Prezența sa în structura Mg_3Al contribuie la: (1) perturbarea structurii ordonate a acestuia care conduce la creșterea siturilor active de pe suprafața adsorbantului, (2) creșterea grupărilor funcționale în structura adsorbantului (3) conferirea unui efect sinergic în procesul de adsorbție, (4) datorită grupărilor sale funcționale se asigură o anumită interacțiune electrostatică cu poluantul țintă și determină o adsorbție heterogenă a DCF din soluții apoase.

Capitolul VI. Aplicarea materialelor sintetizate în procesul de adsorbție a ionului Pd(II) din soluții apoase

VI.1. Obiective

În cadrul acestui capitol cercetările au vizat determinarea performanțelor adsorbitive ale materialelor sintetizate și caracterizate în procesul de tratare apelor cu conținut de paladiu, în vederea recuperării acestuia. Astfel s-au trasat următoarele obiective specifice:

- Studiul eficienței procesului de adsorbție a Pd pe materialele sintetizate în funcție de o serie de parametri fizico-chimici: timpul de agitare al masei de reacție, temperatura, concentrația inițială a ionilor de Pd din soluția apoasă, respectiv influența ionilor străini;
- Interpretarea datelor obținute prin studii cinetice, termodinamice și de echilibru în vederea stabilirii condițiilor optime de adsorbție a Pd(II) din soluțiile apoase, precum și stabilirea mecanismului ce stă la baza îndepărtării acestuia cu ajutorul noilor materiale dezvoltate.

VI.2. Modul de lucru

Compușii Mg_3Al , respectiv Mg_3Al funcționalizați cu clorură de metil-trialchilamoniu au fost utilizați ca materiale adsorbante în procesul de recuperare a ionilor de Pd(II) din soluții apoase. Adsorbția ionilor Pd(II) s-a efectuat în mod discontinuu, la viteze constante de agitare, 200 rpm, folosind o baie de agitare Julabo SW23, la 25 ± 2 °C. Eficiența noilor materiale sintetizate a fost determinată prin studiul dependenței capacității de adsorbție dezvoltate de acestea în funcție de timpul de agitare, temperatură și de concentrația inițială a ionilor Pd din soluțiile apoase. Din studiul literaturii de specialitate s-a concluzionat că ionii Pd sunt mai bine adsorbiți la valori ale pH-ului mai mici de 4 [313]. Prin urmare, toate studiile de adsorbție au fost efectuate folosind soluții de Pd cu un pH inițial în jurul valorii de 3,6, cel mai mic pH posibil la care se evită dizolvarea LDH. Valoarea pH-ului a fost ajustată cu o soluție de NaOH 1M sau HCl 1M, iar pH-ul a fost măsurat folosind un pH-metru Mettler Toledo.

Pentru a determina momentul în care se stabilește echilibrul între adsorbant și adsorbit s-au efectuat experimente de adsorbție la durate de timp cuprinse în intervalul 5-180 min. Masa de reacție a constat din 25 mL de soluție de Pd(II) de 50 mg/L și 0,025 g din material adsorbant. Studiile cinetice au fost efectuate la trei temperaturi diferite (298 K, 313 K și 328 K). Pentru a determina eficiența materialelor studiate în procesul de recuperare a ionilor de Pd din soluțiile apoase, capacitatea maximă de adsorbție a fost stabilită prin studii de echilibru. Practic, studiile de echilibru au fost efectuate folosind soluții de Pd(II) cu diferite valori ale concentrațiilor inițiale (5-500 mg/L Pd(II)), menținând constanți restul parametrilor

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

operaționali: pH=3,6, raport solid : lichid, S:L = 1:1, timp de agitare de 60 de minute și temperatura T=25°C.

După agitarea masei de reacție, probele au fost filtrate, iar concentrația reziduală a ionilor Pd(II) a fost determinată prin spectrometrie de absorbție atomică, folosind un spectrometru de absorbție atomică Varian SpectrAA 280 FS.

Eficiența de adsorbție a materialelor studiate a fost exprimată prin cantitatea de ioni Pd(II) adsorbită pe 1 g de adsorbant, în conformitate cu ecuația (1) prezentată în capitolul V.

Pentru a determina măsura în care ionii străini prezenți în ape influențează procesul de recuperare a Pd din soluții apoase s-a utilizat ca adsorbant materialul care a dezvoltat cea mai bună performanță în procesul de recuperare a ionilor de Pd din soluții apoase și anume, hidroxidul dublu stratificat de tip Mg₃Al funcționalizat prin co-sinteză cu clorura de metiltrialchilamoniu, Mg₃Al-IL-COS. A fost studiat efectul tăriei ionice asupra capacității de adsorbție a Pd într-un interval de 0,001-0,1M (0,001, 0,005, 0,01, 0,05 și 0,1 M) prin adaosul unei soluții de NaCl. În plus, efectul ionilor comuni coexistenți a fost investigat prin adaosul unor soluții 0,01 M de KCl, NaCl, NH₄Cl, CaCl₂ sau NaNO₃ în soluții cu conținut de 100 mg/L Pd. Probele au fost agitate mecanic la 200 rpm timp de 24 de ore la temperatura camerei (25 ± 2 °C), iar apoi au fost filtrate.

VI.3. Studii de adsorbție a Pd(II) pe materialele sintetizate

VI.3.1. Studii cinetice privind adsorbția Pd(II) pe materialele sintetizate

Studiile de adsorbție efectuate la timpi diferiți de agitare au condus la concluzia că indiferent de temperatura de lucru, echilibrul adsorbant-adsorbat a fost atins în 60 de minute. Dependența capacităților de adsorbție dezvoltate de materialele adsorbante studiate în funcție de timpul de agitare, la trei valori ale temperaturii, sunt prezentate în **Tabelul VI.1.** și **Figura VI.1.**

S-a observat că materialele obținute prin funcționalizarea Mg₃Al cu lichidul ionic prezintă o capacitate de adsorbție mai mare comparativ cu Mg₃Al. La temperatura de 298 K, gradul de recuperare a ionilor de Pd (II) din soluție pe compusul Mg₃Al nefuncționalizat a fost de 75,6%, în timp ce compușii obținuți prin funcționalizare au dezvoltat eficiențe de îndepărtare de peste 95%. Eficiența de eliminare a crescut odată cu creșterea temperaturii. De asemenea, materialul funcționalizat prin co-sinteză a prezentat o eficiență de eliminare de 100% la 313 K; compusul rezultat din funcționalizare prin ultrasunare a dezvoltat de asemenea o eficiență de eliminare completă la 328 K.

Rezultatele experimentale au fost modelate cu modelul cinetic pseudo-ordinu unu, pseudo-ordin doi și modelul difuziei intra-particulă pentru a stabili etapa care limitează viteza procesului de adsorbție și tipul mecanismului de adsorbție. Ecuațiile liniare ale modelelor cinetice utilizate au fost prezentate în capitolul anterior (cap.V.3.2).

Reprezentarea grafică a modelului cinetic de pseudo-ordin unu este redată în **Figura VI.2.** Parametrii cinetici caracteristici modelului de pseudo-ordin doi pe materialele sintetizate au fost determinați din reprezentările grafice redade în **Figura VI.3.** Reprezentările liniare q_t în funcție de $t^{1/2}$ specifice modelului difuziei intra-particulă sunt prezentate în **Figura VI.4.**

Drd. Ing. Țolea Nick Samuel

Valorile constantelor de viteză rezultate din calcul, împreună cu coeficienții de corelare sunt redată în **Tabelul VI.2.**

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Tabelul VI.1. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate funcție de timpul de adsorbție, la 3 valori ale temperaturii; concentrație inițială 50 mg/L Pd(II)

Material adsorbant	Timp (min)	T=25° C			T=40° C			T=55° C		
		m (g)	C _r (mg/L)	q (mg/g)	m (g)	C _r (mg/L)	q (mg/g)	m (g)	C _r (mg/L)	q (mg/g)
Mg₃Al	5	0,0255	23,9	25,5	0,0254	21,18	28,4	0,0252	18,8	30,9
	15	0,0253	18,5	31,1	0,0252	16,01	33,7	0,025	14,6	35,3
	45	0,0252	12,4	37,2	0,0253	10,54	38,9	0,0251	8,64	41,2
	60	0,0251	10,6	39,2	0,0252	9,031	40,6	0,0254	6,49	42,8
	120	0,0255	8,84	40,3	0,0254	7,071	42,3	0,0251	5,87	43,9
	180	0,0252	8,36	41,3	0,0253	6,781	42,7	0,0252	4,91	44,7
Mg₃Al-IL-COS	5	0,0251	8,25	41,5	0,0250	7,174	42,8	0,025	5,72	44,3
	15	0,0251	4,25	45,5	0,0252	3,021	46,6	0,0250	2,39	47,6
	45	0,0252	1,48	48,1	0,0252	0,921	48,7	0,0253	0,562	48,9
	60	0,0254	0,255	48,9	0,0253	0,137	49,3	0,0251	0,068	49,7
	120	0,0254	0,093	49,1	0,0251	0,0296	49,8	0,0251	0,0073	49,8
	180	0,0250	0,089	49,9	0,0250	0,0081	49,9	0,0250	0,008	49,9
Mg₃Al- IL-US	5	0,0252	11,2	38,4	0,0253	10,046	39,5	0,0252	7,12	42,5
	15	0,0251	8,21	41,6	0,0250	7,093	42,9	0,0251	4,82	45,0
	45	0,0251	5,59	44,2	0,0252	4,291	45,4	0,0251	2,67	47,1
	60	0,0253	3,23	46,2	0,0254	2,018	47,2	0,0250	1,41	48,6
	120	0,0252	2,03	47,5	0,0251	1,061	48,7	0,0251	0,551	49,3
	180	0,0251	1,55	48,2	0,0253	0,717	48,7	0,0250	0,281	49,7

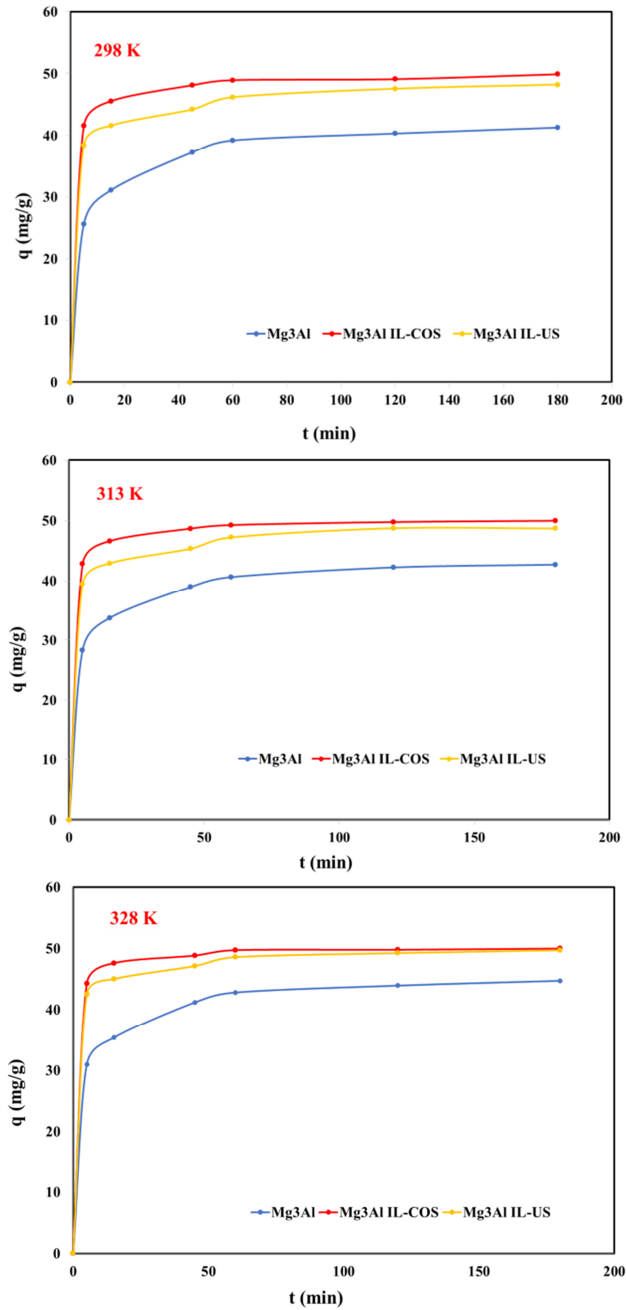


Figura VI.1. Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a ionilor Pd(II) din soluții apoase la trei valori ale temperaturii

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

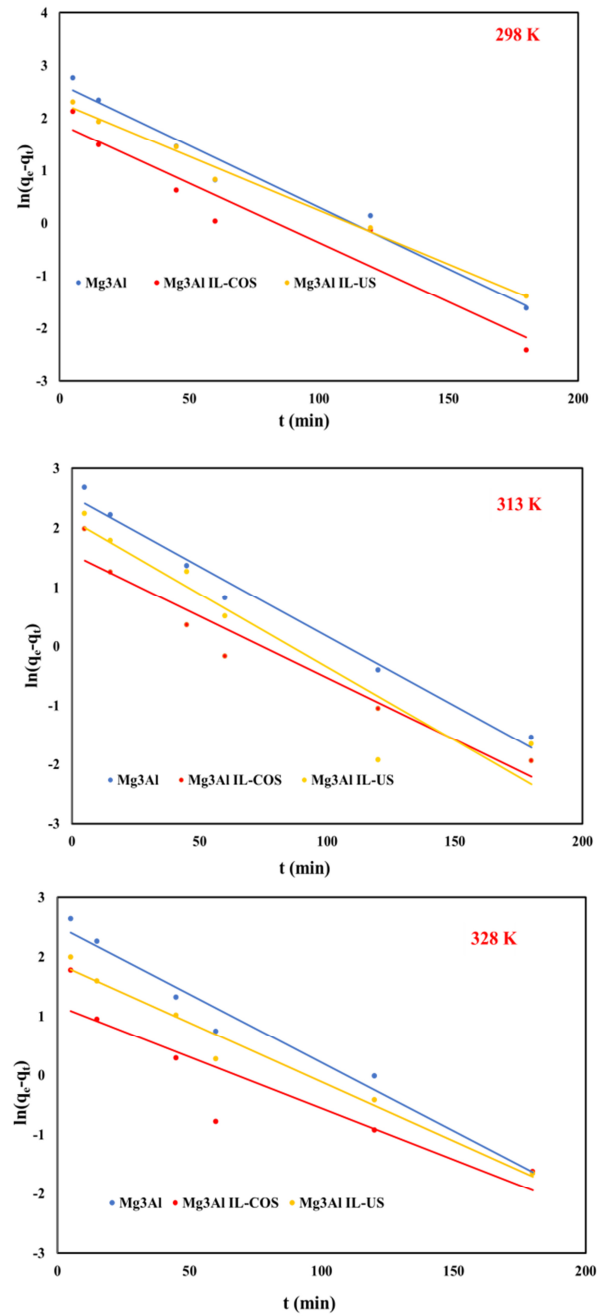


Figura VI.2. Reprezentarea modelului cinetic de pseudo-ordinu unu pentru adsorbția ionilor Pd(II) pentru trei valori ale temperaturii

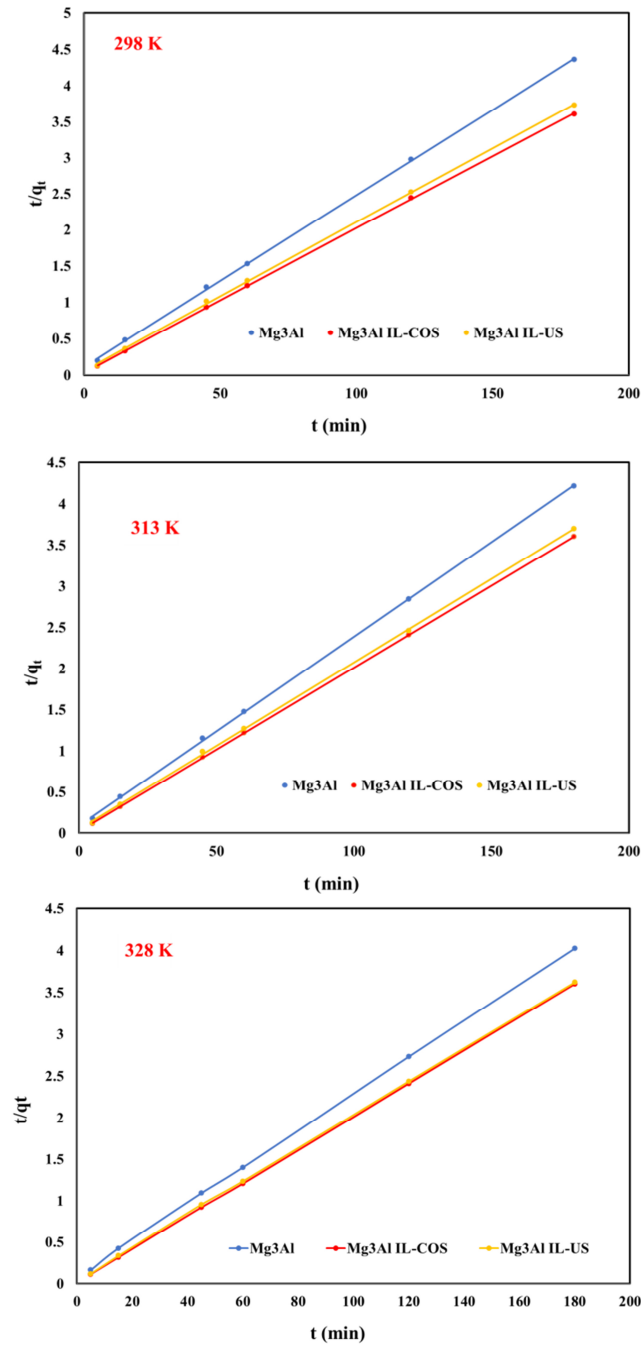


Figura VI.3. Reprezentarea modelului cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția ionilor Pd(II) pentru trei valori ale temperaturii

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

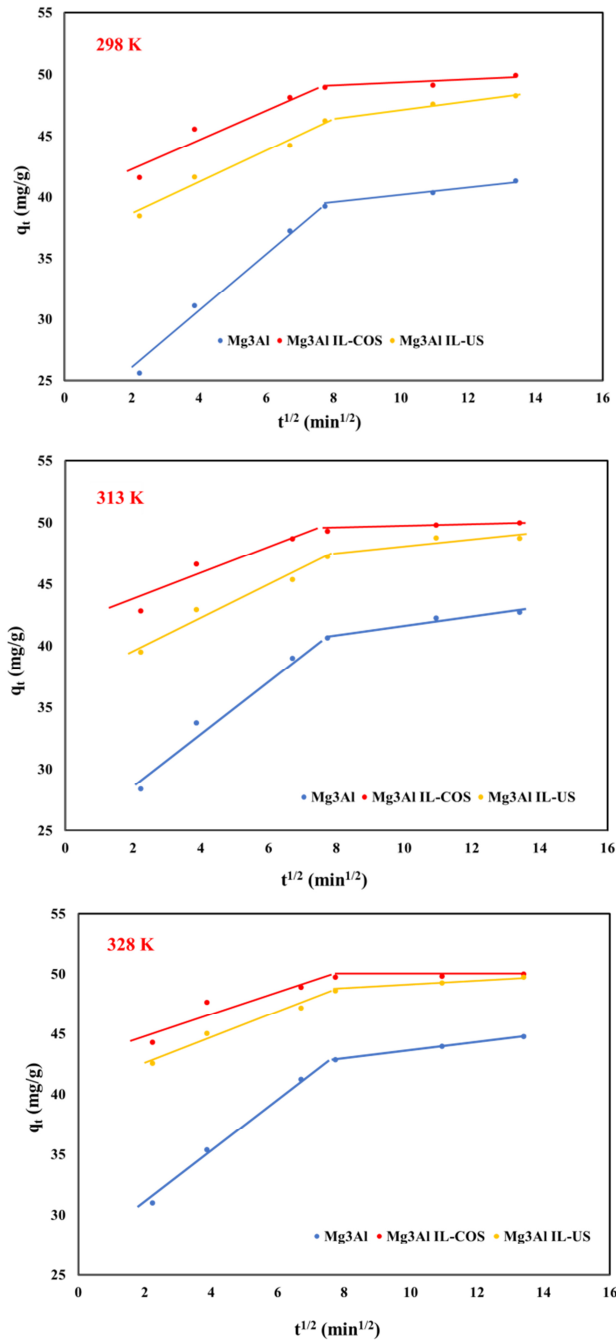


Figura VI.4. Reprezentarea modelului de difuzie intra-particulă pentru adsorbția ionilor Pd(II) la trei valori ale temperaturii

Tabelul VI.2. Parametrii modelelor cinetice pentru adsorbția ionilor Pd(II) din soluții apoase

Material adsorbant	q_e exp (mg/g)	Pseudo ordin I			Pseudo ordin II			Difuzia intra-particulară		
		q_e calc (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e calc (mg/g)	$k_2 \cdot 10^{-3}$ ($\text{min}/(\text{mg}/\text{g})$)	R^2	k_{int} ($\text{mg}/\text{g min}^{-1/2}$)	C	R^2
T = 298 K										
Mg ₃ Al	41,3	13,1	0,0288	0,9769	42,2	0,0052	0,9996	1,9826	23,8	0,9966
Mg ₃ Al IL-COS	49,8	6,0	0,0218	0,9282	50,0	0,0139	0,9990	0,9670	41,6	0,9943
Mg ₃ Al IL-US	48,2	9,1	0,0198	0,9929	48,8	0,0074	0,9997	0,9976	38,0	0,9701
T = 313 K										
Mg ₃ Al	42,7	12,5	0,0236	0,9837	43,7	0,0056	0,9998	1,2275	28,6	0,8383
Mg ₃ Al IL-COS	49,9	4,7	0,0209	0,9384	50,3	0,017	1,000	0,5635	43,6	0,7448
Mg ₃ Al IL-US	48,7	10,1	0,0248	0,8877	49,3	0,0086	0,9998	0,8110	39,3	0,8731
T = 328 K										
Mg ₃ Al	44,7	12,4	0,0231	0,9761	45,5	0,0058	0,9998	1,1962	30,9	0,8406
Mg ₃ Al IL-COS	50,0	3,3	0,0173	0,8254	50,3	0,0240	1,000	0,4379	45,1	0,7061
Mg ₃ Al IL-US	49,7	6,6	0,0200	0,9756	50,0	0,0110	0,9999	0,6200	42,4	0,8752

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Rezultatele obținute arată că cinetica adsorbției Pd(II) pe materialele sintetizate este descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi. Aplicarea acestui model a condus la valori ale coeficienților de corelare apropiate de 1, iar capacitatea de adsorbție la echilibru rezultată din modelare este apropiată de valoarea determinată pe cale experimentală. Aceste constatări sugerează că etapa determinantă de viteză poate fi adsorbția chimică sau chemosorbția, procese care implică forțe de valență prin partajarea sau schimbul de electroni între adsorbant și adsorbit.

Procesul de chemosorbție este unul complex, care are loc în două etape, conform reprezentării modelului de difuzie intra-particulă (**Figura VI.4.**). În primele 8 minute, Pd(II) difuzează prin soluție până când ajunge la suprafața LDH, apoi etapa determinantă de viteză este controlată de adsorbția Pd(II) în interiorul particulelor de Mg₃Al brut sau funcționalizat [314,315].

VI.3.2. Studii termodinamice privind adsorbția Pd(II) pe materialele sintetizate

Într-un proces de adsorbție, energia de activare, E_a reprezintă energia minimă necesară adsorbitului pentru a interacționa cu grupările funcționale de pe suprafața adsorbantului. În cazul în care interacțiunile dintre adsorbant și adsorbit implică forțe slabe, se obține o energie de activare mai mică de 4,2 kJ/mol, ceea ce înseamnă că are loc o fizisorbție. În cazul în care interacțiunile dintre adsorbant și adsorbit implică forțe mai puternice, se obțin valori mai mari ale E_a, ceea ce sugerează că are loc o chemosorbție [316].

Energia de activare a fost determinată conform ecuației Arrhenius descrisă de ecuația:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1),$$

Dependențele $\ln k_2$ versus $1/T$ (**Figura VI.5.**) au permis calcularea energiei de activare E_a pentru procesul de adsorbție a ionilor de Pd pe materialele sintetizate (**Tabelul VI.3.**). Valorile obținute indică următoarele:

- a) Pentru adsorbția Pd pe Mg₃Al, E_a a fost 2,97 kJ/mol ceea ce corespunde unui proces de fizisorbție în porii materialului adsorbant;
- b) Energia de activare necesară adsorbției Pd pe materialul rezultat la funcționalizarea prin co-sinteză cu clorură de metiltrialchilamoniu a fost 14,72 kJ/mol, respectiv 10,68 kJ/mol pe materialul obținut la funcționalizarea prin ultrasonare.

Date fiind valorile mari ale E_a, putem sugera că gruparea amino introdusă în structura Mg₃Al implică forțe mai puternice, sugerând că adsorbția Pd are loc printr-un proces de chemosorbție.

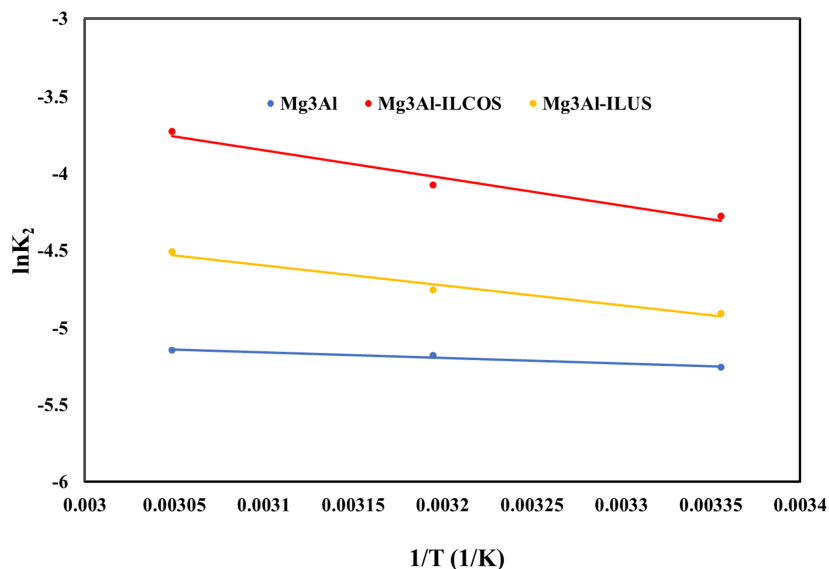


Figura VI.5. Reprezentarea ecuației lui Arrhenius pentru adsorbția Pd pe materialele sintetizate

Pentru a elucida spontaneitatea procesului de adsorbție a Pd, a fost determinată energia liberă Gibbs (ΔG°), utilizând ecuația clasică a lui Van't Hoff. [316]. Parametrii termodinamici entalpia, ΔH° și entropia, ΔS° au fost calculați din regresia liniară ce reprezintă efectul temperaturii asupra adsorbției ionilor Pd (**Figura VI.6.**) Valorile obținute sunt redată în **Tabelul VI.3.**

Tabelul VI.3. Parametrii termodinamici corespunzători adsorbției ionilor Pd(II)

Materialul Adsorbant	E_a , kJ/mol	Parametrii termodinamici					R^2
		ΔH° , kJ/mol ⁻¹	ΔS° , J/(mol K)	ΔG° , kJ/mol			
				298 K	313 K	328 K	
Mg₃Al	2,97	16,56	68,2	-3,87	-4,9	-5,93	0,9784
Mg₃Al-IL-COS	14,72	65,38	272,2	-15,6	-19,7	-23,8	0,9983
Mg₃Al-IL-US	10,68	46,98	185,9	-8,41	-11,2	-13,9	0,9926

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

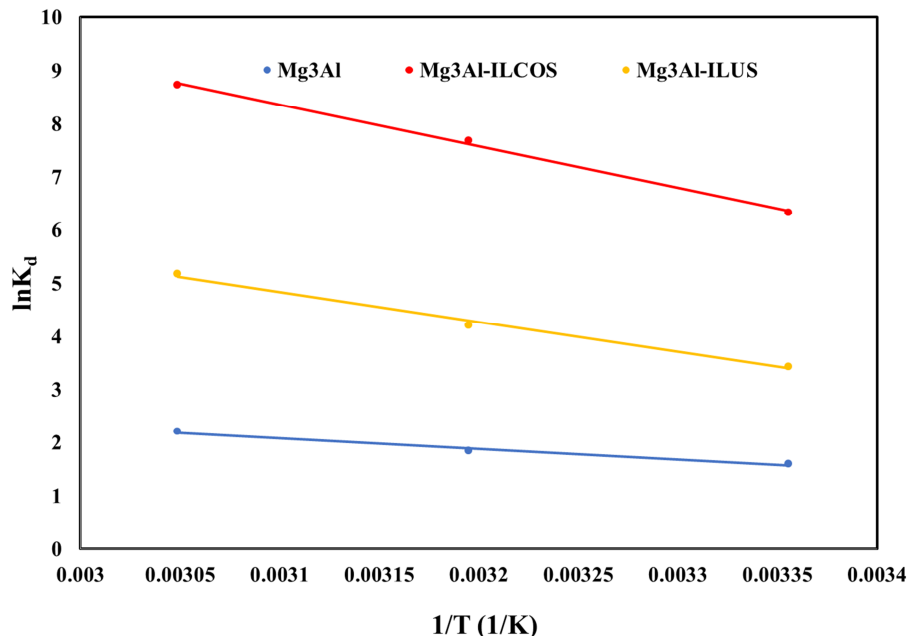


Figura VI.6. Efectul temperaturii asupra adsorbției Pd pe materialele sintetizate

Din datele prezentate în **Tabelul VI.3.**, pentru toate materialele sintetizate, valorile pozitive ale entalpiei indică natura endotermică a adsorbției Pd(II). Valorile obținute pentru energia liberă Gibbs sunt negative și cresc în modul odată cu creșterea temperaturii, sugerând că adsorbția Pd(II) pe LDH₅ studiate este un proces spontan. Pentru entropie s-a obținut o valoare pozitivă care sugerează o creștere a interacțiunilor aleatorii la interfața solid/lichid în timpul adsorbției ionilor Pd(II) pe materialele sintetizate.

VI.3.3. Studii de echilibru privind adsorbția Pd(II) pe materialele sintetizate

Rezultatele experimentale obținute în studiul privind echilibrul procesului sunt prezentate în **Tabelul VI.4.** Capacitatea maximă de adsorbție dezvoltată în procesul de recuperare a Pd(II) din soluții apoase pe materialele sintetizate a putut fi determinată experimental din izoterma de echilibru (**Figura VI.7.**). Se poate observa o creștere a capacității de adsorbție a materialelor studiate odată cu creșterea concentrației de echilibru a ionilor de Pd(II) din soluțiile apoase. Capacitatea de adsorbție dezvoltată de materialele funcționalizate cu lichidul ionic a fost de aproape două ori mai mare (în special în cazul Mg₃Al IL-COS) comparativ cu capacitatea de adsorbție dezvoltată de Mg₃Al brut.

Trei izoterme, bazate pe doi parametri (Langmuir, Freundlich și Temkin) au fost aplicate pentru a modela datele de echilibru obținute experimental.

Izoterma Langmuir liniarizată, reprezentată de ecuația (2), sugerează că adsorbția Pd(II) pe materialele studiate are loc sub forma de mono-strat care acoperă suprafața adsorbantului:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2),$$

unde: q_m - reprezintă capacitatea maximă de adsorbție dezvoltată de LDH-urile studiate, iar K_L reprezintă constanta Langmuir. Acești doi parametri pot fi determinați din reprezentarea liniară C_e/q_e în funcție de C_e (**Figura VI.8**).

Afinitatea dintre Mg_3Al brut sau Mg_3Al funcționalizat și ionii de Pd(II) poate fi obținută prin prelucrarea datelor cu forma liniarizată a izotermei Freundlich:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (3),$$

unde: $1/n$ și constanta Freundlich k_F reprezintă parametrii izotermei Freundlich și pot fi determinați din reprezentarea $\ln(q_e)$ în funcție de $\ln(C_e)$ prezentată în **Figura VI.9**.

Tabelul VI.4. Dependența capacității de adsorbție a materialelor studiate în funcție de concentrația la echilibru a Pd(II) din soluțiile apoase

Material adsorbant	C_i (mg/L)	m (g)	C_e (mg/L)	q (mg/g)
Mg₃Al	5	0,0255	0,79	4,12
	10	0,0251	1,65	8,31
	30	0,0253	5,83	23,8
	50	0,0251	10,6	39,2
	100	0,0250	26,6	73,4
	150	0,0253	49,8	99,0
	200	0,0252	79,5	119
	500	0,0254	365	132
Mg₃Al-IL-COS	5	0,0255	0,008	4,89
	10	0,0253	0,027	9,85
	30	0,0251	0,084	29,7
	50	0,0254	0,255	48,9
	100	0,0254	0,75	97,6
	150	0,0251	1,25	148
	200	0,0253	5,56	192
	500	0,0252	220	278
Mg₃Al-IL-US	5	0,0253	0,125	4,81
	10	0,0251	0,46	9,50
	30	0,0255	1,56	27,8
	50	0,0253	3,23	46,2
	100	0,0252	6,82	92,4
	150	0,0250	10,5	139
	200	0,0256	25,6	170
	500	0,0251	280	219

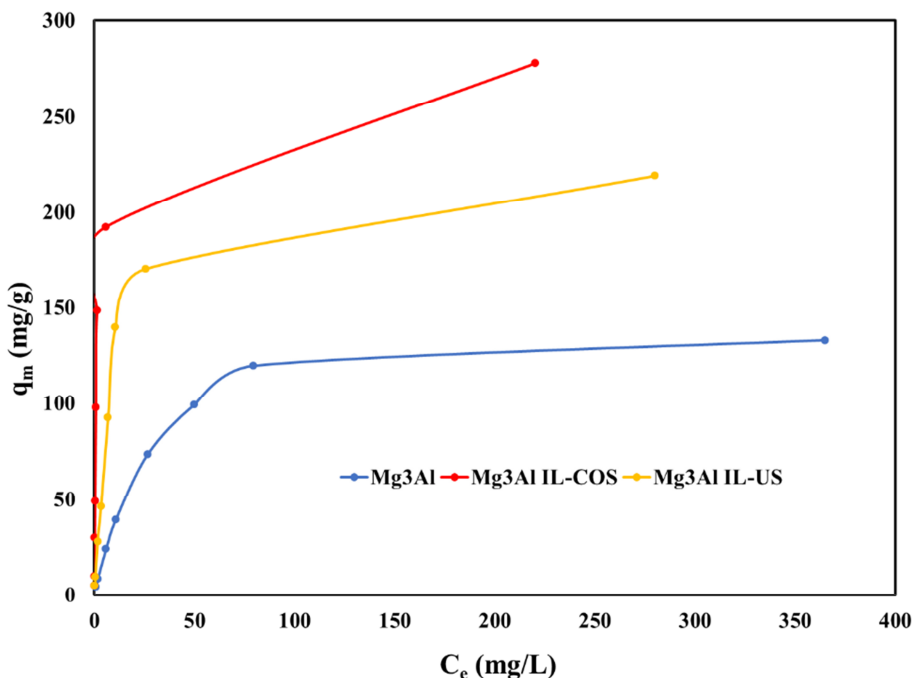


Figura VI.7. Izotermele de echilibru ale adsorbției ionilor de Pd(II) pe materialele sintetizate

În cazul în care suprafața adsorbantului este eterogenă, datele de echilibru vor prezenta o bună potrivire pentru forma liniarizată a modelului izotermei Temkin (ec. 4), ceea ce sugerează scăderea căldurii de adsorbție în cursul procesului de adsorbție:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b} \ln k_T + \frac{R \cdot T}{b} \ln(C_e) \quad (4),$$

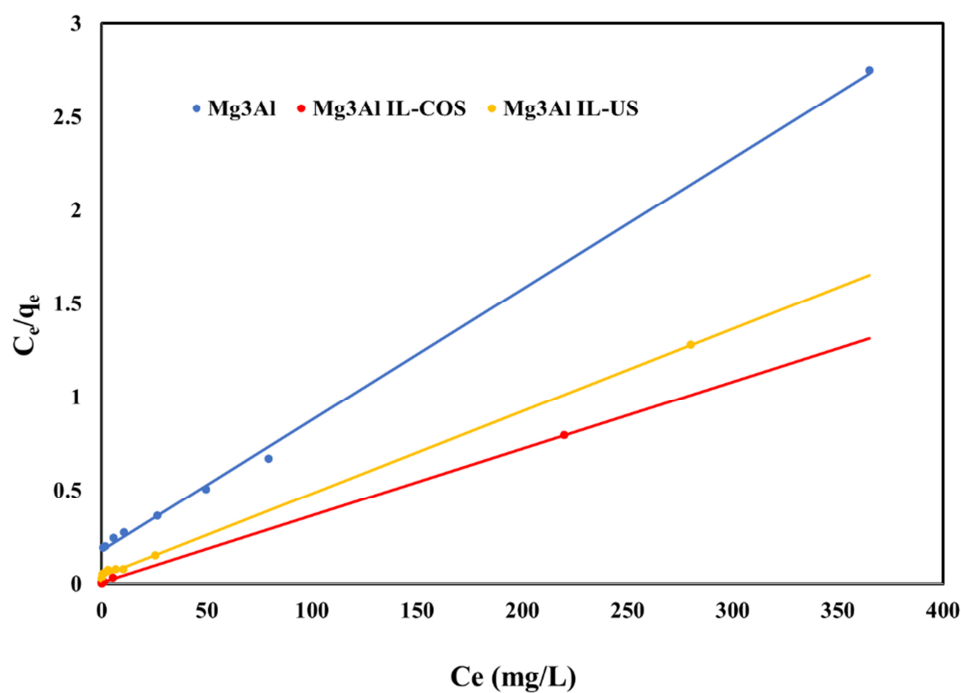
unde: k_T este constanta de legare la echilibru, iar b este legată de căldura de adsorbție. Acești parametri au fost determinați din reprezentarea liniară dintre q_e și $\ln(C_e)$ (Figura VI.10.).

Parametrii de echilibru împreună cu coeficientul de corelație obținut sunt prezentați în Tabelul VI.5.

Din datele prezentate în Tabelul VI.5. se poate observa că izoterma Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor Pd(II) pe materialele studiate, luând în calcul valorile coeficienților de corelare aproape unitare. Mai mult, capacitatea maximă de adsorbție obținută din izoterma Langmuir este foarte apropiată de cea obținută experimental. Modelul Langmuir presupune că suprafața adsorbantului este omogenă și că energia de sorbție este echivalentă pentru fiecare site de sorbție.

Tabelul VI.5. Parametrii izotermelor de echilibru pentru adsorbția ionilor Pd(II) pe materialele sintetizate

Izoterma de echilibru		Mg ₃ Al	Mg ₃ Al-IL-COS	Mg ₃ Al-IL-US
		q_{m, exp} (mg/g)	132,9	277,8
Langmuir	q_{m, calc} (mg/g)	142,9	277,7	227,3
	K_L (L/mg)	0,0399	0,8782	0,1073
	R²	0,9987	0,9999	0,9994
	1/n	0,6063	0,4135	0,5508
Freundlich	K_F (mg/g)	7,11	68,3	21,2
	R²	0,9214	0,8515	0,8926
	b (J/mol)	102,8	83,7	77,6
Temkin	K_T (L/g)	0,872	58,8	3,63
	R²	0,9432	0,9536	0,91

**Figura VI.8.** Izotermele Langmuir de adsorbție a ionilor de Pd(II) pe LDH_s studiate

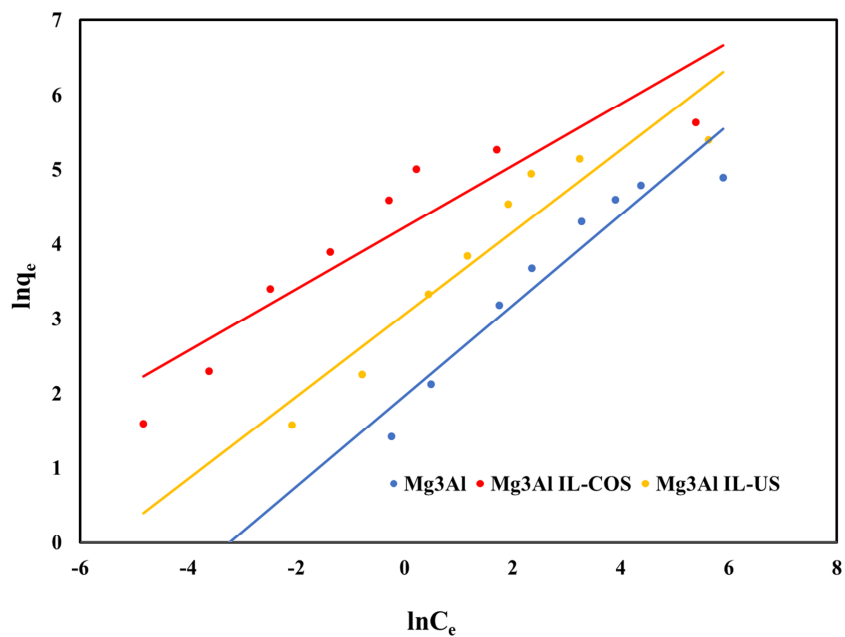


Figura VI.9. Izotermele Freundlich de adsorbție a ionilor de Pd(II) pe LDH_s studiate

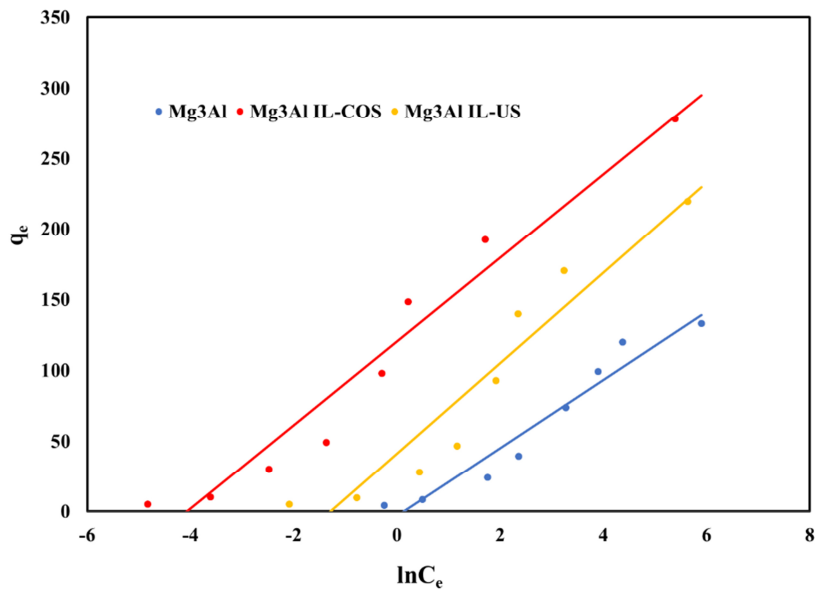


Figura VI.10. Izotermele Temkin de adsorbție a ionilor de Pd(II) pe LDH_s studiate

Datorită faptului că izoterma Langmuir se pliază cel mai bine cu datele experimentale, putem menționa că ionii Pd(II) sunt adsorbiți uniform pe suprafața adsorbantului studiat, urmare a distribuției omogene a site-urilor active pe suprafață. În acest caz, nu există o migrare a ionilor de paladiu pe suprafața adsorbantului studiat, acestea sugerând că există o posibilă chemosorbție între adsorbant și adsorbit.

VI.3.4. Mecanismul de adsorbție al ionilor Pd(II) pe materialele sintetizate

Corelând rezultatele din secțiunea de caracterizare cu rezultatele obținute din studiile cinetice, termodinamice și de echilibru putem propune următorul mecanism de adsorbție a paladiului pe materialele studiate (**Figura VI.11.**).

În cazul Mg_3Al , adsorbția Pd a avut loc pe suprafața LDH, în pori sau prin interacțiuni electrostatice între ionii Pd și ionii hidroxil prezenți pe suprafața LDH. Această concluzie este confirmată de valoarea scăzută a energiei de activare, 2,97 kJ/mol, rezultată din studiul termodinamic.

În cazul probelor de Mg_3Al funcționalizate cu clorură de metiltrialchilamoniu s-au obținut capacități de adsorbție mai mari datorită interacțiunii ionilor de Pd cu grupele funcționale din structura IL studiat. După cum se poate observa din **Figura VI.11**, considerăm că ar putea apărea interacțiuni de perechi de ioni între Pd (care se găsește sub formă de clorură de paladiu) și amoniul cuaternar din IL studiat. Aceste rezultate sunt în acord cu alte studii prezentate în literatură [317-319].

De altfel, este bine cunoscut faptul că interacțiunea dintre ionii de paladiu și cationul amoniului cuaternar este foarte utilizată în formarea de complecși stabili utilizați drept catalizatori în diferite procese chimice [320]. Prin urmare, probele funcționalizate cu clorură de metiltrialchilamoniu au dezvoltat capacități de adsorbție mai mari și valori mai mari pentru energia de activare. Toate rezultatele studiilor termodinamice, cinetice și de echilibru subliniază procesul de chemosorbție care descrie recuperarea paladiului din soluții apoase pe Mg_3Al -IL-US și Mg_3Al -IL-COS. De asemenea, este bine cunoscut faptul că interacțiunea dintre ionii de paladiu și amoniul cuaternar este foarte utilizată în formarea de complecși stabili utilizați drept catalizatori în diferite procese chimice [320]. Prin urmare, probele funcționalizate cu clorură de metiltrialchilamoniu au dezvoltat capacități de adsorbție mai mari și valori mai mari ale energiei de activare. Toate rezultatele studiilor termodinamice, cinetice și de echilibru subliniază procesul de chemosorbție care descrie recuperarea paladiului din soluții apoase pe Mg_3Al -IL-US și Mg_3Al -IL-COS. S-a putut observa că metoda de sinteză utilizată pentru obținerea adsorbantului a influențat și capacitatea de adsorbție dezvoltată de materialele studiate în procesul de recuperare a ionilor paladiu din soluții apoase. Cea mai mare capacitate de adsorbție este dezvoltată de proba funcționalizată prin co-sinteză, la adsorbția ionilor de paladiu contribuind efectul sinergic între lichidul ionic și Mg_3Al -LDH. Considerăm că în acest caz, lichidul ionic este intercalat în stratul intermediar al Mg_3Al -LDH, favorizând interacțiuni de perechi de ioni cât și interacțiuni electrostatice cu IL; de asemenea poate avea loc și un proces de sorbție fizică pe suprafața LDH. În cazul materialului sintetizat prin ultrasonare lichidul ionic se găsește pe suprafața Mg_3Al -LDH și nu în spațiul interstrat. Ca atare, ionii de Pd sunt reținuți prin interacțiunea cu IL, dar procesul de

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

sorbție fizică este diminuat deoarece prezența IL pe suprafața LDH scade locurile disponibile pentru sorbția fizică [315].

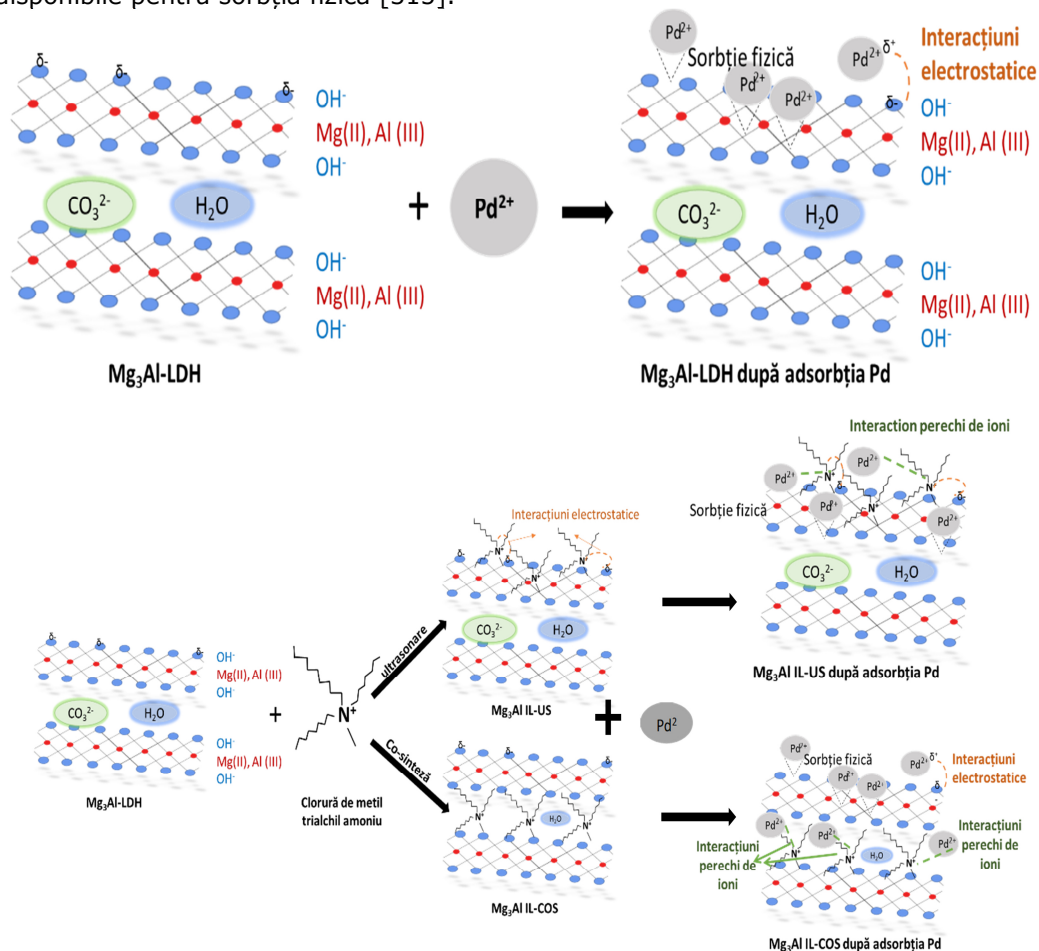


Figura VI.11. Mecanismul de adsorbție al ionilor Pd(II) pe materialele sintetizate

Comparând capacitățile maxime de adsorbție dezvoltate de adsorbantii studiați cu capacitățile de adsorbție ale altor materiale, raportate în literatura de specialitate, s-a putut concluziona că Mg₃Al prezintă o eficiență mai mare, îndeosebi dacă este funcționalizat cu lichid ionic (**Tabelul VI.6.**).

Tabelul VI.6. Compararea capacităților de adsorbție dezvoltate de diverși adsorbanți, care au fost raportate în literatura de specialitate

Adsorbant	q_m , mg/g	Referință bibliografică
2-Mercaptobenzotiazol funcționalizat pe rășină de Amberlite XAD-1180	50,0	[321]
Adsorbant pe bază de silice funcționalizat cu ligand macrociclic	83,0	[317]
Aliquat-336 (lichid ionic) impregnat pe chitosan	187,61	[322]
Adsorbant $MgSiO_3$ funcționalizat prin impregnare cu DL-cisteină (cys)	9,23	[318]
Bromură de tetraoctilamoniu impregnată pe oxid de grafenă	92,67	[323]
Mg_3Al	142,9	Studiul de față
Mg_3Al -IL-COS	277,8	
Mg_3Al -IL-US	227,3	

VI.3.5. Influența ionilor competitivi

Pentru a determina influența ionilor străini în procesul de recuperare a Pd din soluții apoase s-a utilizat ca material adsorbant, materialul care a dezvoltat cea mai bună performanță în procesul de recuperare a ionilor de Pd din soluții apoase și anume, hidroxidul dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat prin co-sinteză cu clorura de metiltrialchil amoniu. Datele experimentale sunt prezentate în **Figura VI.12**.

Creșterea tăriei ionice conduce la scăderea capacității de adsorbție a Mg_3Al -IL-COS (**Figura VI.12. a**) dezvoltată în procesul de recuperare a Pd din soluții apoase. Datorită grupărilor funcționale din structura materialului adsorbant utilizat, conferite de lichidul ionic din structură, acesta poate transporta încărcături electronice. Urmare a compresiei electrice a dublului strat, creșterea tăriei ionice a soluției a promovat agregarea materialului adsorbant în soluție. Ca urmare, situsurile active de sorbție de pe materialul adsorbant nu au fost complet disponibile pentru sorbția Pd din cauza efectului de cernere moleculară, ceea ce a condus la scăderea capacității de sorbție a Pd. În plus, tăria ionică a împiedicat adsorbția Pd pe Mg_3Al IL-COS, datorită faptului că au fost afectate atracțiile electrostatice puternice dintre adsorbant și adsorbit.

Contraionii introduși în sistem concurează pentru grupările funcționale din structura Mg_3Al -IL-COS blocând centri de sorbție și reducând atracția electrostatică dintre Pd și Mg_3Al IL-COS [324,325].

În sistemele reale, diferiții ioni prezenți în matricea soluției apoase pot concura cu Pd pentru locurile de adsorbție. **Figura VI.12 b** prezintă efectele ionilor competitivi NaCl, KCl, NH_4Cl , $CaCl_2$ și $NaNO_3$ asupra adsorbției Pd în ceea ce privește capacitatea de adsorbție la echilibru (q_e). În comparație cu proba martor (soluția de Pd în absența ionilor competitivi), prezența ionilor determină o scădere a capacității de sorbție a Mg_3Al IL-COS. Cu toate acestea, se poate observa că influența $NaNO_3$ asupra eficienței de

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

recuperare a Pd este mai mică decât a NaCl și poate fi neglijabilă. Mg₃Al IL-COS poate încorpora ioni Cl⁻, dar nu ioni NO₃⁻. Acest lucru este datorat efectului de sită ionică produs de limitele spațiale dintre straturile de brucit [326].

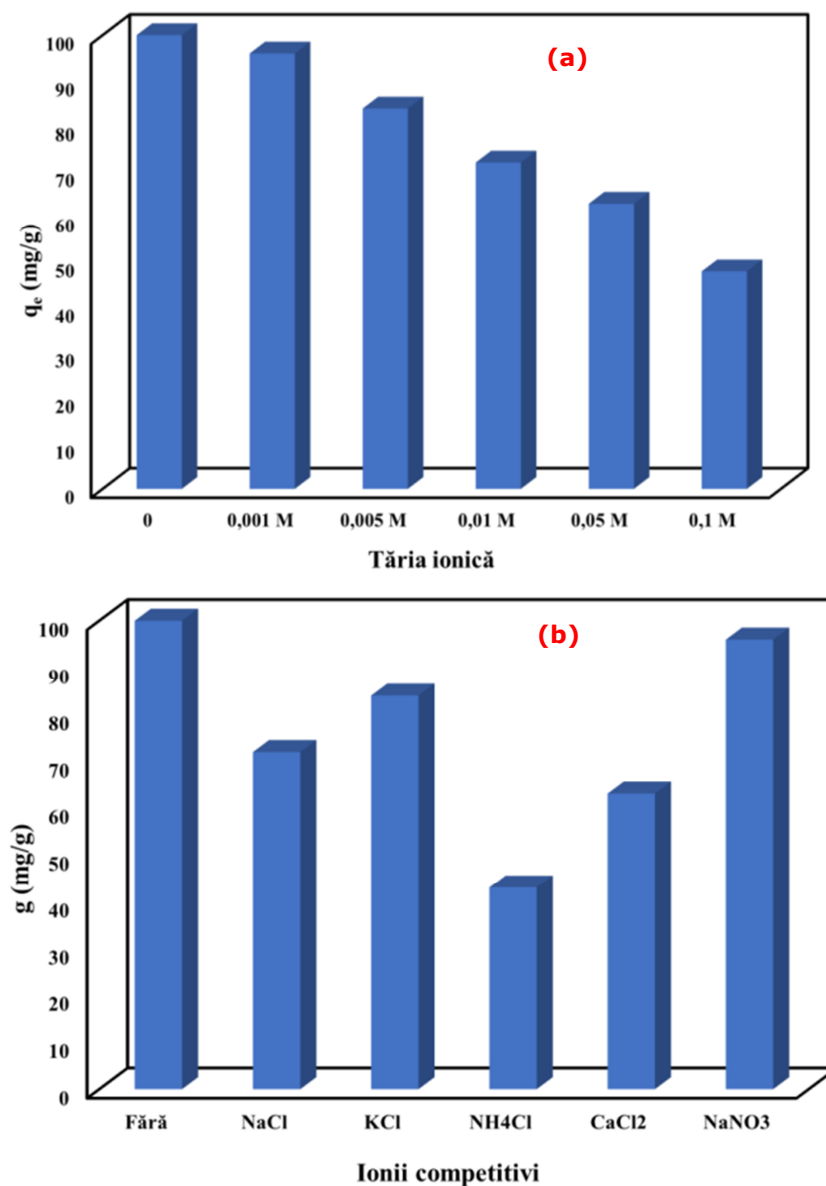


Figura VI.12. Efectul tăriei ionice (a) și a ionilor competitivi (b) asupra capacității de adsorbție dezvoltată de Mg₃Al-IL-COS în procesul de recuperare a Pd din soluții apoase

Intercalarea ionilor competitivi între straturile de brucit, precum și în microporii acestuia este influențată de diametrul ionilor. Diametrele ionilor de nitrat (0,29 nm) au fost mai mari decât cele ale Cl^- (0,099 nm), astfel încât ionul Cl^- poate pătrunde mai ușor între straturile de brucit decât nitratul [327].

În general, ionii cu valență mai mare au avut un efect de interferență mai semnificativ decât ionii monovalenți în adsorbția de oxianioni de către LDH [328,329]. În cazul adsorbției Pd pe Mg_3Al IL-COS cationii competitivi afectează adsorbția Pd în ordinea $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

VI.4. Concluzii parțiale

- ✓ Materialele sintetizate și caracterizate au fost utilizate în procesul de recuperare a ionilor Pd(II) din soluții apoase. Capacitatea de adsorbție a crescut cu creșterea timpului de contact, a temperaturii și cu creșterea concentrației la echilibru a Pd(II).
- ✓ Prezența lichidului ionic îmbunătățește semnificativ eficiența Mg_3Al în procesul de recuperare a ionilor Pd (II) din soluții apoase.
- ✓ Cinetica de adsorbție a fost mai bine descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi în comparație cu modelul cinetic de pseudo-ordin unu.
- ✓ Datele experimentale au arătat o bună fitare cu izoterma Langmuir.
- ✓ Capacitatea de adsorbție crește în ordinea:
 $\text{Mg}_3\text{Al} \ll \text{Mg}_3\text{Al-IL-US} < \text{Mg}_3\text{Al-IL-COS}$
- ✓ Materialele sintetizate prezintă capacități de adsorbție mai mari decât capacitățile dezvoltate de alte materiale prezentate în literatura de specialitate în procesul de îndepărtare a Pd(II) din soluții apoase.
- ✓ Prin corelarea rezultatelor obținute în procesul de caracterizare a materialelor adsorbante cu rezultatele obținute în urma studiilor cinetice, termodinamice și de echilibru, putem concluziona că în cazul probei **Mg_3Al** brut, recuperarea Pd-ului are loc printr-un mecanism de fizisorbție, acesta fiind adsorbit în porii materialului. În schimb în cazul probelor funcționalizate cu IL (clorură de metil-tri-alchil-amoniu), recuperarea Pd-ului se datorează unui proces de chemosorbție, ceea ce indică faptul că gruparea funcțională a lichidului ionic conferă o influență benefică materialului adsorbant.
- ✓ Creșterea tăriei ionice și a ionilor competitivi conduce la scăderea capacității de adsorbție a Pd pe materialele studiate.

Capitolul VII. Valorificarea materialelor adsorbante rezultate din procesul adsorbției Pd în procese fotocatalitice

VII.1. Obiective

O problemă frecvent ridicată în cercetările legate de procesul de adsorbție este cea a gestionării adsorbantului epuizat. Ca atare, o abordare nouă în cercetările ce fac obiectul tezei de doctorat a reprezentat-o recuperarea materialelor rezultate din procesul de adsorbție a paladiului și reutilizarea în procese fotocatalitice, ce au vizat degradarea diclofenacului din soluții apoase.

Cercetările întreprinse în acest scop au vizat degradarea fotocatalitică a diclofenacului din soluții apoase. În acest scop au fost stabilite următoarele obiective specifice:

- Stabilirea parametrilor de control ai procesului fotocatalitic (concentrația reziduală a poluantului) pentru o concentrație inițială DCF, pH și doză de catalizator;
- Evaluarea performanțelor materialelor studiate în procesul de degradare a DCF din soluții apoase funcție de: concentrația inițială a DCF din soluția apoasă, timpul de iradiere, natura materialului fotocatalitic;
- Studiul cinetic al procesului de degradare fotocatalitică a DCF din soluții apoase.

VII.2. Modul de lucru

Materialele fotocatalitice utilizate în studiu au rezultat din procesul de adsorbție a ionului Pd și au avut încărcări diferite în Pd. Pentru determinarea încărcării în ioni Pd, probele au fost supuse mineralizării. În acest scop 0,1 g din materialele luate în lucru au fost tratate cu apă regală (7 mL HNO₃ conc. și 21 mL HCl conc.). Suspensiile obținute au fost menținute la cald până aproape la sec, filtrate și aduse la balon cotat de 100 mL. Din soluțiile rezultate a fost determinată concentrația ionilor Pd prin spectrometrie de absorbție atomică, folosind un spectrometru de absorbție atomică Varian SpectrAA 280 FS. Analizele au confirmat conținutul de Pd de aproximativ 10, 30, respectiv 100 mg/g. Soluțiile apoase de DCF au avut concentrațiile 250, respectiv 500 mg/L DCF. Experimentele de cataliză heterogenă s-au desfășurat într-un fotoreactor PhotoLAB B400-700 Basic Batch, utilizând un raport masic, material fotocatalitic : apă cu conținut de DCF = 1:1 (0,4 g material fotocatalitic în 400 mL soluție cu conținut de DCF). Inițial suspensiile au fost ținute la întuneric timp de 30 minute, timp necesar stabilirii echilibrului de adsorbție al DCF, apoi au fost iradiate timp de 3 ore folosind o lampă UV-VIS tip TQ 150. Au fost colectate probe la diferite intervale de timp (5, 15, 30, 60, 90,

120 și 180 min), iar concentrația reziduală a DCF a fost determinată prin spectrofotometrie de absorbție UV-VIS, folosind un spectrofotometru Varian Cary 100, respectiv dreapta și ecuația de etalonare prezentate în capitolul V.

Gradul de degradare al DCF, (R) a fost calculat cu ecuația:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

unde: C_0 – concentrația inițială a DCF (mg/L);

C_t – concentrația DCF (mg/L) după un timp de iradiere, t.

Eficiența procesului fotocatalitic a fost evaluată în funcție de timpul de iradiere, de concentrația inițială a DCF din soluții apoase și de natura materialului fotocatalitic utilizat. pH-ul inițial al soluțiilor de DCF a fost în jur de 7. A fost de asemenea comparat procesul fotocatalitic cu procesul fotolitic de degradare a DCF.

VII.3. Studii privind procesul de degradare a DCF pe materialele cu conținut de Pd

VII.3.1. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF

Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF din soluții apoase pe materialele rezultate din procesul adsorbției Pd a fost comparată cu eficiența de degradare dezvoltată de materialele sintetizate (fără încărcare de ioni de Pd) și cu eficiența procesului de fotoliză. Datele experimentale sunt prezentate în **Tabelele VII.1. – VII.3.** și **Figurile VII.1. – VII.3** și indică următoarele:

Tabelul VII.1. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF din ape pe materialul Mg_3Al , la diferite încărcări cu Pd

Timp de iradiere (min)	Fotoliza		Gradul de încărcare cu ioni de Pd a Mg_3Al							
			0 mg/g		10 mg/g		30 mg/g		100 mg/g	
	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)
250 mg/L DCF										
-30 (Ads.)	250	0	205	18	207	17,2	208	16,8	209	16,4
5	236	5,23	204	18,3	195	22,0	167	33,0	168	32,5
10	224	10,4	183	26,6	170	32,0	148	40,6	148	40,5
30	208	16,6	151	39,5	135	46,0	116	53,6	115	54,0
45	192	23,2	137	44,9	114	54,4	101	59,4	101	59,6
60	178	28,6	122	51,0	107	57,2	92,3	63,1	91,5	63,4
120	166	33,4	122	51,2	108	56,5	84,5	66,2	85,5	65,8
180	149	40,2	121	51,3	108	56,8	83,3	66,7	82,0	67,2
500 mg/L DCF										
-30 (Ads.)	500	0	419	16,2	420	16,0	425	15,0	427	14,6
5	475	4,86	418	16,3	417	16,6	397	20,6	377	24,6
10	460	7,89	398	20,4	383	23,4	368	26,3	341	31,8
30	422	15,6	340	31,9	323	35,3	318	36,3	286	42,8
45	406	18,8	296	40,7	288	42,4	272	45,5	259	48,0
60	371	25,7	286	42,7	262	47,6	256	48,8	236	52,8
120	338	32,4	264	47,1	243	51,3	230	53,9	216	56,8
180	316	36,8	260	47,9	219	56,2	207	58,5	200	59,9

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Tabelul VII.2. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF din ape pe materialul Mg₃Al-IL-COS, la diferite încărcări cu Pd

Timp de iradiere (min)	Fotoliza		Gradul de încărcare cu ioni de Pd a Mg ₃ Al-IL-COS							
			0 mg/g		10 mg/g		30 mg/g		100 mg/g	
	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)
250 mg/L DCF										
-30 (Ads.)	250	0	98,0	60,8	100	60,0	102	59,2	105	58,0
5	236	5,23	97,2	61,1	88,0	64,8	68,0	72,8	68,0	72,8
10	224	10,4	90,0	64,0	76,4	69,4	57,0	77,2	58,0	76,8
30	208	16,6	81,0	67,6	54,6	78,1	38,0	84,8	37,0	85,2
45	192	23,2	74,2	70,3	44,5	82,2	31,5	87,4	32,0	87,2
60	178	28,6	69,3	72,2	36,8	85,2	28,0	88,8	28,0	88,8
120	166	33,4	66,8	73,3	28,7	88,5	17,0	93,2	16,2	93,5
180	149	40,2	64,3	74,3	24,0	90,4	6,25	97,5	8,01	96,8
500 mg/L DCF										
-30 (Ads.)	500	0	294	41,2	298	40,4	300	40,0	301	39,8
5	475	4,86	280	44,0	270	46,0	245	51,0	242	51,6
10	460	7,89	274	45,2	244	51,1	230	54,0	227	54,6
30	422	15,6	247	50,5	225	55,0	208	58,4	195	61,0
45	406	18,8	232	53,5	200	60,0	182	63,5	176	64,8
60	371	25,68	211	57,7	185	63,0	163	67,3	161	67,8
120	338	32,4	199	60,1	165	67,0	152	69,6	150	70,0
180	316	36,8	194	61,2	146	70,8	134	73,2	129	74,2

Tabelul VII.3. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF din ape pe materialul Mg₃Al-IL-US, la diferite încărcări cu Pd

Timp de iradiere (min)	Fotoliza		Gradul de încărcare cu ioni de Pd a Mg ₃ Al-IL-US							
			0 mg/g		10 mg/g		30 mg/g		100 mg/g	
	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)	Ct (mg/L)	R (%)
250 mg/L DCF										
-30 (Ads.)	250	0	182	27,2	185	26,0	190	24,0	192	23,2
5	236	5,23	181	27,4	118	52,8	93,0	62,8	91,0	63,6
10	224	10,4	179	28,2	91,2	63,5	73,0	70,8	72,5	71,0
30	208	16,6	157	37,2	65,0	74,0	46,0	81,6	48,0	80,8
45	192	23,2	141	43,5	52,0	79,2	35,6	85,7	41,5	83,4
60	178	28,6	127	48,9	48,0	80,8	32,5	87,0	33,0	86,8
120	166	33,4	112	55,2	32,0	87,2	27,7	88,9	27,2	89,1
180	149	40,2	107	56,9	28,0	88,8	14,2	94,3	18,0	92,8
500 mg/L DCF										
-30 (Ads.)	500	0	368	26,4	380	24,0	382	23,6	389	22,2
5	475	4,86	363	27,4	349	30,2	331	33,8	320	36,0
10	460	7,89	339	32,2	321	35,8	315	37,0	309	38,2
30	422	15,6	314	37,2	269	46,2	259	48,2	236	52,8
45	406	18,8	282	43,5	240	51,9	218	56,4	217	56,6
60	371	25,68	255	48,9	205	59,0	199	60,1	198	60,4
120	338	32,4	224	55,2	187	62,5	179	64,2	173	65,3
180	316	36,8	215	56,9	147	70,5	134	73,1	128	74,4

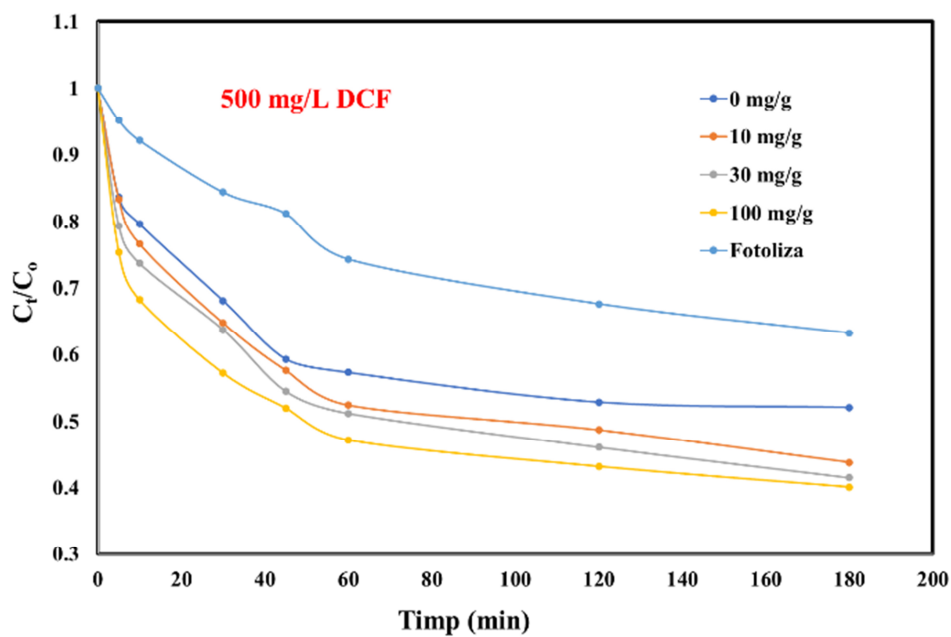
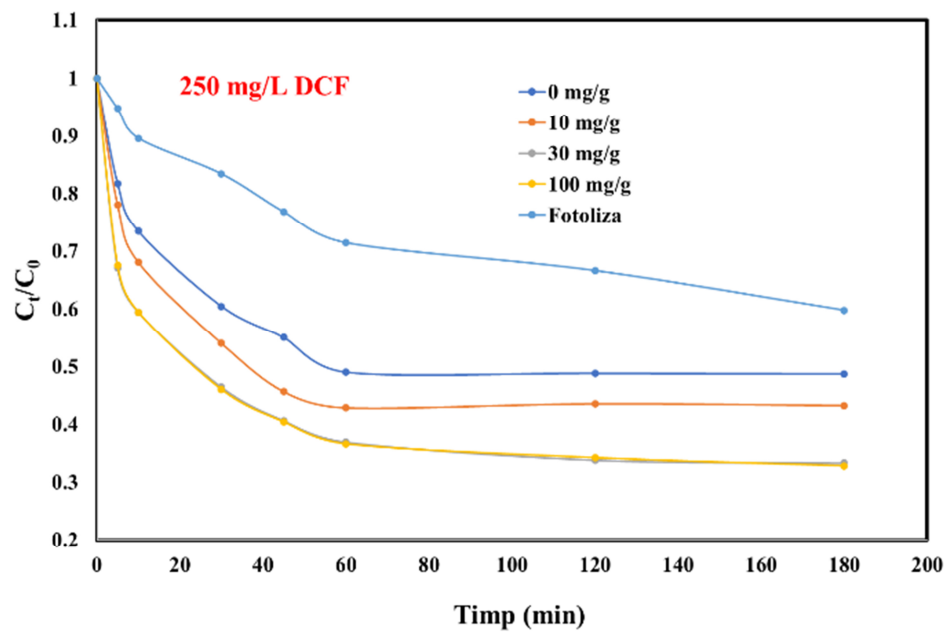


Figura VII.1. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF pe Mg_3Al încărcat cu diferite cantități de Pd

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

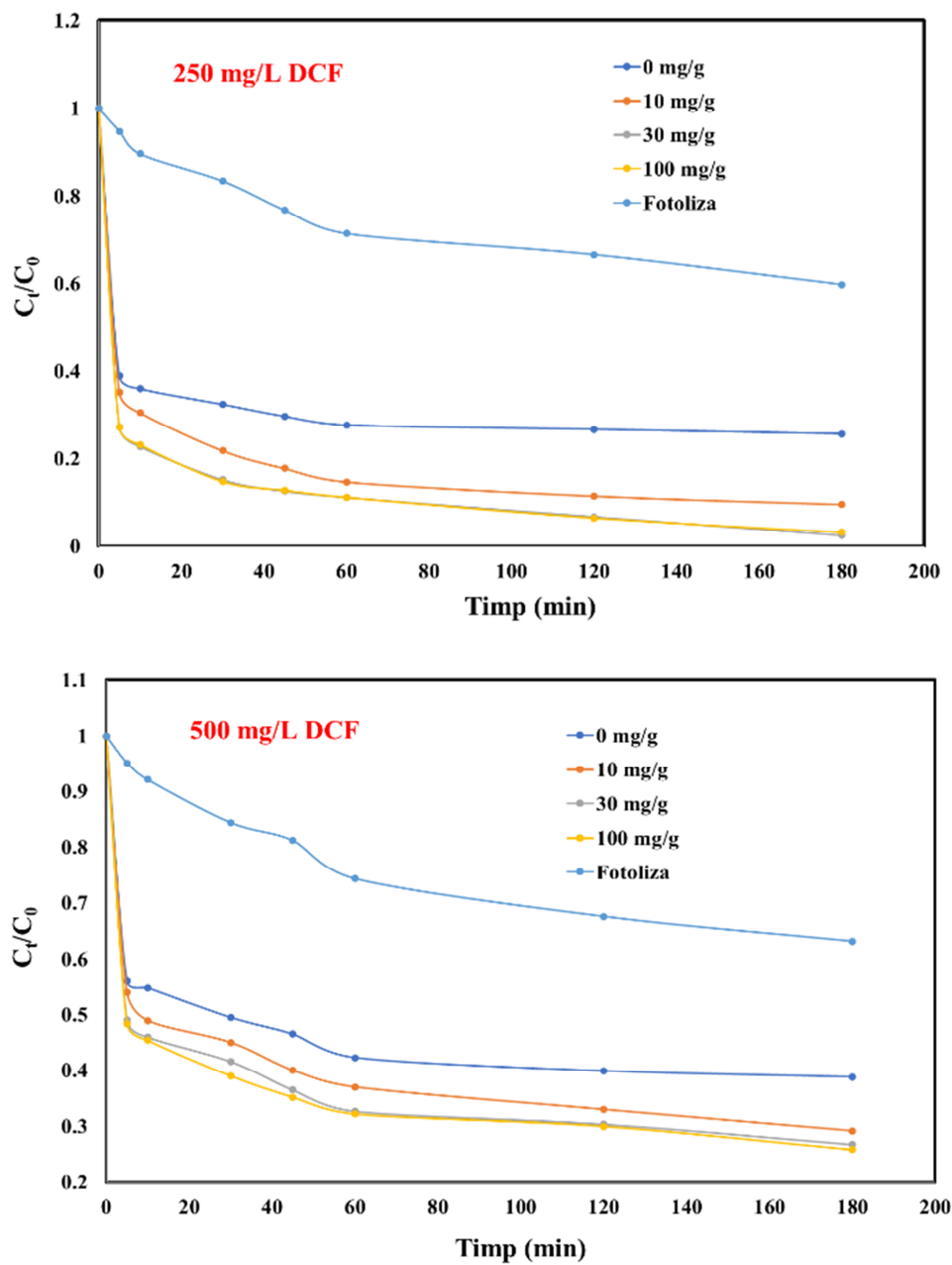


Figura VII.2. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF pe $Mg_3Al-IL-COS$ încărcat cu diferite cantități de Pd

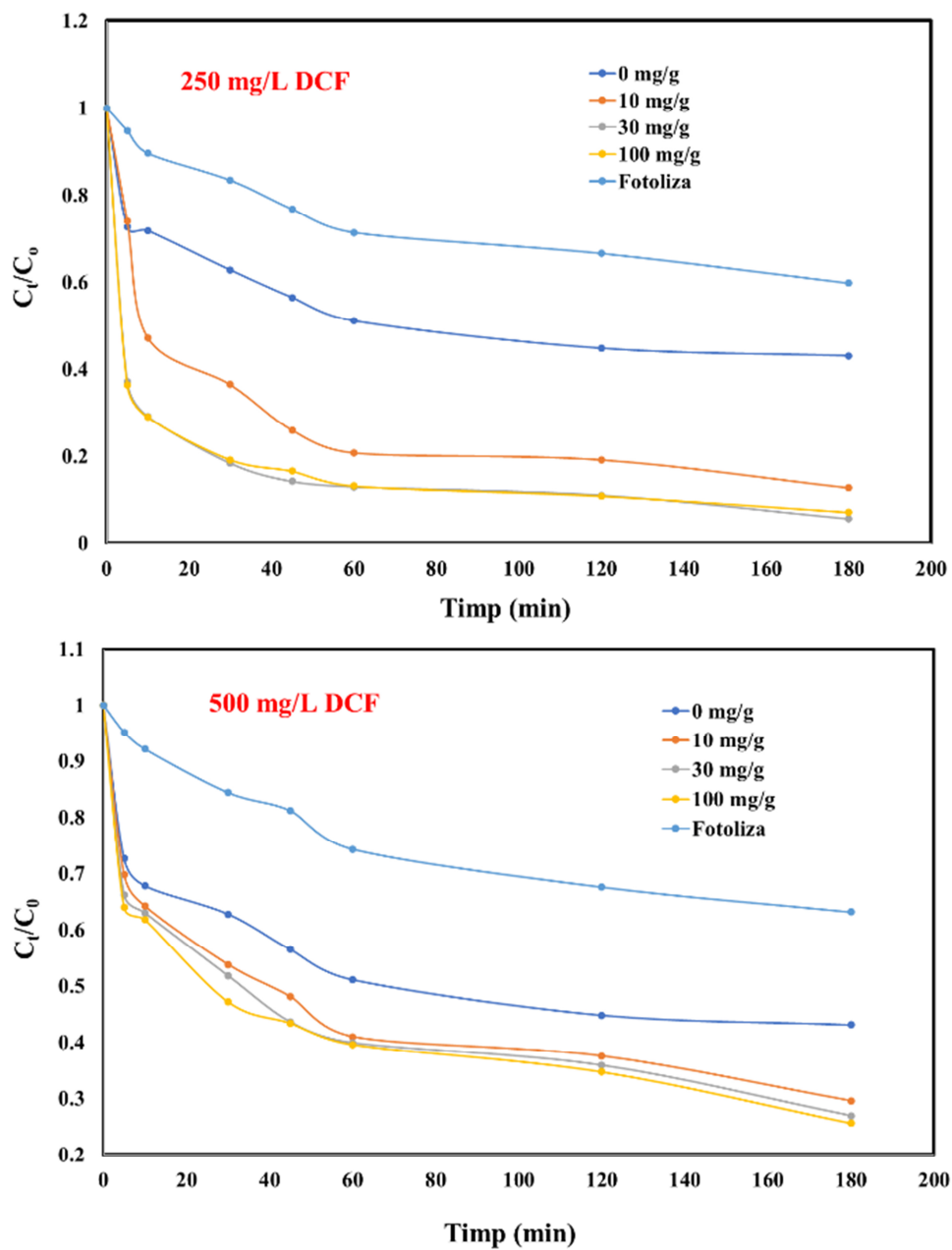


Figura VII.3. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF pe $Mg_3Al-IL-US$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Procesul de fotoliză s-a dovedit a fi ineficient, palierul de reducere a concentrației DCF fiind atins la o valoare C_t/C_0 de numai 0,7 pentru ambele concentrații ale DCF. Procesul de degradare fotocatalitică a DCF în prezența materialelor fotocatalitice, a prezentat o eficiență semnificativ îmbunătățită, palierul de reducere a concentrației DCF fiind atins la valori mult mai scăzute ale raportului C_t/C_0 . Astfel, în cazul probei Mg_3Al , valoarea raportului C_t/C_0 a scăzut de la 0,7 la 0,5; pentru probele funcționalizate cu IL palierul de reducere a concentrației C_t/C_0 a scăzut sub valoarea de 0,2. Așa cum era previzibil, eficiența procesului fotocatalitic a crescut cu creșterea cantității de Pd(II) din structura materialului.

Gradul de degradare a DCF funcție de timpul de iradiere în absența și respectiv în prezența materialelor fotocatalitice este redat în **Figurile VII.4.- VII.6.**

O altă observație se leagă de faptul că procesul de adsorbție la întuneric, necesar stabilirii echilibrului de adsorbție, a operat cu eficiențe mai scăzute cu creșterea conținutului de Pd din materialul fotocatalitic. Acest rezultat sugerează că creșterea gradului mai mare de acoperire cu Pd a suprafeței de adsorbție, determină scăderea numărului de site-uri active disponibile pentru adsorbția DCF.

Pentru toate materialele studiate o dată cu creșterea timpului de iradiere a avut loc creșterea aproape liniară a gradului de degradare a diclofenacului din soluții apoase, până la un timp de 60 minute, după care creșterea este mai lentă. De asemenea, cu creșterea concentrației inițiale a DCF, eficiența procesului de degradare a scăzut.

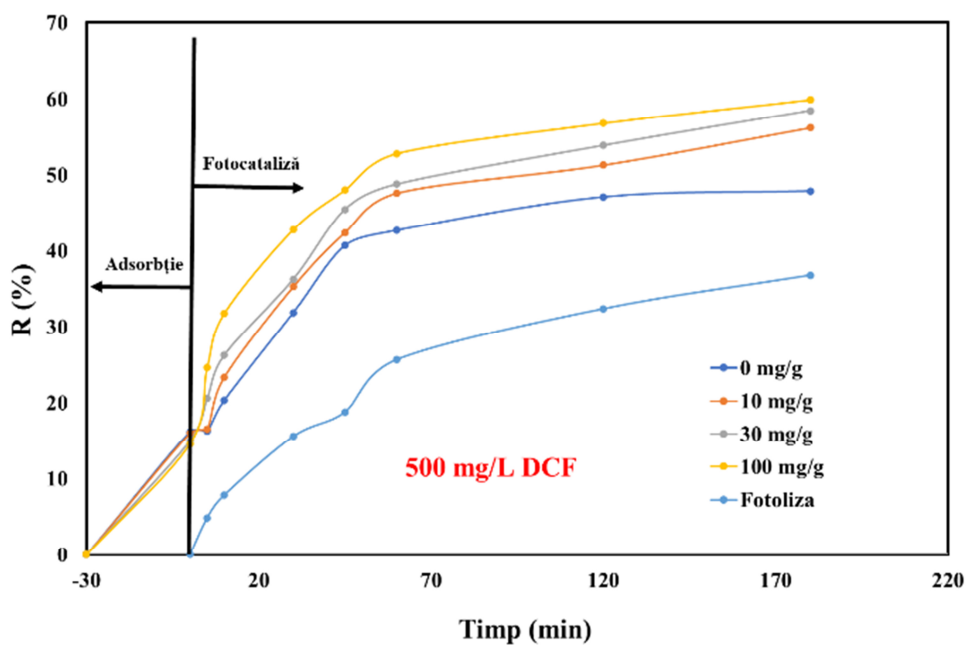
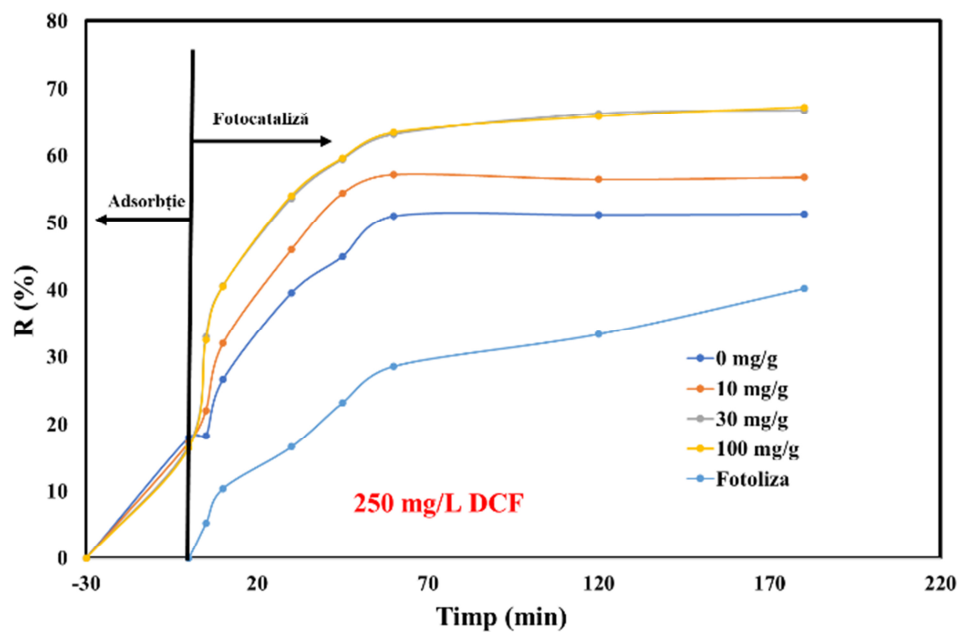


Figura VII.4. Variația în timp a gradului de degradare a DCF pe materialul Mg₃Al încărcat cu diferite cantități de Pd

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

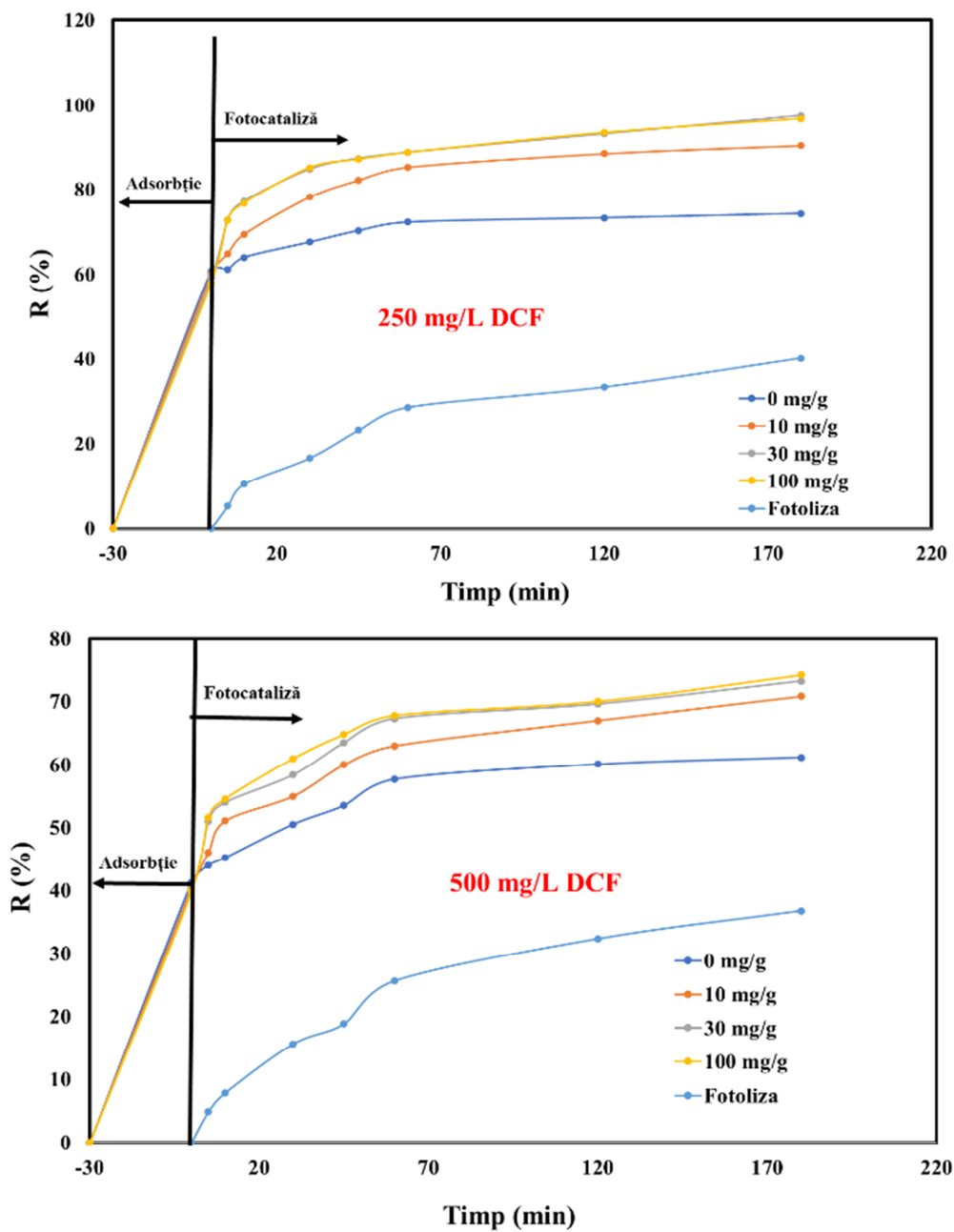


Figura VII.5. Variația în timp a gradului de degradare a DCF pe materialul $Mg_3Al-IL-COS$ încărcat cu diferite cantități de Pd

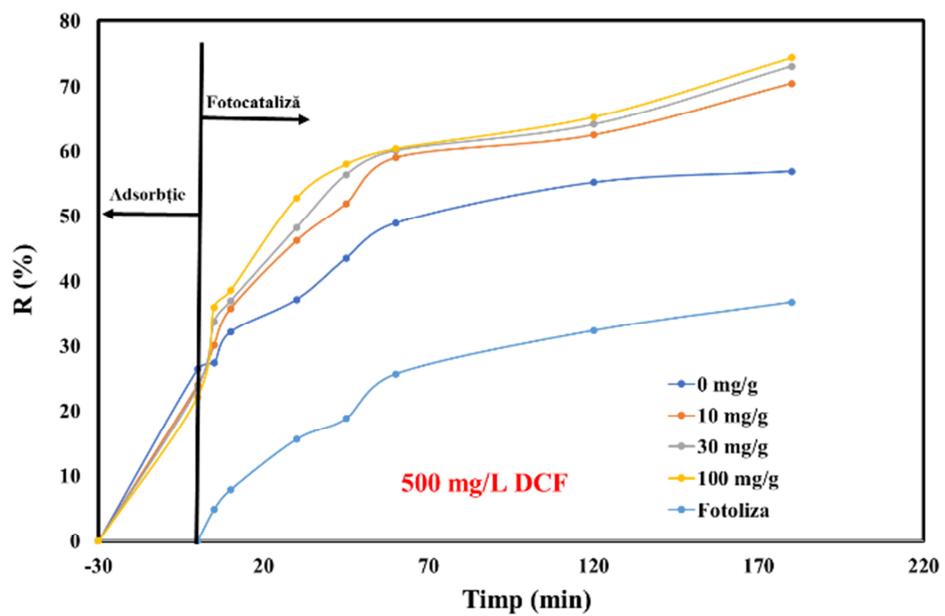
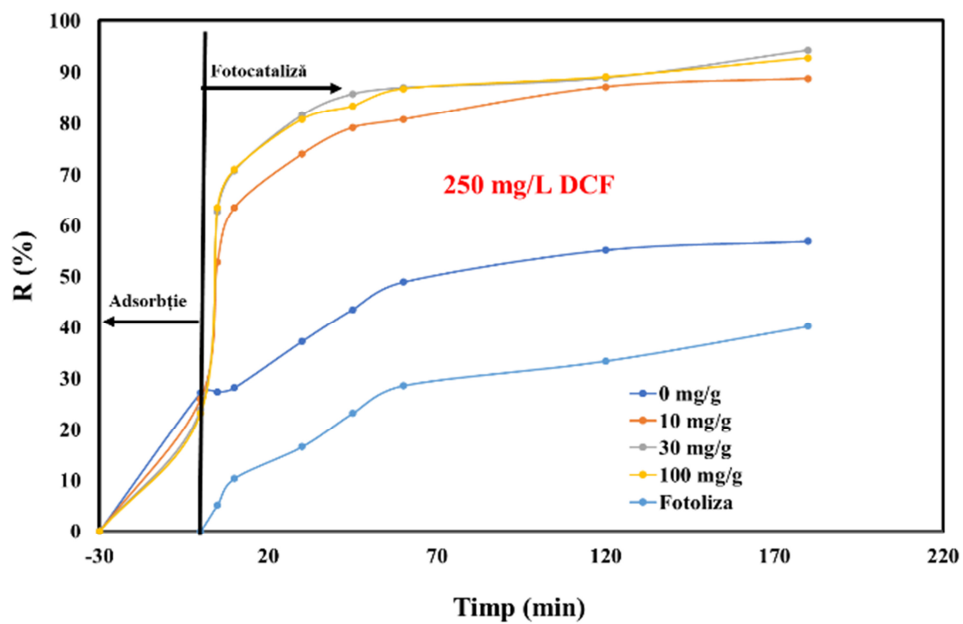


Figura VII.6. Variația în timp a gradului de degradare a DCF pe materialul $Mg_3Al-IL-US$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Din analiza rezultatelor prezentate, putem face următoarele observații:

- Eficiența procesului de degradare a DCF a crescut cu creșterea conținutului de Pd pentru toate materialele luate în studiu;
- Comparativ cu materialele sintetizate de noi, fără încărcare în Pd, cea mai evidentă creștere a gradului de degradare s-a obținut pentru materialele cu un conținut de 30 mg/g Pd;
- În cazul materialelor cu un conținut de 100 mg/g Pd, gradul de degradare al DCF nu a prezentat o creștere semnificativă. Gradul mai mare de ocupare cu Pd a siturilor active poate împiedica penetrarea radiației UV la nivelul suprafeței catalizatorului, ceea ce conduce la diminuarea aportului IL și al LDH la procesul de degradare a DCF;
- Materialele pe bază de Mg_3Al funcționalizate cu IL au prezentat un grad de degradare a DCF $> 90\%$, comparativ cu Mg_3Al nefuncționalizat, pentru care gradul de degradare a DCF a fost de doar 67%. Acest lucru sugerează că atât ioni Pd cât și lichidul ionic din structura materialului fotocatalitic sunt răspunzători de activitatea fotocatalitică.

Figura VII.7. prezintă comparativ eficiența dezvoltată de materialele studiate în procesul de degradare a DCF din soluții apoase utilizând o soluție cu concentrația de 250 mg/L DCF, un raport S:L de 1:1 și un timp de iradiere de 180 min.

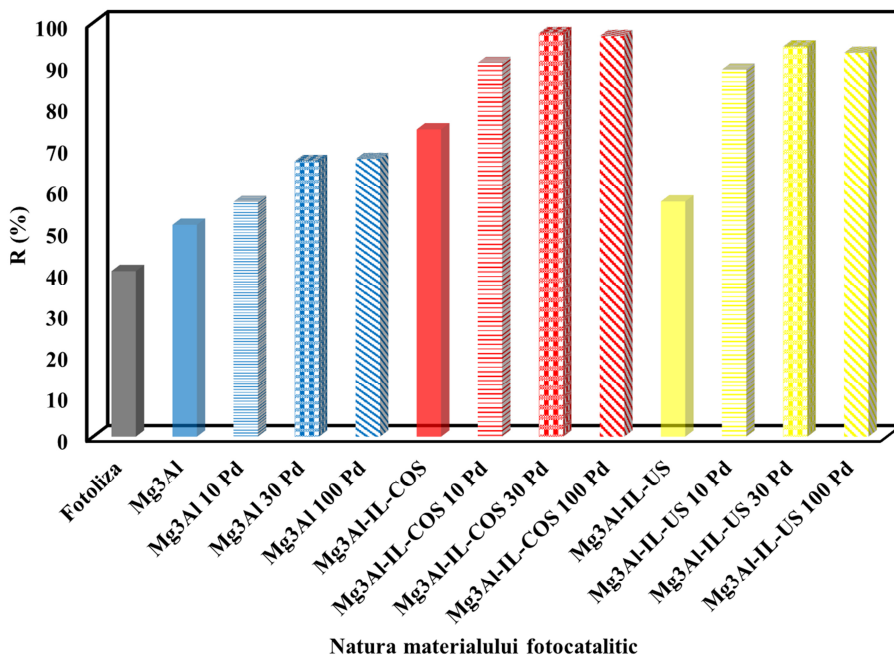


Figura VII.7. Influența naturii materialului fotocatalitic asupra eficienței dezvoltate în procesul de degradare a DCF din soluții apoase

Materialele adsorbante epuizate rezultate în procesul adsorbției ionului de Pd pot fi eficient valorificate ca materiale fotocatalitice într-un proces de degradare fotocatalitică a DCF. Rezultatele obținute au evidențiat atât contribuția Pd cât și a IL la procesul de degradare fotocatalitică a DCF.

În studiile de fotocataliză, prezintă importanță numărul de cicluri pentru care fotocatalizatorul își menține activitatea fotocatalitică. Încercările noastre au utilizat materialul $Mg_3Al-IL-COS$, încărcat cu 30 mg/g Pd, care a prezentat cea mai bună eficiență de degradare a DCF, în 4 cicluri de degradare fotocatalitică a apelor cu conținut de 250 mg/L DCF (**Figura VII.8.**). S-a constatat că eficiența dezvoltată s-a menținut aproximativ constantă pentru toate cele 4 cicluri de tratare.

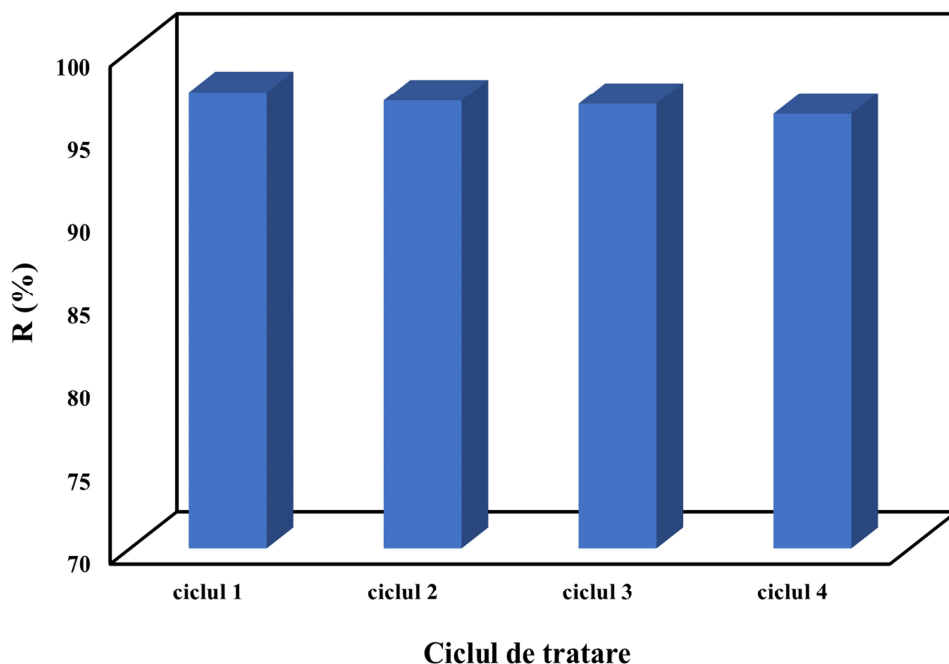


Figura VII.8. Eficiența dezvoltată de $Mg_3Al-IL-COS$, cu conținut de 30 mg/g Pd în mai multe cicluri de tratare fotocatalitică a apelor cu conținut de 250 mg/L DCF

VII.3.2. Studiul cinetic al procesului de degradare fotocatalitică a DCF din soluții apoase

Pentru interpretarea rezultatelor obținute în studiul cinetic, au fost aplicate modelul cinetic de ordinul unu și modelul cinetic de ordin doi.

Modelul cinetic de ordin unu presupune că viteza de degradare a DCF este direct proporțională cu concentrația acestuia la un moment dat (C_t). Prin urmare ecuația diferențială pentru o degradare fotocatalitică de ordinul întâi este descrisă de ecuația (2).

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_1 \cdot C_t \quad (2)$$

unde: k_1 este constanta de viteză a modelului cinetic de ordin 1, min^{-1} .

Condiția inițială este ca:

$$C_{t/t=0} = C_0 \quad (3)$$

unde: C_0 este concentrația inițială a DCF, concentrația în momentul începerii iradierii. Soluția ecuației diferențiale (2) cu condiția de mai sus poate fi rescrisă conform ecuației (4).

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (4)$$

În cazul modelului cinetic de ordin doi viteza de degradare a DCF este proporțională cu concentrația la un moment dat ridicată la pătrat. Ecuația diferențială pentru o degradare fotocatalitică de ordinul doi este:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2 \cdot C_t^2 \quad (5)$$

unde: k_2 este constanta de viteză a modelului cinetic de ordin 2. Aplicând aceeași condiție prezentată în ecuația (3), soluția ecuației (5) este descrisă de următoarea ecuație:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t \quad (6)$$

Pentru a fi datele experimentale cu cele două modele cinetice s-au utilizat regresii liniare prin redefinirea variabilelor. Astfel modelul cinetic de ordin unu poate fi rescris conform ecuației (7) [330]:

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0} \right] = k_1 \cdot t \quad (7)$$

unde k_1 = constanta de viteză a modelului cinetic de ordinul 1, min^{-1} .

Modelul cinetic de ordinul doi poate fi rescris conform relației:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 \cdot t \quad (8)$$

unde k_2 este constanta de viteză a modelului cinetic de ordin doi, $(\text{L/mg}) \cdot \text{min}^{-1}$.

Dependențele liniare $\ln(C_t/C_0)=f(t)$ specifice modelului cinetic de ordinul 1 privind procesul de degradare fotocatalitică pe materialele studiate, sunt prezentate în **Figurile VII.9. – VII.11.** Dependențele liniare $1/C_t-1/C_0=f(t)$ specifice modelului cinetic de ordin doi sunt prezentate în **Figurile VII.12 – VII.14.** În ambele cazuri constantele de viteză au fost determinate din panta dreptelor rezultate. Valorile constantelor de viteză și ale coeficienților de corelare rezultați sunt redați în **Tabelul VII.4.**

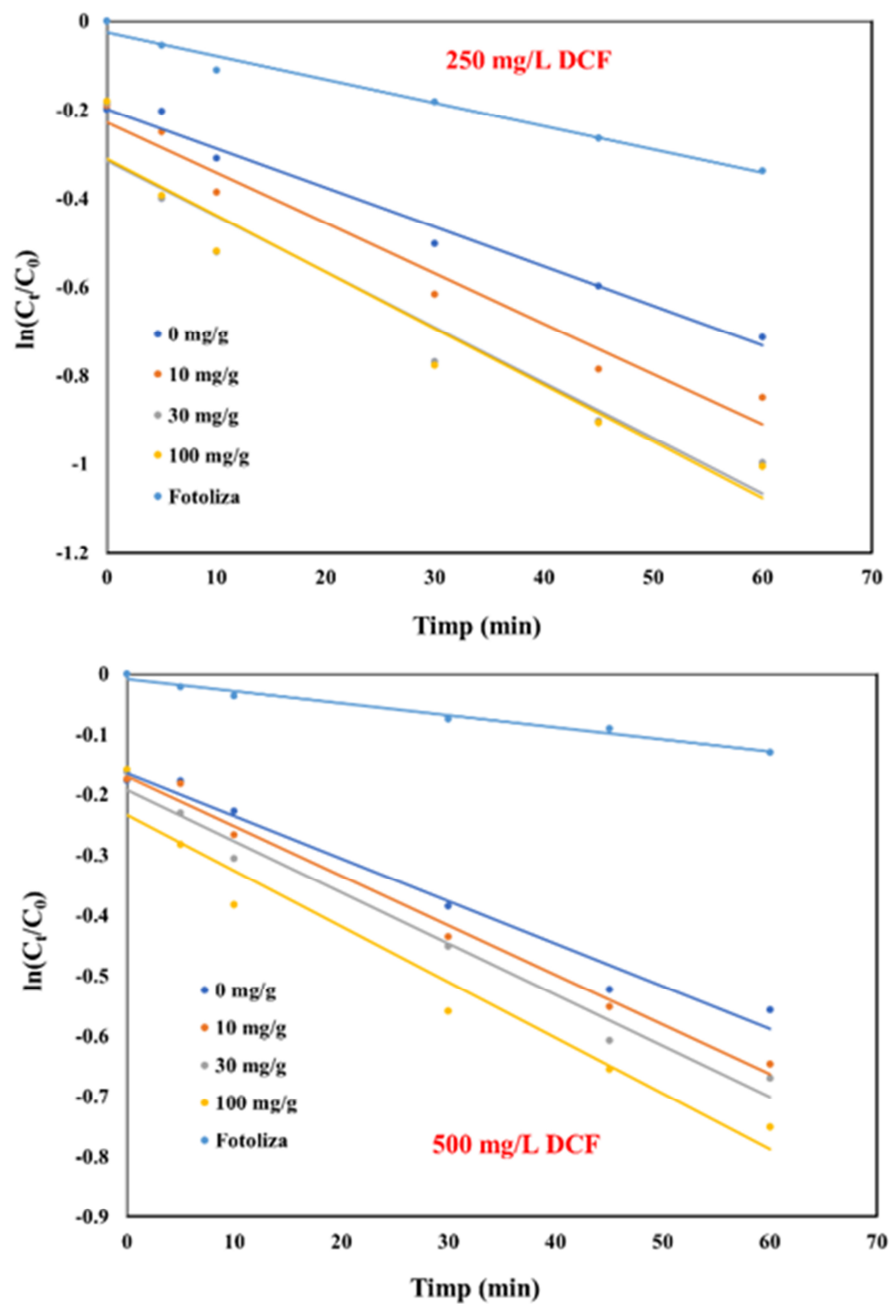


Figura VII.9. Modelul cinetic de ordin unu privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic Mg_3Al încărcat cu diferite cantități de Pd

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

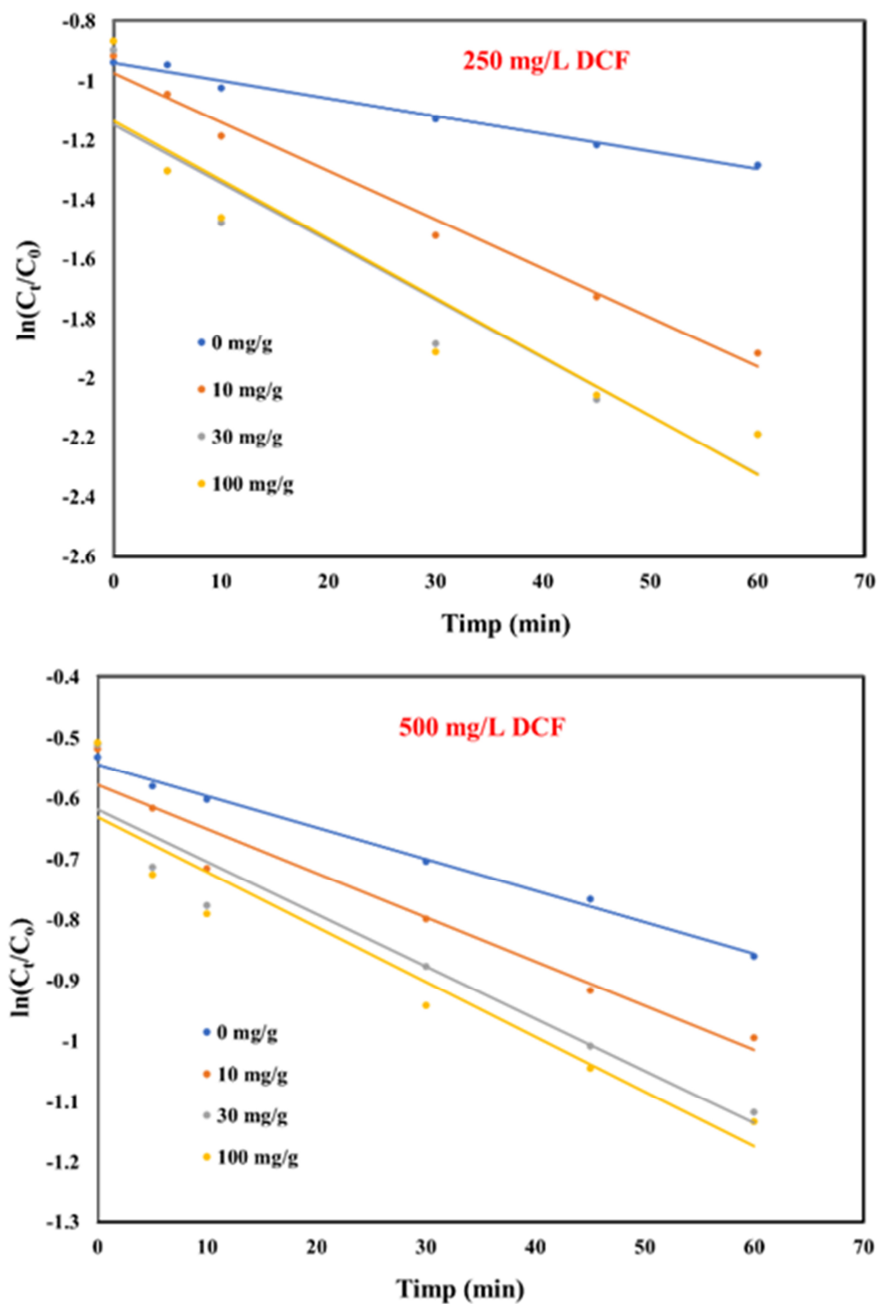


Figura VII.10. Modelul cinetic de ordin unu privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic $Mg_3Al-IL-COS$ încărcat cu diferite cantități de Pd

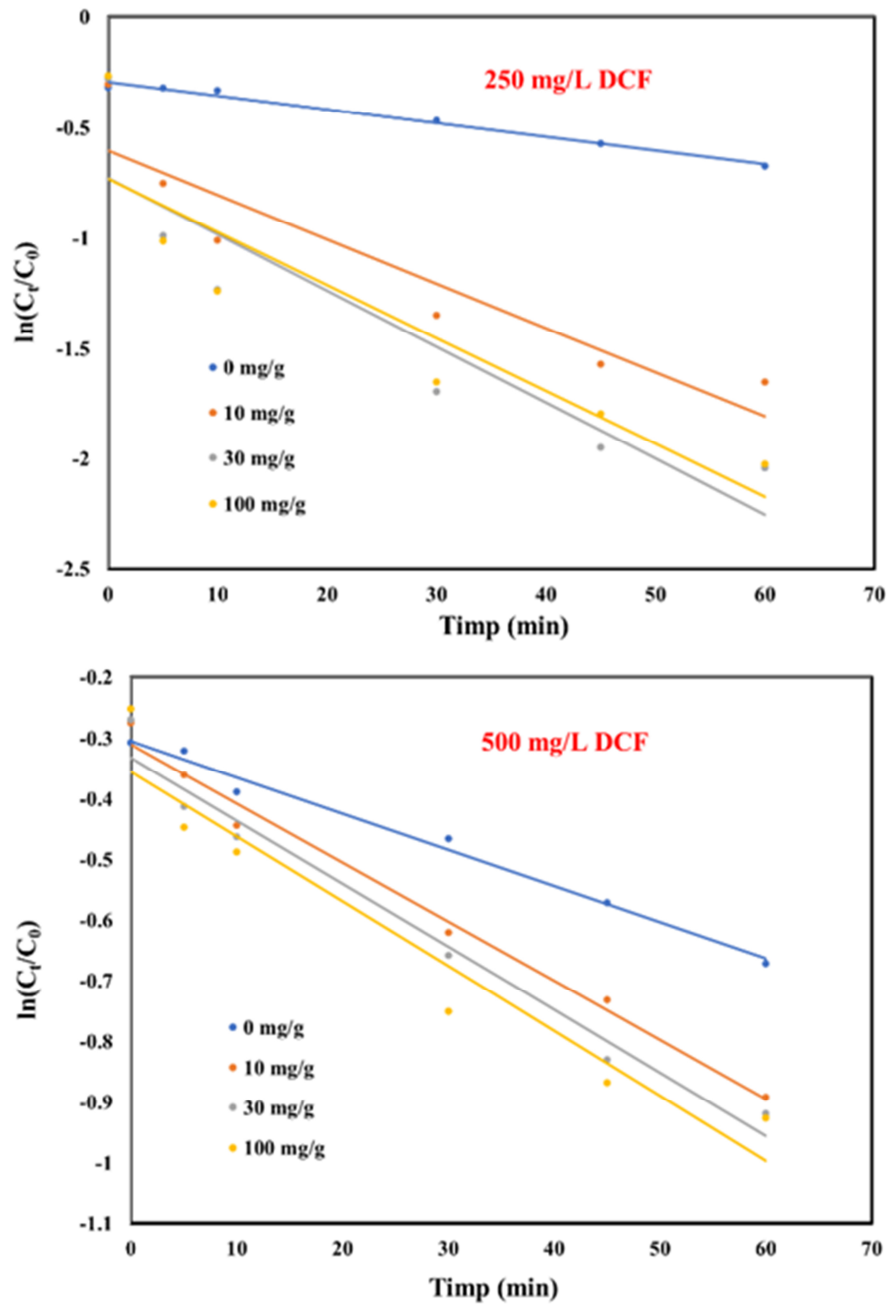


Figura VII.11. Modelul cinetic de ordinu unu privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic $Mg_3Al-IL-US$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

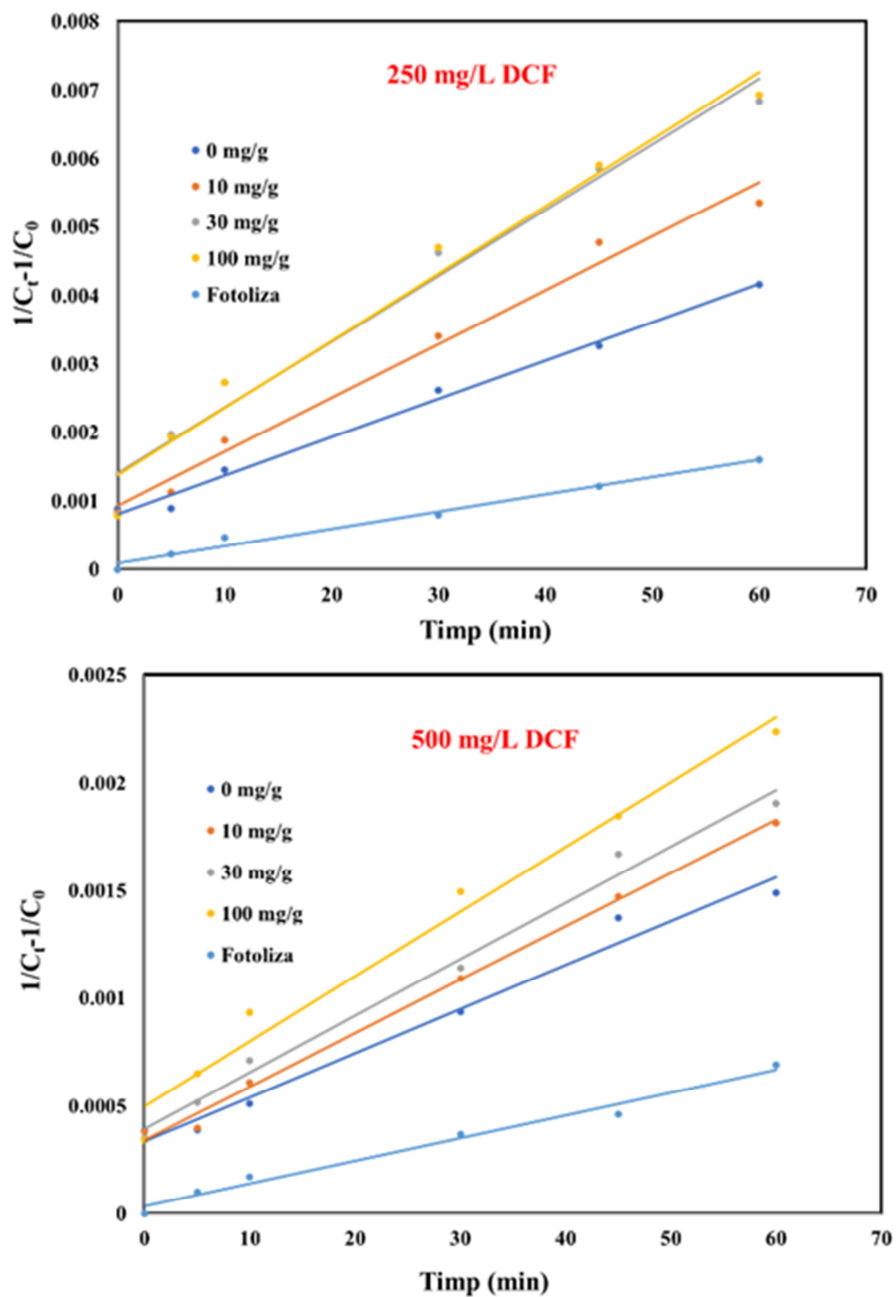


Figura VII.12. Modelul cinetic de ordin doi privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic Mg_3Al încărcat cu diferite cantități de Pd

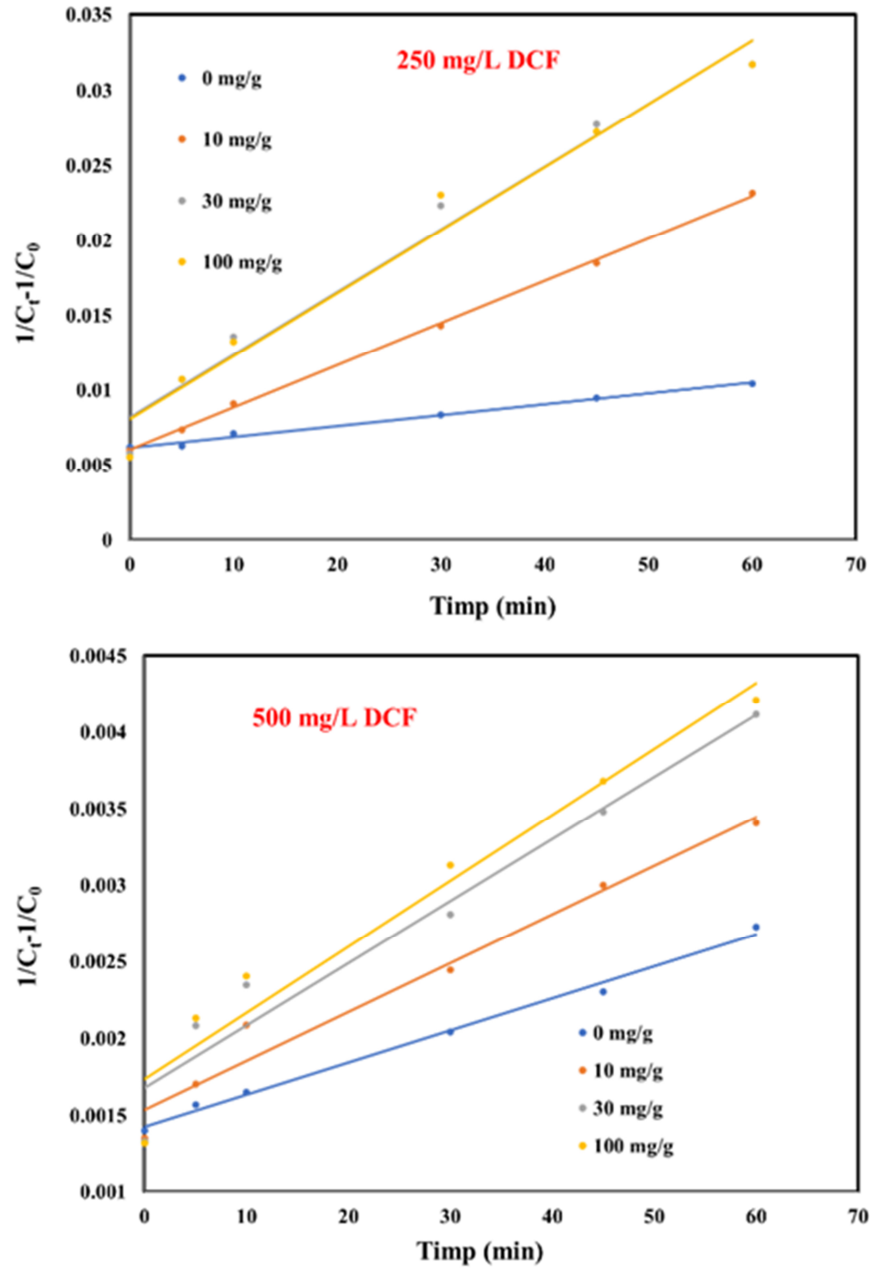


Figura VII.13. Modelul cinetic de ordin doi privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic Mg₃Al-IL-COS încărcat cu diferite cantități de Pd

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

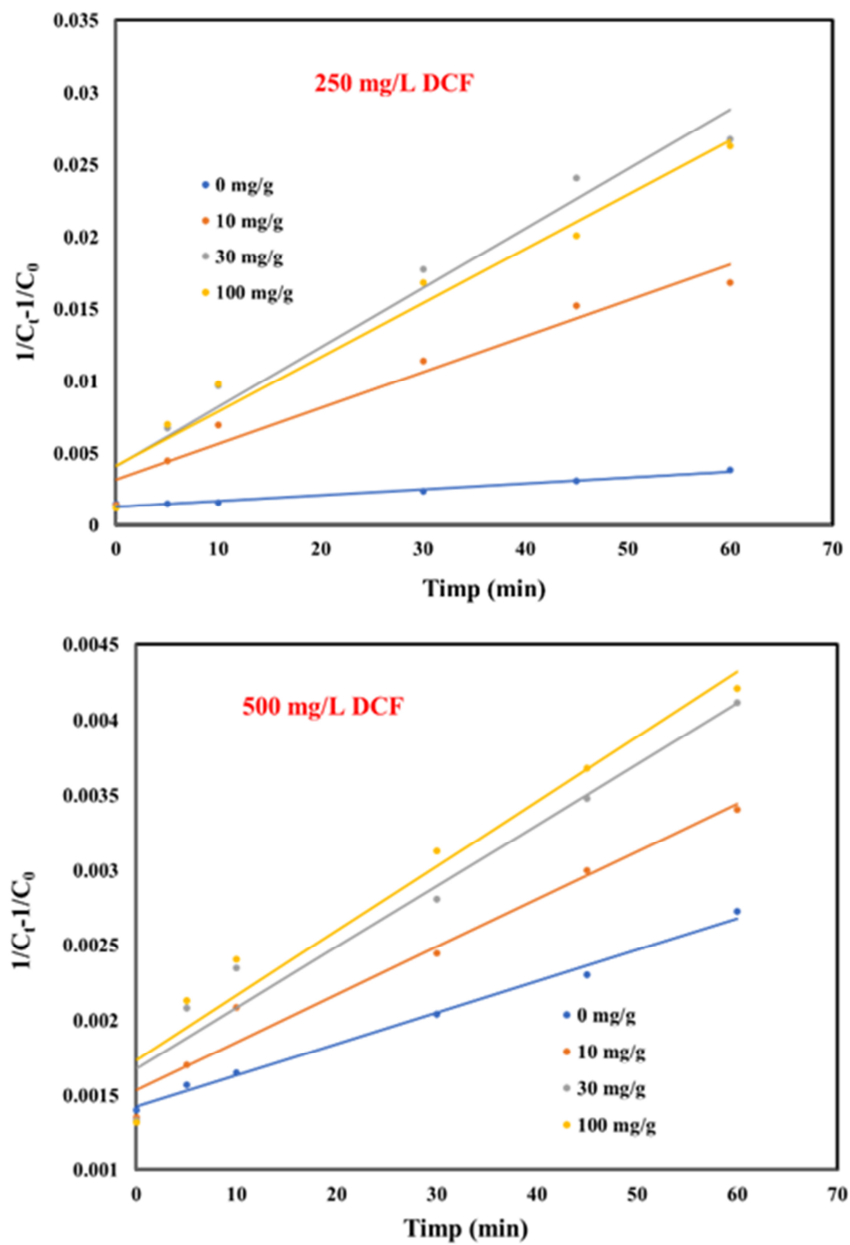


Figura VII.14. Modelul cinetic de ordin doi privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic $Mg_3Al-IL-US$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Datele prezentate în **Tabelul VII.4.** indică faptul că procesul de degradare fotocatalitică pe materialele studiate este descris de modelul cinetic de ordin doi. În acest caz s-au atins coeficienți de corelare mai mari decât în cazul modelării datelor experimentale cu modelul cinetic de ordin întâi. Acest lucru indică faptul că etapa determinantă de viteză în procesul de degradare fotocatalitică a DCF din soluții apoase, utilizând materialele studiate, este adsorbția chimică în monostrat prin transferul de electroni fotoinduși între moleculele de DCF și particulele de fotocatalizatori, urmată de degradarea compusului organic [331]. Constanta de viteză rezultată prin modelarea cinetică a datelor experimentale obținute în procesul de fotoliză a fost mult mai mică comparativ cu constantele de viteză corespunzătoare proceselor de fotocataliză. S-a observat că în toate cazurile constanta de viteză a crescut cu creșterea cantității de Pd din structura catalizatorului. În cazul materialelor funcționalizate cu IL constantele de viteză corespunzătoare procesului fotocatalitic au fost mai mari comparativ cu cele obținute la aplicarea fotocatalizatorului Mg_3Al . Mai mult, fotodegradarea DCF pe materialul Mg_3Al -IL-COS a decurs cu viteză mai mare comparativ cu viteza procesului în prezența Mg_3Al -IL-US, aspect reliefat de valorile mai mari ale constantelor de viteză.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Tabelul VII.4. Parametrii cinetici privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape utilizând ca fotocatalizatori materialele studiate

Material fotocatalitic	Cantitatea de Pd (mg/g)	250 mg/L DCF				500 mg/L DCF			
		Modelul cinetic de ordin unu		Modelul cinetic de ordin doi		Modelul cinetic de ordin unu		Modelul cinetic de ordin doi	
		k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\frac{\text{L}}{\text{mg}} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\frac{\text{L}}{\text{mg}} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
Fotoliză	$5,30 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,9795	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,9862	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,9806	$5,30 \cdot 10^{-2}$	0,9836
	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$6,01 \cdot 10^{-5}$	0,9831	$7,10 \cdot 10^{-3}$	0,9925	$2,04 \cdot 10^{-5}$	0,9773	$8,90 \cdot 10^{-3}$	0,9809
	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$8,07 \cdot 10^{-5}$	0,9669	$8,20 \cdot 10^{-3}$	0,9850	$2,48 \cdot 10^{-5}$	0,9905	$1,14 \cdot 10^{-2}$	0,9961
	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	0,9278	$8,50 \cdot 10^{-3}$	0,9735	$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,9820	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,9903
Mg_3Al	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	0,9281	$9,20 \cdot 10^{-3}$	0,9738	$3,05 \cdot 10^{-5}$	0,9514	$1,28 \cdot 10^{-2}$	0,9791
	$5,90 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	0,9861	$5,20 \cdot 10^{-3}$	0,9924	$2,08 \cdot 10^{-5}$	0,9940	$5,90 \cdot 10^{-3}$	0,9997
	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	0,9864	$7,30 \cdot 10^{-3}$	0,9991	$3,18 \cdot 10^{-5}$	0,9491	$1,64 \cdot 10^{-2}$	0,9797
	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$4,19 \cdot 10^{-4}$	0,8983	$8,60 \cdot 10^{-3}$	0,9855	$4,06 \cdot 10^{-5}$	0,9159	$1,96 \cdot 10^{-2}$	0,9726
$\text{Mg}_3\text{Al-IL-COS}$	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	0,8882	$9,00 \cdot 10^{-3}$	0,9802	$4,30 \cdot 10^{-5}$	0,9026	$1,99 \cdot 10^{-2}$	0,9700
	$6,20 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,9872	$6,00 \cdot 10^{-3}$	0,9905	$2,04 \cdot 10^{-5}$	0,9884	$6,20 \cdot 10^{-3}$	0,9895
	$2,01 \cdot 10^{-2}$	$2,49 \cdot 10^{-4}$	0,8639	$9,70 \cdot 10^{-3}$	0,9787	$4,14 \cdot 10^{-5}$	0,9887	$2,01 \cdot 10^{-2}$	0,9923
	$2,54 \cdot 10^{-2}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	0,8324	$1,04 \cdot 10^{-2}$	0,9738	$4,20 \cdot 10^{-5}$	0,9754	$2,54 \cdot 10^{-2}$	0,9911
$\text{Mg}_3\text{Al-IL-US}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$	0,8165	$1,07 \cdot 10^{-2}$	0,9719	$4,26 \cdot 10^{-5}$	0,9313	$2,40 \cdot 10^{-2}$	0,9758

VII.4. Concluzii parțiale

- ✓ Materialele rezultate în urma procesului de recuperare a paladiului din soluții apoase pot fi valorificate cu succes ca materiale fotocatalitice în procesul de degradare a diclofenacului din ape;
- ✓ Eficiența materialelor fotocatalitice a crescut cu creșterea conținutului de Pd. Probele funcționalizate cu lichid ionic, în special cele funcționalizate prin co-sinteză au prezentat o eficiență mai ridicată decât probele nefuncționalizate;
- ✓ S-a observat că procesul de fotodegradare a DCF este favorizat cinetic de prezența lichidului ionic în structura hidroxidului dublu stratificat și în special de prezența Pd;
- ✓ Procesul de degradare fotocatalitică pe materialele studiate este descris de modelul cinetic de ordin doi; etapa determinantă de viteză în procesul de degradare fotocatalitică a DCF din soluții apoase este adsorbția chimică în monostrat prin transferul de electroni fotoindusi între moleculele de DCF și particulele de fotocatalizatori, urmată de degradarea compusului organic
- ✓ Constanta de viteză a crescut cu creșterea cantității de Pd din structura catalizatorului. În cazul materialelor funcționalizate cu IL constantele de viteză corespunzătoare procesului fotocatalitic au fost mai mari comparativ cu cele obținute la aplicarea fotocatalizatorului Mg_3Al .
- ✓ Materialul Mg_3Al -IL-COS încărcat cu 30 mg/g Pd a fost utilizat cu succes în 4 zile de fotodegradare a apelor cu conținut de 250 mg/L DCF, eficiența acestuia menținându-se aproape constantă;
- ✓ Sistemul conceput asociază atât avantajele catalizei omogene cât și ale catalizei heterogene, maximizând proprietățile catalitice ale tuturor componentelor implicate: LDH, IL și Pd.

Capitolul VIII. Concluzii finale

Teza de doctorat aduce contribuții științifice deosebit de valoroase într-un domeniu specific de cercetare, în acord cu exigențele comunității științifice naționale și internaționale. Scopul tezei de doctorat vizează cercetări avansate pe direcția dezvoltării de materiale inovative cu potențial adsorbant și fotocatalitic.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în dezvoltarea unor materiale performante pe bază de hidroxid dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat cu clorură de metil trialchil amoniu cu aplicabilitate în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

Cercetările s-au dezvoltat pe următoarele direcții:

- A. Sinteza și caracterizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al brut și respectiv funcționalizat cu clorura de metil trialchil amoniu;
- B. Utilizarea materialelor sintetizate și caracterizate în tratarea apelor cu conținut de poluanți organici (DCF), respectivi anorganici (Pd(II)) prin procese de adsorbție;
- C. Recuperarea adsorbanților epuizați din procesul de adsorbție a Pd(II) și valorificarea acestora ca materiale fotocatalitice în procesul de degradare a DCF din soluții apoase.

Pe baza obiectivelor specifice fiecărei direcții de cercetare a fost detaliat planul de lucru experimental care a cuprins sinteza și caracterizarea structurală și morfologică a hidroxidului dublu stratificat Mg_3Al , respectiv a hidroxidului dublu stratificat funcționalizat cu clorura de metil trialchil amoniu. S-a urmărit de asemenea corelarea caracteristicilor compușilor sintetizați și caracterizați cu eficiențele acestora în procesele de adsorbție și degradare fotocatalitică.

1. Sinteza și caracterizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al brut și funcționalizat cu clorură de metil trialchil amoniu

A fost sintetizat hidroxidul dublu stratificat de tip Mg_3Al prin metoda co-precipitării la suprasaturație joasă. Funcționalizarea acestuia cu clorura de metil trialchil amoniu s-a realizat prin două metode, co-sinteză (Mg_3Al -IL-COS) și ultrasonare (Mg_3Al -IL-US).

a) Analiza prin difracție de raze X

Spectrele de difracție RX ale celor 3 compuși sintetizați au prezentat modele de difracție tipice pentru hidroxizii dubli stratificați cu structură de tip hidrotalcit cu o stivuire romboedrică 3R a straturilor principale. Spectrele RDX ale compușilor Mg_3Al și Mg_3Al -IL-US au prezentat picuri ascuțite și intense specifice materialelor bine cristalizate, ceea ce sugerează că funcționalizarea hidroxidului dublu stratificat cu clorura de metil trialchil amoniu prin metoda ultrasonării nu a generat dezordine în structura Mg_3Al . Valorile parametrului de rețea c au fost 23,58 Å pentru Mg_3Al , respectiv 23,52 Å pentru Mg_3Al IL-US, specifice pentru intercalarea CO_3^{2-} în spațiile interstrat ale LDH_5 . În spectrul RDX al compusului Mg_3Al -IL-COS s-a observat o deplasare a maximelor datorate reflexiilor planurilor (003) și (006) la unghiuri 2 θ mai mici, respectiv o aplatizare a acestor picuri, picuri de intensitate mai mică, sugerând obținerea unui compus cu cristalinitate mai mică. Parametrul de rețea c a crescut de la 23,58 Å la 24,39 Å, sugerând că în procesul de funcționalizare prin co-

sinteză are loc intercalarea interstrat a clorurii de trimetil alchil amoniu. S-a observat de asemenea o ușoară scădere a dimensiunii cristalitelor, de la 4,86 nm la 3,38 nm.

b) Analiza prin spectrometrie FTIR

Spectrele FTIR ale compușilor sintetizați au evidențiat prezența anionilor carbonat și a apei din spațiul interstrat, precum și tipul de legături formate. Spectrul FTIR al clorurii de metil-trialchil-amoniu a prezentat două benzi de absorbție situate la 2920 cm^{-1} și 2852 cm^{-1} atribuite grupărilor - CH₂ și, respectiv, - CH₃. Benzile de absorbție observate la 1462 cm^{-1} și 1377 cm^{-1} sunt caracteristice grupării amoniu.

Spectrul FTIR al compusului Mg₃Al conține benzile de absorbție specifice hidroxizilor dubli stratificați care au intercalat anionul carbonat. În spectrul FTIR al compusului Mg₃Al-IL-US au fost prezente toate benzile caracteristice compusului Mg₃Al; în plus, au fost observate benzi de absorbție atribuite grupărilor - CH₂ și - CH₃ din IL (2926 cm^{-1} și 2856 cm^{-1}) care se suprapun cu banda atribuită CO₃²⁻ - H₂O (modul de punte al carbonatului și apei în regiunea interstrat) cât și deplasarea benzii atribuite modului de curbura al moleculelor de apă de la 1641 cm^{-1} (observată în spectrul probei de Mg₃Al) la 1628 cm^{-1} .

Datorită modului diferit de sinteză, spectrul FTIR al compusului Mg₃Al-IL-COS a prezentat mai multe modificări, ca o consecință a intercalării lichidului ionic în spațiul dintre straturi. Banda de la aproximativ 3500 cm^{-1} a fost mai largă, probabil din cauza interacțiunii dintre IL și stratul de hidroxid, determinând modificarea lungimii legăturilor Mg-OH și Al-OH. Dubletul atribuit grupărilor - CH₂ și - CH₃ din IL a apărut la 2932 cm^{-1} și 2864 cm^{-1} . Din cauza acestui dublet, banda atribuită modului de legătură carbonat - apă nu a fost vizibilă. În plus, banda atribuită modului de flexiune al moleculelor de apă a fost deplasată la 1628 cm^{-1} , în spectru apărând un nou umăr situat la 1759 cm^{-1} . Prezența acestui nou umăr poate fi atribuită prezenței unor cantități mici de molecule de apă coordonate la un cation.

c) Analiza structurală prin adsorbție-desorbție de N₂

Suprafețele specifice ale materialelor sintetizate au scăzut în ordinea: Mg₃Al > Mg₃Al-IL-US > Mg₃Al-IL-COS. Independent de metoda de sinteză, toate izotermele au fost de tip IV în conformitate cu clasificarea IUPAC și aparțin buclei de histereză de tip H₃. Compușii Mg₃Al și Mg₃Al IL-US prezintă mezopori cu dimensiuni între 10 și 20 nm, iar compusul Mg₃Al IL-COS prezintă mezopori mari și macropori, cu dimensiuni între 30 și 70 nm.

d) Caracterizarea morfologică

Morfologia compusului Mg₃Al s-a prezentat sub forma unor hexagoane așezate ordonat în straturi suprapuse, aspect specific hidroxizilor dubli stratificați. Morfologia compusului preparat prin co-sinteză a fost diferită, în sensul că s-a observat o modificare de rețea, straturile tip brucit fiind dezordonate datorită pătrunderii lichidului ionic interstrat. Suprafața probei a avut aspectul unor flori de bumbac. În cazul funcționalizării prin ultrasonare s-a observat doar atașarea lichidului ionic la suprafața suportului solid sub forma unei pelicule ceea ce conduce la o omogenizare a acesteia. Spectrele EDX ale materialelor sintetizate au confirmat funcționalizarea Mg₃Al cu clorura de metil trilachil amoniu, fiind prezente picurile specifice Cl și N, elemente caracteristice lichidului ionic studiat.

e) Analiza termică

Pentru compusul Mg₃Al, principalele procese de descompunere termică (deshidratare, dehidroxilare și decarbonizare) au avut loc în intervalele de temperatură: 20 - 300, 300 - 700 și peste 700 °C. Umărul endotermic de la 85 °C observat pe diagrama DSC a probei Mg₃Al °C, a fost atribuit pierderii apei adsorbite; picul endotermic la 188 °C a apărut ca o consecință a proceselor de deshidratare și

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

deshidroxilare parțială. Pierderea totală de masă datorată descompunerii probei Mg_3Al a fost de 45,7 %.

Prin comparație, curba DSC a probei Mg_3Al -IL-US a prezentat doi umeri endotermi, la cca 70 °C și 166 °C cât și un pic endoterm la 206 °C care au fost atribuite pierderii moleculelor de apă interstrat și dehidroxilării parțiale. S-a observat de asemenea o deplasare a temperaturii maxime la valori mai mici pentru umeri și la o valoare mai mare pentru pic, care a fost atribuită interacțiunii IL organic cu moleculele de apă adsorbite fizic și cu cele plasate în spațiul interstrat al LDH. Picul exotermic ascuțit cu maxim la 251 °C și umărul exotermic la aproximativ 300 °C par să fie consecința combustiei lanțului organic al lichidului ionic. Picul endotermic larg la cca 630 °C și umărul mic la aproximativ 900 °C se datorează formării de oxizi metalici micști. Pierderea totală de masă pentru materialul Mg_3Al -IL-US a fost 49,3 %.

Comportamentul curbelor termoanalitice ale probei Mg_3Al IL-COS a fost ușor diferit de al celorlalte două probe. Datorită faptului că lichidul ionic este plasat în spațiul dintre straturi, acesta a înlocuit probabil moleculele de apă și a interacționat cu anionii de carbonat plasați în spațiul interstrat și cu anionii hidroxil de pe stratul de tip brucit. Astfel, în primul interval de temperatură (20 - 200 °C), pe curba DSC s-a evidențiat un singur pic endotermic cu maximum la 129 °C, în loc de două sau trei picuri endotermice, așa cum s-a observat la celelalte probe. Picul exotermic datorat combustiei lichidului ionic s-a deplasat la o temperatură ușor mai mare decât în cazul probei Mg_3Al -IL-US (256 °C față de 251 °C), sugerând că a fost nevoie de o energie mai mare pentru a rupe anumite interacțiuni dintre IL și LDH. Pierderea totală de masă a acestui material este de 47,9 %.

2. Aplicarea materialelor sintetizate în procesul de adsorbție a diclofenacului din soluții apoase

Compușii sintetizați și caracterizați au fost utilizați ca materiale adsorbante în procesul de reținere a diclofenacului din soluții apoase. S-a studiat eficiența acestora în procesul de adsorbție a DCF luând în calcul o serie de parametri fizico-chimici și de operare: pH-ul inițial al soluției apoase, timpul de agitare al masei de reacție, temperatura, respectiv concentrația inițială a soluției de DCF.

a) Influența pH-ului

Studiul influenței pH-ului asupra capacității de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate a indicat valoarea 7 pentru pH-ul optim. La valoarea 8 a pH-ului a avut loc o scădere atât a gradului de eliminare a DCF din soluție cât și a capacității de adsorbție a materialelor studiate. La valori mai mari ale pH-ului s-a constatat creșterea capacității de adsorbție, acest aspect fiind atribuit unui proces de aglomerare a DCF și nu procesului de adsorbție.

b) Studii cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate

Pe curbele cinetice corespunzătoare adsorbției pe materialele studiate, la diferite concentrații inițiale ale DCF, s-a observat creșterea capacității de adsorbție cu creșterea timpului de contact până la 60 minute, după care aceasta rămâne constantă. O dată cu creșterea concentrației inițiale a DCF din soluțiile apoase a crescut eficiența de adsorbție a materialelor studiate. Capacitatea de adsorbție a prezentat o creștere ușoară, nesemnificativă, cu creșterea temperaturii de lucru. Ca atare, operarea procesului de adsorbție la temperaturi mai mari nu se justifică.

Dintre modelele cinetice studiate s-a pus în evidență o bună concordanță a modelului cinetic de pseudo-ordin doi cu datele experimentale. Coeficienții de corelare rezultați din reprezentările liniare au avut valori mai mari de 0,98 pentru toate situațiile studiate. De asemenea, valorile capacității de adsorbție obținute pe cale experimentală au fost foarte apropiate de valorile obținute prin modelare. Acest

lucru indică faptul că procesul de adsorbție corespunde unei chemosorbții, etapa determinantă de viteză fiind partajarea sau schimbul de electroni între DCF și locurile active/grupările funcționale ale materialelor adsorbante studiate.

c) *Studii termodinamice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate*

Pentru a evalua natura procesului de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate, au fost calculați parametrii termodinamici: entalpia standard (ΔH°), entropia (ΔS°) și energia liberă Gibbs (ΔG°). Procesul de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate este unul endoterm. În cazul probelor funcționalizate ($Mg_3Al-IL-COS$ și $Mg_3Al-IL-US$) fezabilitatea și spontaneitatea procesului de adsorbție a fost confirmată de valorile negative obținute ale ΔG° . Aceste valori sunt mai negative cu creșterea temperaturii și cu creșterea concentrației inițiale de DCF, sugerând că la concentrații mai mari de DCF în soluție sunt disponibile mai multe grupări active în soluție, care asigură un contact mai bun cu suprafața adsorbantului și conduc la o eficiență de adsorbție mai mare. Valoarea pozitivă a entropiei, ΔS° a sugerat o creștere a interacțiunilor aleatorii la interfața solid/lichid în timpul adsorbției DCF pe probele funcționalizate. În cazul Mg_3Al nefuncționalizat, din cauza absenței grupărilor funcționale conferite de IL de pe suprafața adsorbantului, aceste interacțiuni aleatorii la interfața solid/lichid au scăzut, fapt sugerat și de valorile negative obținute pentru entropie, ΔS° .

d) *Studii de echilibru privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate*

Studiul echilibrului procesului de adsorbție a indicat faptul că prin procesele de funcționalizare s-a obținut o creștere a capacității de adsorbție, care s-a dublat în cazul ultrasonării, respectiv s-a triplat în cazul co-sintezei. Această creștere este dovada faptului că grupările funcționale din lichidul ionic contribuie la procesul de îndepărtare a DCF din soluțiile apoase. Comparând parametrii izotermelor utilizate pentru modelarea datelor experimentale, se poate concluziona că adsorbția DCF pe materialele studiate este cel mai bine descrisă de modelul Sips. În acest caz s-au obținut coeficienți de corelare apropiați de unitate și capacități maxime de adsorbție calculate din model apropiate de cele obținute experimental. Aceste aspecte indică faptul că adsorbția DCF pe materialele studiate are loc ca un proces heterogen, și nu ca o acoperire monostrat. Prin spectrometria FTIR înainte și după adsorbția DCF, s-a pus în evidență mecanismul de reținere a acestuia pe materialele sintetizate.

Din compararea capacităților de adsorbție dezvoltate de materialele sintetizate cu capacitatea de adsorbție dezvoltată de alți adsorbanti prezentați în literatura de specialitate, au rezultat valori similare și chiar mai mari, în special Mg_3Al funcționalizat cu clorura de metil trietilamoniu prin co-sinteză. Acest aspect indică faptul că materiale sintetizate de noi pot fi utilizate cu performanțe ridicate în procesul de tratare a apelor cu conținut de diclofenac.

3. Aplicarea materialelor sintetizate în procesul de adsorbție a paladiului din soluții apoase

Compușii Mg_3Al , $Mg_3Al-IL-US$ și $Mg_3Al-IL-COS$ au fost utilizați ca materiale adsorbante în procesul de recuperare a ionilor de Pd din soluții apoase. Eficiența materialilor fost determinată prin studiul dependenței capacității de adsorbție dezvoltate de acestea în funcție de timpul de agitare, temperatură și de concentrația inițială a ionilor Pd din soluțiile apoase.

a) *Studii cinetice privind adsorbția Pd(II) pe materialele sintetizate*

Studiile de adsorbție efectuate la durate de timp diferite au concluzionat că indiferent de temperatura de lucru, echilibrul adsorbant-adsorbit a fost atins în 60 de minute. Capacitatea de adsorbție a prezentat o creștere ușoară cu creșterea temperaturii de lucru, creștere nesemnificativă, care nu justifică operarea procesului de adsorbție la temperaturi mai ridicate. Cinetica adsorbției Pd(II) pe materialele

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

sintetizate a fost descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi. Aplicarea acestui model a condus la valori ale coeficienților de corelare apropiate de 1, iar capacitatea de adsorbție la echilibru rezultată din modelare a fost apropiată de valoarea determinată pe cale experimentală. Aceste constatări sugerează că etapa determinantă de viteză poate fi adsorbția chimică sau chemosorbția, procese care implică forțe de valență prin partajarea sau schimbul de electroni între adsorbant și adsorbit.

b) Studii termodinamice privind adsorbția Pd(II) pe materialele sintetizate

Din valorile obținute pentru energia de activare s-a constatat că adsorbția Pd pe Mg_3Al , corespunde unui proces de fizisorbție în porii materialului adsorbant ($E_a=2,97kJ/mol$), în timp ce adsorbția pe materialele funcționalizate se datorează unor procese de chemosorbție ($E_a=14,72 kJ/mol$ pentru $Mg_3Al-IL-COS$, respectiv $E_a=10,68 kJ/mol$ pentru $Mg_3Al-IL-US$). Valorile pozitive ale entalpiei indică natura endotermă a adsorbției Pd(II). Valorile obținute pentru energia liberă Gibbs sunt negative și cresc în modul odată cu creșterea temperaturii, sugerând că adsorbția Pd(II) pe LDH-urile studiate este un proces spontan. Pentru entropie s-a obținut o valoare pozitivă care sugerează o creștere a interacțiunilor aleatorii la interfața solid/lichid în timpul adsorbției ionilor Pd(II) pe materialele studiate.

c) Studii de echilibru privind adsorbția Pd(II) pe materialele sintetizate

Din izotermele de echilibru se poate observa creșterea capacității de adsorbție odată cu concentrația de echilibru a ionilor de Pd(II) din soluțiile apoase. Capacitatea de adsorbție dezvoltată de Mg_3Al funcționalizat este de aproape două ori mai mare (în special în cazul co-sintezei - $Mg_3Al IL-COS$) decât capacitatea de adsorbție dezvoltată de Mg_3Al brut. Dintre izotermele studiate, izoterma Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor Pd(II) pe materialele studiate, obținându-se coeficienți de corelare aproape unitari. Mai mult, capacitatea maximă de adsorbție obținută din izoterma Langmuir este foarte apropiată de cea obținută experimental. Datorită faptului că izoterma Langmuir se pliază cel mai bine cu datele experimentale, putem menționa că ionii Pd(II) sunt adsorbiți uniform pe suprafața adsorbantului studiat, urmare a distribuției omogene a site-urilor active pe suprafață.

d) Mecanismul de adsorbție al ionilor Pd(II) pe materialele sintetizate

Prin corelarea rezultatelor obținute în procesul de caracterizare a materialelor adsorbante cu rezultatele obținute în urma studiilor cinetice, termodinamice și de echilibru, putem concluziona că în cazul probei **Mg_3Al** brut, recuperarea Pd-ului are loc printr-un mecanism de fizisorbție, acesta fiind adsorbit în porii materialului. În cazul probelor funcționalizate cu IL (clorură de metil-tri-alchil-amoniu), recuperarea Pd-ului se datorează unui proces de chemosorbție, ceea ce indică faptul că gruparea funcțională a lichidului ionic conferă o influență benefică materialului adsorbant.

Apreciem că procesul de chemosorbție poate fi consecința interacțiunilor de perechi de ioni între Pd și amoniul cuaternar din IL studiat, cu formare de complecși stabili.

Cea mai bună capacitate de adsorbție a fost dezvoltată de proba funcționalizată prin co-sinteză, la adsorbția ionilor de paladiu contribuind efectul sinergic între lichidul ionic și $Mg_3Al-LDH$. Considerăm că în acest caz, lichidul ionic este intercalat în stratul intermediar al $Mg_3Al-LDH$, favorizând interacțiuni de perechi de ioni cât și interacțiuni electrostatice cu IL; în plus, poate avea loc și un proces de sorbție fizică pe suprafața LDH. În cazul materialului sintetizat prin ultrasonare lichidul ionic se găsește pe suprafața $Mg_3Al-LDH$ și nu în spațiul interstrat. Ca atare, ionii de Pd sunt reținuți prin interacțiunea cu IL, dar procesul de

sorbție fizică este diminuat deoarece prezența IL pe suprafața LDH scade locurile disponibile pentru sorbția fizică.

e) Influența ionilor competitivi

Pentru a determina influența ionilor străini în procesul de recuperare a Pd din soluții apoase s-a utilizat ca material adsorbant materialul care a dezvoltat cea mai bună performanță în procesul de recuperare a ionilor de Pd din soluții apoase și anume, hidroxidul dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat prin co-sinteză cu clorura de metiltrialchilamoniu. Creșterea tăriei ionice și a ionilor competitivi a determinat scăderea capacității de adsorbție a Pd pe materialele studiate.

4. Valorificarea materialelor adsorbante rezultate din procesul adsorbției Pd în procese fotocatalitice

Materialele adsorbante epuizate rezultate în urma procesului de tratare a apelor cu conținut de paladiu au fost valorificate ca materiale fotocatalitice în procesul de fotodegradare a DCF din soluții apoase. S-au utilizat materiale fotocatalitice cu încărcare de 0, 10, 30, respectiv 100 mg/g Pd ce au fost utilizate la tratarea fotocatalitică a unor ape cu conținut de 250, respectiv 500 mg/L DCF.

a) Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF

Materialele rezultate în urma procesului de recuperare a paladiului din soluții apoase pot fi valorificate cu succes ca materiale fotocatalitice în procesul de degradare a diclofenacului din ape;

Eficiența materialelor fotocatalitice a crescut cu creșterea conținutului de Pd. Probele funcționalizate cu lichid ionic, în special cele funcționalizate prin co-sinteză au prezentat o eficiență mai ridicată decât probele nefuncționalizate;

Materialul Mg_3Al -IL-COS încărcat cu 30 mg/g Pd a fost utilizat cu succes în 4 cicluri de fotodegradare a apelor cu conținut de 250 mg/L DCF, eficiența acestuia menținându-se aproape constantă;

b) Studiul cinetic al procesului de degradare fotocatalitică a DCF din soluții apoase

Procesul de degradare fotocatalitică pe materialele studiate este descris de modelul cinetic de ordin doi; etapa determinantă de viteză în procesul de degradare fotocatalitică a DCF din soluții apoase este adsorbția chimică în monostrat prin transferul de electroni fotoinduși între moleculele de DCF și particulele de fotocatalizatori, urmată de degradarea compusului organic.

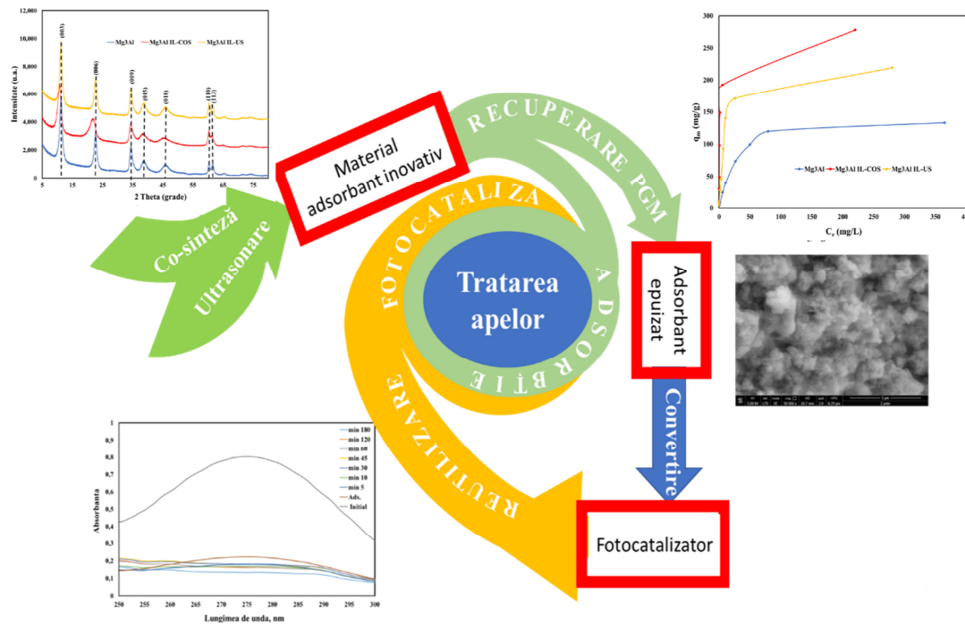
Constanta de viteză a crescut cu creșterea cantității de Pd din structura catalizatorului. În cazul materialelor funcționalizate cu IL constantele de viteză corespunzătoare procesului fotocatalitic au fost mai mari comparativ cu cele obținute la aplicarea fotocatalizatorului Mg_3Al .

În concluzie cercetările aferente tezei de doctorat s-au axat pe dezvoltarea unor noi materiale eficiente pe bază de hidroxid dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat cu clorură de metiltrialchilamoniu cu proprietăți îmbunătățite în procesele de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

S-a propus o soluție de valorificare a materialelor adsorbante epuizate rezultate în urma procesului de adsorbție a Pd din soluții apoase, sub formă de fotocatalizatori în procesul de degradare a DCF din ape. Sistemul conceput de noi asociază atât avantajele catalizei omogene cât și ale catalizei heterogene, combinând proprietățile catalitice ale tuturor componentelor implicate: LDH, IL și Pd și minimizând toate dezavantajele utilizării lor individuale în procesele fotocatalitice. Pd adsorbit pe LDH impregnat cu IL reprezintă componentul activ, lichidul ionic imobilizat pe LDH se comportă ca o fază omogenă cu proprietăți de transfer de masă îmbunătățite și activitate mai mare, în timp ce imobilizarea pe LDH permite o

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

separare ușoară a produsului, potențiala reciclare a fotocatalizatorului și dezvoltarea pentru procese continue. Acest concept permite minimizarea cantității de IL și Pd utilizate și rezistența la transferul de masă, optimizarea schimburilor de suprafață și recuperarea catalitică.



Utilizarea circulară a materialelor pe bază de hidroxid dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat cu clorură de metil trialchil amoniu în tratarea apelor

Astfel, metoda propusă este în conformitate cu acordul european "verde" (European Green Deal's: "Clean environment and zero pollution"), propunând o soluție ce se încadrează în tehnologiile cu ciclu închis de recuperare și valorificare a paladiului.

5. Contribuții originale

Principalele contribuții originale de natură teoretică și experimentală sunt:

- ✓ A fost realizat un studiu bibliografic bine sistematizat cu privire la definirea hidroxizilor dubli stratificați, respectiv a lichidelor ionice, structura și proprietățile acestora cât și a numeroaselor domenii aplicative;
- ✓ S-au proiectat experimente pentru sinteza unui nou material cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice, prin funcționalizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg_3Al cu clorura de metil trilachil amoniu;
- ✓ S-au dezvoltat două tehnici de funcționalizare a Mg_3Al -LDH cu IL studiat: co-sinteza și ultrasonarea;
- ✓ S-a utilizat o plajă largă de tehnici de caracterizare specifice din punct de vedere structural și morfologic a celor 3 compuși sintetizați;
- ✓ S-au determinat proprietățile adsorbitive ale materialelor sintetizate în tratarea apelor cu compuși organici (diclofenacul), respectiv cu compuși anorganici (ionul $Pd(II)$);

Drd. Ing. Țolea Nick Samuel

- ✓ S-au stabilit parametri operaționali optimi (concentrația inițială a poluantului, pH, durata procesului și temperatura) și de control (concentrația reziduală a poluantului) ai procesului de adsorbție;
- ✓ S-au realizat studii de echilibru, cinetice și termodinamice în vederea identificării modelelor ce stau la baza proceselor de adsorbție și calcularea tuturor parametrilor corespunzători.
- ✓ Prin corelarea caracteristicilor materialelor sintetizate cu preformanțele proceselor de adsorbție s-a identificat și discutat mecanismele de adsorbție a poluanților vizați pe materialele studiate.
- ✓ S-au avut în vedere cerințele Uniunii Europene cu privire la dezvoltarea durabilă, astfel s-a propus o metodă de valorificare a adsorbanților epuizați, rezultați în urma procesului de reținere a ionilor Pd(II) din ape, sub formă de materiale fotocatalitice.
- ✓ A fost stabilită eficiența fotocatalitică a materialelor în procesul de degradare a DCF din soluții apoase.
- ✓ S-a modelat cinetica proceselor de oxidare fotocatalitică pentru identificarea mecanismelor de proces.
- ✓ S-a evidențiat rolul benefic și efectul sinergic al tuturor componentelor din structura compozitelor studiate (LDH, IL, respectiv Pd) atât în procesele de tratare a apelor prin adsorbție cât și prin fotocataliză heterogenă.
- ✓ S-a propus o tehnologie cu ciclu închis de tratare a apelor prin dezvoltarea materialelor pe bază de hidroxid dublu stratificat de tip Mg₃Al funcționalizat cu clorură de metiltrialchilamoniu.

În timpul stagiului doctoral am fost membru în echipa de cercetare a **3 proiecte de cercetare** și am câștigat o bursă de studiu "**BURSA InoHubDoc STUDENT DOCTORAND**" în cadrul proiectului POCU/993/6/13/153437.

Rezultatele obținute în urma cercetărilor originale efectuate au fost diseminate astfel:

- **3 articole publicate** în reviste indexate în **Web of Science, Clarivate Analytics, 2** încadrate **Q1**, și una **Q2**, cumulând un factor de impact de la data publicării **FIC=17,839**;
- **11 articole** prezentate la manifestări științifice naționale sau internaționale;
- depunere **1 cerere de brevet de invenție** la OSIM: A/00056 din 08.02.2023.

Capitolul IX. Bibliografie

1. H. Boumeriame, E. S. Da Silva, A. S. Cherevan, T. Chafik, J. L. Faria, D. Eder, Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting. *J. Energy Chem.*, 64, 406–431, **(2022)**.
2. A. Pring, R.V. Gaines, H.C.W. Skinner, E.E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig, Dana's New Mineralogy, 8th ed. XIV 1819 pp. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., *Geol. Mag.*, 135(5), 723–732 **(1998)**.
3. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catal. Today*, 11(2), 173–301, **(1991)**.
4. I. Zamarreno, F. Plana, A. Vazquez, D.A. Clague, Motukoreaite: A common alteration product in submarine basalts. *Am. Mineral.*, 74, 1054–1058, **(1989)**.
5. V.A. Drits, N.A. Lisitsyna, V.I. Cherkashin, New mineral varieties from the hydrotalcite-manas seite group as products of the low-temperature transformations of basalts and volcanogenic sedimentary-rocks of the ocean bottom, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 284, 443–447, **(1985)**.
6. M. J. Mochane, S. I. Magagula, J. S. Sefadi, E. R. Sadiku, T. C. Mokhena, Morphology, Thermal Stability, and Flammability Properties of Polymer-Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: A Review, *Crystals*, 10(7), 612, **(2020)**.
7. G. R. Williams, D. O'Hare, Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry, *J. Mater. Chem.*, 16(30), 3065, **(2006)**.
8. Y. Wang, D. Yan, S. El Hankari, Y. Zou, S.Wang, , Recent Progress on Layered Double Hydroxides and Their Derivatives for Electrocatalytic Water Splitting, *Adv. Sci.*, 5(8), **(2018)**.
9. D.G. Evans, R.C.T. Slade, Structural Aspects of Layered Double Hydroxides, In: X. Duan, D.G. Evans, (eds) *Layered Double Hydroxides*, Springer, Berlin, Heidelberg, *Struct. Bond.*, 119, 1–87, **(2006)**.
10. A.I. Khan, D. O'Hare, Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications, *J. Mater. Chem.*, 12(11), 3191–3198, **(2002)**.
11. Q. Wang, D. O'Hare, Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets, *Chem. Rev.* 112(7), 4124–4155, **(2012)**.
12. Z.K. Birgul, A. Ahmet, Layered double hydroxides–multifunctional nanomaterials, *Chem. Pap.* 66(1), 1–10, **(2012)**.

13. D.G. Evans, X. Duan, Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine, *Chem. Commun.*, (5), 485–496, **(2006)**.
14. J. Kameliya, A. Verma, P. Dutta, C. Arora, S. Vyas, R.S. Varma, Layered Double Hydroxide Materials: A Review on Their Preparation, Characterization, and Applications, *Inorganics*, 11(3), 121, **(2023)**.
15. E. Butenko, Use of Layered Double Hydroxides to Create New Environmental Technologies, *Int. J. Sci. Res. Environ. Sci. Toxicol.*, 3(2), 1–5, **(2018)**.
16. M. B. A. Rahman, M. Basri, M. Z. Hussein, M. N. H. Idris, R. N. Z. A. Rahman, A. B. Salleh, Immobilisation of lipase from *Candida rugosa* on layered double hydroxides of Mg/Al and its nanocomposite as biocatalyst for the synthesis of ester, *Catal. Today*, 93-95, 405–410, **(2004)**.
17. Z. Wang, E. Han, W. Ke, Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating, *Prog. Org. Coat.*, 53 (1), 29–37, **(2005)**.
18. Y. Kuthati, R. K. Kankala, C.-H. Lee, Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects. *Appl. Clay Sci.*, 112-113, 100–116, **(2015)**.
19. S.P. Newman, W. Jones, Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests, *New J. Chem.*, 22 (2), 105–115, **(1998)**.
20. A. Vaccari, Layered double hydroxides: present and future: V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, *Appl. Clay Sci.*, 22(1-2), 75–76, **(2001)**.
21. G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.*, 153, 172–186, **(2018)**.
22. D. Saliba, A. Ezzeddine, A.-H. Emwas, N. M. Khashab M. Al-Ghoul, Dynamics and Mechanism of Intercalation/De-Intercalation of Rhodamine B during the Polymorphic Transformation of the CdAl Layered Double Hydroxide to the Brucite-like Cadmium Hydroxide, *Cryst. Growth Des.*, 16(8), 4327–4335, **(2016)**.
23. M. Intissar, J.-C. Jumas, J.-P. Besse, F. Leroux, Reinvestigation of the Layered Double Hydroxide Containing Tetravalent Cations: Unambiguous Response Provided by XAS and Mössbauer Spectroscopies, *Chem. Mater.*, 15(24), 4625–4632, **(2003)**.
24. Y. Chen, C. Jing, X. Zhang, D. Jiang, X. Liu, B. Dong, L. Feng, S. Li, Y. Zhang, Acid-salt treated CoAl layered double hydroxide nanosheets with enhanced adsorption capacity of methyl orange dye, *J. Colloid Interface Sci.* 548, 100–109, **(2019)**.
25. S. Tang, Y. Yao, T. Chen, D. Kong, W. Shen, H.K. Lee, Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review, *Anal. Chim. Acta*, 1103, 32–48, **(2020)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

26. J. Chen, Q. Sheng, Y. Wang, J. Zheng, Dispersed Nickel Nanoparticles on Flower-like Layered Nickel-Cobalt Double Hydroxides for Non-enzymic Amperometric Sensing of Glucose, *Electroanalysis*, 28(5), 979–984, **(2016)**.
27. Y. Li, F. Zhou, L. Gao, G. Duan, Co_3O_4 nanosheet-built hollow spheres containing ultrafine neck-connected grains templated by PS@Co-LDH and their ppb-level gas-sensing performance, *Sens. Actuators B Chem.*, 261, 553–565, **(2018)**.
28. J. Yu, Q. Wang, D. O'Hare, L. Sun, Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications, *Chem. Soc. Rev.*, 46, 5950–5974, **(2017)**.
29. L. Mohapatra, K. Parida, A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*, 4, 10744–10766, **(2016)**.
30. X. Li, D. Du, Y. Zhang, W. Xing, Q. Xue, Z. Yan, Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 5, 15460–15485, **(2017)**.
31. M. Zhang, Z. Luo, M. Zhou, G. Zhang, K.A. Alamry, L.A. Taib, A.M. Asiri, X. Wang, Ni-Co Layered Double Hydroxides Cocatalyst for Sustainable Oxygen Photosynthesis, *Appl. Catal. B-Environ.*, 210, 454–461, **(2017)**.
32. R. Li, Y. Wang, W. Li, S. Zhou, P. Tian, H. Gao, X. Liu, J. Zang, Ternary NiFeZr layered double hydroxides: a highly efficient catalyst for the oxygen evolution reaction, *Chem. Commun.*, 55, 13370–13373, **(2019)**.
33. X. Tao, Y. Han, C. Sun, L. Huang, D. Xu, Plasma modification of NiAlCe-LDH as improved photocatalyst for organic dye wastewater degradation, *Appl. Clay Sci.*, 172, 75–79, **(2019)**.
34. N.S. Kottegoda, W. Jones, Preparation and characterization of Li-Al-glycine layered double hydroxides (LDHs) polymer nanocomposites, *Macromolec. Symp.*, 222(1), 65–71, **(2005)**.
35. Y. Cao, G. Li, X. Li, Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: properties, synthesis, and applications, *Chem. Eng. J.*, 292, 207–223, **(2016)**.
36. K. Zhu, Y. Gao, X. Tan, C. Chen, Polyaniline-modified Mg/Al layered double hydroxide composites and their application in efficient removal of Cr (VI), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4(8), 4361–4369, **(2016)**.
37. E. Conterposito, L. Palin, D. Antonioli, M.P. Riccardi, E. Boccaleri, M. Aceto, M. Milanese, V. Gianotti, On the Rehydration of organic Layered Double Hydroxides to form Low-ordered Carbon/LDH Nanocomposites, *Inorganics*, 6(3), 79, **(2018)**.
38. S. Irfan, M. Ajaz-un-Nabi, Y. Jamil, N. Amin, Synthesis of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite powder by co-precipitation method, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 60, 012048, **(2014)**.
39. S.K. Sharma, P.K. Kushwaha, V.K. Srivastava, S.D. Bhatt, R.V. Jasra, Effect of Hydrothermal Conditions on Structural and Textural Properties of Synthetic

- Hydrotalcites of Varying Mg/Al Ratio, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(14), 4856–4865, **(2007)**.
40. K. Klemkaite, I. Prosycevas, R. Taraskevicius, A. Khinsky, A. Kareiva, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures, *Open Chem.*, 9(2), 275–282, **(2011)**.
 41. M. Mamat, M.A.A. Abdullah, M.A. Kadir, A.M. Jaafar, E. Kusrini, Preparation of Layered Double Hydroxides with Different Divalent Metals for the Adsorption of Methyl Orange Dye from Aqueous Solutions, *Int. J. Technol.*, 9(6), 1103–1111, **(2018)**.
 42. B. Zhao, M. Lu, Z. Wang, Z. Jiao, P. Hu, Q. Gao, Y. Jiang, L. Cheng, Self-assembly of ultrathin MnO₂/graphene with three-dimension hierarchical structure by ultrasonic-assisted co-precipitation method, *J. Alloy. Compd.*, 663, 180–186, **(2016)**.
 43. Y. Xiang, J. Song, G. Hu, Y. Liu, Synthesis of CaMoO₄ hierarchical structures via a simple slow-release co-precipitation method, *Appl. Surf. Sci.*, 349, 374–379, **(2015)**.
 44. D. Varshney, K. Verma, Effect of stirring time on size and dielectric properties of SnO₂ nanoparticles prepared by co-precipitation method, *J. Mol. Struct.*, 1034, 216–222, **(2013)**.
 45. Q.-H. Xu, D.-M. Xu, M.-Y. Guan, Y. Guo, Q. Qi, G.-D. Li, ZnO/Al₂O₃/CeO₂ composite with enhanced gas sensing performance, *Sens. Actuators B Chem.*, 177, 1134–1141, **(2013)**.
 46. D.M. Xu, M.Y. Guan, Q.H. Xu, Y. Guo, Multilayer films of layered double hydroxide/polyaniline and their ammonia sensing behavior, *J. Hazard. Mater.*, 262, 64–70, **(2013)**.
 47. W.M.A. El Rouby, S.I. El-Dek, M.E. Goher, S.G. Noaemy, Efficient water decontamination using layered double hydroxide beads nanocomposites, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27(16), 18985–19003, **(2020)**.
 48. J. Zhang, P. Tang, T. Liu, Y. Feng, C. Blackman, D. Li, Facile synthesis of mesoporous hierarchical Co₃O₄-TiO₂ p-n heterojunctions with greatly enhanced gas sensing performance, *J. Mater. Chem. A.*, 5, 10387–10397, **(2017)**.
 49. Q. Chen, M. Nie, Y. Guo, Controlled synthesis and humidity sensing properties of CdS/polyaniline composite based on CdAl layered double hydroxide, *Sens. Actuators B Chem.*, 254, 30–35, **(2018)**.
 50. F. Qu, H. Jiang, M. Yang, MOF-derived Co₃O₄/NiCo₂O₄ double-shelled nanocages with excellent gas sensing properties, *Mater. Lett.*, 190, 75–78, **(2017)**.
 51. X.Z. Li, S.R. Liu, Y. Guo, Polyaniline-intercalated layered double hydroxides: synthesis and properties for humidity sensing, *RSC Adv.*, 6, 63099–63106, **(2016)**.
 52. P. Yang, J. Yu, Z. Wang, Q. Liu, T. Wu, Urea method for the synthesis of hydrotalcites, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 83, 275–282, **(2004)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

53. M.M. Rao, B.R. Reddy, M. Jayalakshmi, V.S. Jaya, B. Sridhar, Hydrothermal synthesis of MgAl hydrotalcites by urea hydrolysis, *Mater. Res. Bull.*, 40(2), 347–359, **(2005)**.
54. U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds - Characterization and properties of the obtained materials, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10, 1439–1446, **(1998)**.
55. M. Ogawa, H. Kaiho, Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles, *Langmuir*, 18(11), 4240–4242, **(2002)**.
56. E. Conterposito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, M. Milanesio, Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques, *Inorganica Chim. Acta*, 470, 36–50, **(2018)**.
57. M.R. Berber, I.H. Hafez, K. Minagawa, M. Katoh, T. Mori, M. Tanaka, Uniform nanoparticles of hydrotalcite-like materials and their textural properties at optimized conditions of urea hydrothermal treatment, *J. Mol. Struct.*, 1033, 104–112, **(2013)**.
58. S. Park, D. Kwon, J.Y. Kang, J.C. Jung, Influence of the preparation method on the catalytic activity of Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts, *Green Energy Environ.*, 4(3), 287–292, **(2019)**.
59. A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion, *Appl. Clay Sci.*, 51(4), 452–459, **(2011)**.
60. N. Iyi, T. Matsumoto, A.Y. Kaneko, K. Kitamura, Deintercalation of Carbonate Ions from a Hydrotalcite-Like Compound: Enhanced Decarbonation Using Acid–Salt Mixed Solution, *Chem. Mater.*, 16(15), 2926–2932, **(2004)**.
61. S.H. Feng, G.H. Li, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*, second ed., Elsevier, 73–104, **(2017)**.
62. G. Kang, Z. Zhu, B.-H. Tang, C.-H. Wu, R.-J. Wu, Rapid detection of ozone in the parts per billion range using a novel Ni–Al layered double hydroxide, *Sens. Actuators B Chem.*, 241, 1203–1209, **(2017)**.
63. Y. Qin, W. Ding, R. Zhao, ZIF-8-derived ZnTi-LDHs with unique self-supported architecture and corresponding LDHs/rGO hybrid for gas sensor applications *Chem. Phys. Lett.*, 781(3), 138965, **(2021)**.
64. H. Sun, Z. Chu, D. Hong, G. Zhang, Y. Xie, L. Li, K. Shi, Three-dimensional hierarchical flower-like Mg Al-layered double hydroxides: fabrication, characterization and enhanced sensing properties to NO_x at room temperature, *J. Alloy. Compd.*, 658, 561–568, **(2016)**.
65. D. Chaillot, S. Bennici, J. Brendle, Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28(19), 24375–24405, **(2021)**.
66. G. Lee, J.Y. Kang, N. Yan, Y.-W. Suh, J.C. Jung, Simple preparation method for Mg–Al hydrotalcites as base catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 423, 347–355, **(2016)**.

67. S. Morandi, F. Prinetto, M. Di Martino, G. Ghiotti, O. Lorret, D. Tichit, C. Malagu, B. Vendemiati, M.C. Carotta, Synthesis and characterisation of gas sensor materials obtained from Pt/Zn/Al, *Sens. Actuators B Chem.*, 118(1-2), 215–220, **(2006)**.
68. F. Barahuie, M.Z. Hussein, S.A. Gani, S. Fakurazi, Z. Zainal, Synthesis of pro-catechuic acid–zinc/aluminium–layered double hydroxide nanocomposite as an anticancer nanodelivery system, *J. Solid State Chem.*, 221, 21–31, **(2015)**.
69. V. Rives, M. del Arco, C. Martín, Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: a review, *Appl. Clay Sci.*, 88–89, 239–269, **(2014)**.
70. U. Costantino, V. Ambrogi, M. Nocchetti, L. Perioli, Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity, *Microporous Mesoporous Mater.*, 107(1–2), 149–160, **(2008)**.
71. M. Mohapi, J.S. Sefadi, M.J. Mochane, S.I. Magagula, K. Lebelo, Effect of LDHs and Other Clays on Polymer Composite in Adsorptive Removal of Contaminants: A Review, *Crystals*, 10(11), 957, **(2020)**.
72. N. Iyi, H. Yamada, T. Sasaki, Deintercalation of carbonate ions from carbonate-type layered double hydroxides (LDHs) using acid–alcohol mixed solutions, *Appl. Clay Sci.*, 54(2), 132–137, **(2011)**.
73. E. Conterposito, W. Van Beek, L. Palin, G. Croce, L. Perioli, D. Viterbo, G. Gatti, M. Milanese, Development of a Fast and Clean Intercalation Method for Organic Molecules into Layered Double Hydroxides, *Cryst. Growth Des.*, 13(3), 1162–1169, **(2013)**.
74. J. Pisson, C. Taviot-Guého, Y. Israël, F. Leroux, P. Munsch, J.P. Itié, V. Briois, N. Morel-Desrosiers, J.P. Besse, Staging of organic and inorganic anions in layered double hydroxides, *J. Phys. Chem. B.*, 107(35), 9243–9248, **(2003)**.
75. S. Miyata, Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition, *Clays Clay Miner.*, 28,50–56, **(1980)**.
76. S. Omwoma, W. Chen, R. Tsunashima, Y.-F. Song, Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications, *Coord. Chem. Rev.*, 258–259, 58–71, **(2014)**.
77. F.L. Theiss, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods - A review, *Appl. Surf. Sci.*, 383, 200–213, **(2016)**.
78. Y. Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, J. Zhao, Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect, *Chem. Eng. J.*, 219, 69–77, **(2013)**.
79. P. Zhang, S. Dai, Mechanochemical synthesis of porous organic materials, *J. Mater. Chem. A.*, 5(31), 16118–16127, **(2017)**.
80. J. Qu, L. Sha, Z. Xu, Z. He, M. Wu, C. Wu, Q. Zhang, Calcium chloride addition to overcome the barriers for synthesizing new Ca-Ti layered double hydroxide by mechanochemistry, *Appl. Clay Sci.*, 173, 29–34, **(2019)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

81. Z. Li, Q. Zhang, X. Liu, L. Wu, H. Hu, Y. Zhao, One-step mechanochemical synthesis of plasmonic Ag/Zn–Al LDH with excellent photocatalytic activity, *J. Mater. Sci.* 53(2), **(2018)**.
82. M. Szabados, R. Mészáros, S. Erdei, Z. Kónya, Á. Kukovecz, P. Sipos, I. Pálinkó, Ultrasonically-enhanced mechanochemical synthesis of CaAl-layered double hydroxides intercalated by a variety of inorganic anions, *Ultrason. Sonochem.*, 31, 409–416, **(2016)**.
83. A.N. Ay, B. Zümreoglu-Karan, L. Mafra, A Simple Mechanochemical Route to Layered Double Hydroxides: Synthesis of Hydrotalcite-Like Mg–Al–NO₃–LDH by Manual Grinding in a Mortar, *Z Anorg Allg Chem.*, 635(9-10), 1470–1475, **(2009)**.
84. D. Braga, S.L. Giuffreda, F. Grepioni, A. Pettersen, L. Maini, M. Curzi, M. Polito, Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks, *Dalton Trans.*, (10), 1249–1263, **(2006)**.
85. E. Genty, J. Brunet, C. Poupin, S. Casale, S. Capelle, P. Massiani, S. Siffert, R. Cousin, Co–Al Mixed Oxides Prepared via LDH Route Using Microwaves or Ultrasound: Application for Catalytic Toluene Total Oxidation, *Catalysts*, 5(2), 851–867, **(2015)**.
86. Z. Jubri, M.Z. Hussein, A. Yahaya, Z. Zainal, The effect of microwave-assisted synthesis on the physico-chemical properties of pamoate-intercalated layered double hydroxide, *Nanosci. Methods*, 1(1), 152–63, **(2012)**.
87. T. Posati, M. Melucci, V. Benfenati, M. Durso, M. Nocchetti, S. Cavallini, S. Toffanin, A. Sagnella, A. Pistone, M. Muccini, G. Ruanid R. Zamboni, Selective MW-assisted surface chemical tailoring of hydrotalcites for fluorescent and biocompatible nanocomposites, *RSC Adv.*, 4(23), 11840, **(2014)**.
88. A. Khataee, S. Arefi Oskoui, Synthesis and Applications of LDH-Based Nanocomposites, M. Aliofkhazraei (Ed.), *Adv. Nanostructured Compos.*, 1st Edition, CRC Press, Boca Raton, 217–244, **(2019)**.
89. G. Wang, Y. Li, L. Xu, Z. Jin, Y. Wang, Facile synthesis of difunctional NiV LDH@ZIF-67 p-n junction: Serve as prominent photocatalyst for hydrogen evolution and supercapacitor electrode as well, *Renew. Energ.*, 162, 535–549, **(2020)**.
90. F. Yang, Z. Cao, J. Wang, S. Wang, H. Zhong, In situ self-assembly of molybdenum disulfide/Mg–Al layered double hydroxide composite for enhanced photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.*, 817, 153308, **(2020)**.
91. F. Qu, B. Zhang, X. Zhou, H. Jiang, C. Wang, X. Feng, C. Jiang, M. Yang, Metal-organic frameworks-derived porous ZnO/Ni_{0.9}Zn_{0.1}O double-shelled nanocages as gas sensing material for selective detection of xylene, *Sens. Actuators B Chem.*, 252, 649–656, **(2017)**.
92. Y. Cao, D. Zheng, F. Zhang, J. Pan, C. Lin, Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: a review, *J. Mater. Sci. Technol.*, 102, 232–263, **(2022)**.

93. G.S. Thomas, M. Rajamathi, P.V. Kamath, DIFFaX Simulations of Polytypism and Disorder in Hydrotalcite, *Clays Clay Miner.*, 52(6), 693–699, **(2004)**.
94. I.G. Richardson, The importance of proper crystal-chemical and geometrical reasoning demonstrated using layered single and double hydroxides, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 69(2), 150–162, **(2013)**.
95. T. S. Stanimirova, G. Kirov, E. Dinolova, Mechanism of hydrotalcite regeneration, *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, 453–455, **(2001)**.
96. M. Vucelic, G. D. Moggridge, W. Jones, Thermal Properties of Terephthalate- and Benzoate-Intercalated LDH, *J. Phys. Chem.*, 99(20), 8328–8337, **(1995)**.
97. V. Rives, Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products, *Materials Chemistry and Physics*, 75(1-3), 19–25, **(2002)**.
98. R.L. Frost, The application of raman microscopy to the study of minerals. *Chemistry in Australia*, 63, 446–448, **(1996)**.
99. E. Conterposito, G. Croce, L. Palin, C. Pagano, L. Perioli, D. Viterbo, E. Boccaleri, G. Paul, M. Milanese, Structural characterization and thermal and chemical stability of bioactive molecule/hydrotalcite (LDH) nanocomposites, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(32), 3418–3433, **(2013)**.
100. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of Layered Materials* (1st ed.). CRC Press, **(2004)**.
101. M. Intissar, R. Segni, C. Payen, J.-P. Besse, F. Leroux, Trivalent cation substitution effect into layered double hydroxides $\text{Co}_2\text{Fe}_y\text{Al}_{1-y}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$: study of the local order: ionic conductivity and magnetic properties. *J. Solid State Chem.*, 167(2), 508–516, **(2002)**.
102. G.D. Moggridge, P. Parent, G. Tourillon, A Nexafs study of the orientation of benzoate intercalated into a layer double hydroxide, *Clay. Clay Miner.*, 42(4), 462–472, **(1994)**.
103. H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. de Roy, J.-P. Besse and J.-P. Jolivet, Study of the formation of the layered double hydroxide [Zn–Cr–Cl]. *Chem. Mater.*, 13(2), 329–337, **(2001)**.
104. S. Velu, N. Shah, T.M. Jyothi, S. Sivasanker, Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg–Al layered double hydroxides. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 33(1–3), 61–75, **(1999)**.
105. W. Kagunya, R. Baddour-Hadjean, F. Kooli, W. Jones, Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives, *Chem. Phys.*, 236 (1–3), 225–234, **(1998)**.
106. R. Yang, Y. Gao, J. Wang, Q. Wang, Layered double hydroxide (LDH) derived catalysts for simultaneous catalytic removal of soot and NO_x , *Dalton Trans.*, 43, 1031710327, **(2014)**.
107. S. Liu, X. Wu, Y. Lin, M. Li, D. Weng, Active oxygen-assisted NO- NO_2 recycling and decomposition of surface oxygenated species on diesel soot with Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst, *Chin. J. Catal.*, 35(3), 407–415, **(2014)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

108. G.N. Pshinko, Layered double hydroxides as effective adsorbents for U(VI) and toxic heavy metals removal from aqueous media, *J. Chem.*, 2013, 1–9, **(2013)**.
109. H. Asiabi, Y. Yamini, M. Shamsayei. Highly selective and efficient removal of arsenic(V), chromium(VI) and selenium(VI) oxyanions by layered double hydroxide intercalated with zwitterionic glycine, *J. Hazard. Mater.*, 339, 239–247, **(2017)**.
110. S. Bagherifam, S. Komarneni, A. Lakzian, A. Fotovat, R. Khorasani, W. Huang, J. Ma, Y. Wang, Evaluation of Zn-Al-SO₄ layered double hydroxide for the removal of arsenite and arsenate from a simulated soil solution: isotherms and kinetics, *Appl. Clay Sci.*, 95, 119–125, **(2014)**.
111. K. Kuzawa, Y.-J. Jung, Y. Kiso, T. Yamada, M. Nagai, T.-G. Lee, Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent, *Chemosphere*, 62(1), 45–52, **(2006)**.
112. T. Kameda, Y. Fubasami, T. Yoshioka, Kinetics and equilibrium studies on the treatment of nitric acid with Mg–Al oxide obtained by thermal decomposition of NO³⁻ intercalated Mg–Al layered double hydroxide, *J. Colloid Interface Sci.*, 362(2), 497–502, **(2011)**.
113. M. Yoshida, P. Koilraj, X. Qiu, T. Hirajim, K. Sasaki, Sorption of arsenate on MgAl and MgFe layered double hydroxides derived from calcined dolomite, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3(3), 1614–1621, **(2015)**.
114. R.L. Goswamee, P. Sengupta, K.G. Bhattacharyya, D.K. Dutta, Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.*, 13(1), 21–34, **(1998)**.
115. P. Koilraj, S. Kannan, Phosphate uptake behavior of ZnAlZr ternary layered double hydroxides through surface precipitation, *J. Colloid Interface Sci.*, 341(2), 289–297, **(2010)**.
116. Y. Huang, C. Liu, S. Rad, H. He, L. Qin, A Comprehensive Review of Layered Double Hydroxide-Based Carbon Composites as an Environmental Multifunctional Material for Wastewater Treatment, *Processes*, 10(4), 617, **(2022)**.
117. X. Feng, R. Long, L. Wang, C. Liu, Z. Bai, X. Liu, A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites, *Sep. Purif. Technol.*, 284, 120099, **(2022)**.
118. T. Kameda, D. Ikeda, S. Kumagai, Y. Saito, T. Yoshioka, Synthesis of layered double hydroxide nanosheets in an aqueous solvent and their Ni²⁺ uptake characteristics, *Appl. Clay Sci.*, 200, 105911, **(2020)**.
119. S. Chen, Y. Huang, X. Han, Z. Wu, C. Lai, J. Wang, Q. Deng, Z. Zeng, S. Deng, Simultaneous and efficient removal of Cr(VI) and methyl orange on LDHs decorated porous carbons, *J. Chem. Eng.*, 352, 306–315, **(2018)**.
120. A.-L. Johnston, E. Lester, O. Williams, R.L. Gomes, Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9(4), 105197, **(2021)**.

121. A.M. Bashi, M.Z. Hussein, Z. Zainal, M. Rahmani, D. Tichit, Simultaneous intercalation and release of 2,4-dichloro and 4-chloro-phenoxy acetates into Zn/Al layered double hydroxide. *Arab. J. Chem.*, 9(2), S1457–S1463, **(2016)**.
122. N. Hashim, S.N.M. Sharif, M.Z. Hussein, I.M. Isa, A. Kamari, A. Mohamed, N.M. Ali, S.A. Bakar, M. Mamat, Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: a brief review, *Mater. Res. Innov.*, 21(3), 1–17, **(2016)**.
123. M. Rosset, L.W. Sfreddo, G.E.N. Hidalgo, O.W. Perez-Lopez, L.A. Féris, Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater, *Appl. Clay Sci.*, 175, 150–158, **(2019)**.
124. F.P. de Sa, B.N. Cunha, L.M. Nunes, Effect of pH on the adsorption of sunset yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO₃), *Chem. Eng. J.* 215/216, 122–127, **(2013)**.
125. H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, Removal of Methyl Orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs), *Chem. Eng. J.*, 187, 142–149, **(2012)**.
126. J.O. Eniola, R. Kumar, A.A. Al-Rashdi, M.A. Barakat, Hydrothermal synthesis of structurally variable binary CuAl, MnAl and ternary CuMnAl hydroxides for oxytetracycline antibiotic adsorption, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8(2), 103535, **(2020)**.
127. S.R. Hughes, P. Kay, L.E. Brown, Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems, *Environ. Sci. Technol.*, 47(2), 661–677, **(2013)**.
128. A. Legrouri, M. Lakraimi, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides, *Water Res.*, 39(15), 3441–3448, **(2005)**.
129. H. Tran, S. You, A. Hosseini-Bandegharai, H. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res.*, 120, 88–116, **(2017)**.
130. F.Z. Janani, N. Taoufik, H. Khair, W. Boumya, A. Elhalil, M. Sadiq, A.V. Puga, N. Barka, Nanostructured layered double hydroxides based photocatalysts: Insight on synthesis methods, application in water decontamination/splitting and antibacterial activity, *Surf. Interfaces.*, 25, 101263, **(2021)**.
131. G. Carja, L. Dartu, K. Okada, and E. Fortunato, Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active nano-photocatalysts, *Chem. Eng. J.*, 222, 60–66, **(2013)**.
132. X. Lei, M. Jin, G. R. Williams, Layered Double Hydroxides in the Remediation and Prevention of Water Pollution, *Energy Environ. Focus*, 3(1), 4–22, **(2014)**.
133. B.V. Ayodelea, M.A. Alsaffar, S.I. Mustapaa, C.K. Chengc, T. Witoon, Modeling the effect of process parameters on the photocatalytic degradation of organic pollutants using artificial neural networks, *Proc. Saf. Environ. Prot.*, 145 120–132, **(2020)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

134. M.H. Abdurahman, A.Z. Abdullah, N.F. Shoparwe, A comprehensive review on sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic processes for the degradation of antibiotics in water: synergistic mechanism and degradation pathway, *Chem. Eng. J.*, 413, 127412, **(2021)**.
135. S. Anandan, V.K. Ponnusamy, M. Ashokkumar, A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment, *Ultrason. Sonochem.*, 67, 105130, **(2020)**.
136. A. Tripathi, C.M. Hussain, ZnAl-LDH and B-impregnated polymeric semiconductor (g-C₃N₄) for solar light-driven photocatalysis to treat phenolic effluent, *Sustain. Mater. Technol.*, 28, e00266, **(2021)**.
137. G. Zhao, L. Liu, C. Li, T. Zhang, T. Yan, J. Yu, X. Jiang, F. Jiao, Construction of diatomite/ZnFe layered double hydroxides hybrid composites for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 367, 302–311, **(2018)**.
138. Y. Wu, Y. Gong, J. Liu, T. Chen, Q. Liu, Y. Zhu, L. Niu, C. Li, X. Liu, C.Q. Sun, S. Xu, Constructing NiFe-LDH wrapped Cu₂O nanocube heterostructure for enhanced photocatalytic dye degradation and CO₂ reduction via Z-scheme mechanism, *J. Alloys Compd.*, 831, 154723, **(2020)**.
139. Y. Zong, S. Ma, J. Xue, J. Gu, M. Wang, Bifunctional NiAlFe LDH-coated membrane for oil-in-water emulsion separation and photocatalytic degradation of antibiotic, *Sci. Total Environ.*, 751, 141660, **(2021)**.
140. L. Wang, X. Ga, J. Su, Q. Zhang, K. Zheng, Z. Zhang, Synthesis of Ag/AgCl-modified TiO₂/MgAl-layered double hydroxide nanocomposite with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 383, 111973, **(2019)**.
141. S. Gabriel, J. Weiner, "Ueber Einige Abkommlinge des Propylamins," *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 21(2), 2669-2679, **(1888)**.
142. P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bull. Russ. Acad. Sci.*, 8, 405–422, **(1914)**.
143. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (13), 965-967, **(1992)**.
144. K. R. Seddon, "Room-Temperature Ionic Liquids: Neoteric Solvents for Clean Catalysis," *Kinet. Catal.*, 37(5), 693-697, **(1996)**.
145. K.R. Seddon, Molten Salt Forum, In Proceedings of the 5th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, Dresden, Germany, H. Wendt, Ed., Trans. Tech. Publications: Zürich, Switzerland, 5(53), **(1998)**.
146. M. Freemantle, Designer solvents—Ionic liquids may boost clean technology development, *Chem. Eng. News*, 76(13), 32–37, **(1998)**.
147. T. Welton, Ionic liquids: a brief history, *Biophys. Rev.*, 10(3), 691-706, **(2018)**.
148. R. L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *J. Mol. Liq.*, 227, 44–60, **(2017)**.

149. R.D. Rogers, K.R. Seddon, Ionic liquids—solvents of the future?, *Science*, 302(5646), 792–793, **(2003)**.
150. Md. Javvad Ali, M. Praveen, A. Ghouse F. Fatima, A brief review of ionic liquids: synthesis and applications. *International J. of Biomed. Research.*, 1(2), **(2021)**.
151. E. Kianfar, S. Mafi, Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis, *Fine Chem. Eng.*, 2, 22-31, **(2020)**.
152. K. Dong, X. Liu, H. Dong, X. Zhang, S. Zhang, Multiscale studies on ionic liquids, *Chem. Rev.*, 117(10), 6636–6695, **(2017)**.
153. C. Ye, J.M. Shreeve, Rapid and accurate estimation of densities of room-temperature ionic liquids and salts, *J. Phys. Chem. A*, 111(8), 1456–1461, **(2007)**.
154. D. Santos, M. Santos, E. Franceschi, C. Dariva, A. Barison, S. Mattedi, Experimental density of ionic liquids and thermodynamic modeling with group contribution equation of state based on the lattice fluid theory, *J. Chem. Eng. Data*, 61(1), 348–353, **(2016)**.
155. R.J. Rees, G.H. Lane, A.F. Hollenkamp, A.S. Best, Predicting properties of new ionic liquids: density functional theory and experimental studies of tetra-alkylammonium salts of (thio) carboxylate anions, RCO_2^- , RCOS^- and RCS_2^- , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(22), 10729–10740, **(2011)**.
156. C. Kolbeck, J. Lehmann, K.R.J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A.P. Fröba, F. Maier, H.-P. Steinrück, Density and surface tension of ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 114(51), 17025–17036, **(2010)**.
157. L.N. Rebelo, J.N. Canongia, J.M.S.S. Esperança, E. Filipe, On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 109(13), 6040–6043, **(2005)**.
158. C. Chiappe, D. Pieraccini, Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity, *J. Phys. Org. Chem.*, 18(4), 275–297, **(2005)**.
159. M.A.R. Martins, C.M.S.S. Neves, K.A. Kurnia, P.J. Carvalho, M.A.A. Rocha, L.M.N. B.F. Santos, S.P. Pinho, M.G. Freire, Densities, viscosities and derived thermophysical properties of water-saturated imidazolium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.*, 407, 188–196, **(2016)**.
160. O.O. Okoturo, T.J. VanderNoot, Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.*, 568, 167–181, **(2004)**.
161. J.S. Wilkes, Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 214(1), 11–17, **(2004)**.
162. Q. Liu, J. Chu, K. Li, L. Ma, J. Wang, Y. Zang, Viscosity and relative viscosity of hydrophobic imidazolium type ionic liquids with dimethyl carbonate, *J. Chem. Thermodyn.*, 149, 106169, **(2020)**.
163. R. Seddon, Ionic Liquids for Clean Technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 68(4), 351–356, **(1997)**.
164. M.J. Earle, K.R. Seddon, Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.*, 72(7), 1391–1398, **(2000)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

165. K.R. Seddon, A.S. Stark, M.-J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.*, 72(12), 2275–2287, **(2000)**.
166. P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg. Chem.*, 35(5), 1168–1178, **(1996)**.
167. P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39(21), 3772–3789, **(2000)**.
168. A.S. Larsen, J.D. Holbrey, F.S. Tham, C.A. Reed, Designing Ionic Liquids: Imidazolium Melts with Inert Carborane Anions, *J. Am. Chem. Soc.*, 122(30), 7264–7272, **(2000)**.
169. H. Stegemann, A. Rhode, A. Reiche, A. Schnittke, H. Fullbier, Room temperature molten polyiodides, *Electrochim. Acta*, 37(3), 379–383, **(1992)**.
170. G. Mamantov, R. Marassi, Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications, *NATO Sci. Ser. C: Math. and Phys. Sci.*, 202, **(1987)**.
171. M.L. Mutch, J.S. Wilkes, Thermal Analysis of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Molten Salt, *Proc. Electrochem. Soc.*, 1998–11, 254–260, **(1998)**.
172. R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, A group contribution method for heat capacity estimation of ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(15), 5751–5757, **(2008)**.
173. M.E.V. Valkenburg, R.L. Vaughn, M. Williams, J.S. Wilkes, Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids, *Thermochim. Acta*, 425(1-2), 181–188, **(2005)**.
174. M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions, *Chem. Soc. Rev.*, 41(2), 829–868, **(2012)**.
175. U. Domańska, A. Pobudkowska, M. Rogalski, Surface tension of binary mixtures of imidazolium and ammonium based ionic liquids with alcohols, or water: Cation, anion effect, *J. Colloid Interface Sci.*, 322(1), 342–350, **(2008)**.
176. S.K. Singh, A.W. Savoy, Ionic liquids synthesis and applications: An overview, *J. Mol. Liq.*, 297, 112038, **(2020)**.
177. F. H. Hurley, T. P. Wier, Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts, *J. Electrochem. Soc.*, 98(5), 203, **(1951)**.
178. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, *Inorg. Chem.*, 21(3), 1263–1264, **(1982)**.
179. R. Ferraz, C. Prudêncio, M. Vieira, R. Fernandes, J.P. Noronha, Z. Petrovski, Ionic Liquids Synthesis – Methodologies, *Org. Chem. Curr. Res.*, 4(1), **(2015)**.

180. C. Gordon, M.J. Muldoon, M. Wagner, C. Hilgers, J.H. Davis, P. Wasserscheid, Synthesis and Purification. Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition, 7–55, **(2008)**.
181. D.F. Evans, A. Yamauchi, G.J. Wei, V.A. Bloomfield, "Micelle Size in Ethylammonium Nitrate as Determined by Classical and Quasi-Elastic Light Scattering," *J. Phys. Chem.*, 87(18), 3537-3541, **(1983)**.
182. C.K. Lee, H.W. Huang, I.J.B. Lin, Simple amphiphilic liquid crystalline N-alkylimidazolium salts. A new solvent system providing a partially ordered environment, *Chem. Commun.*, (19), 1911–1912, **(2000)**.
183. R.S. Varma, V.V. Namboodiri, Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven, *Pure Appl. Chem.*, 73(8), 1309–1313, **(2001)**.
184. B.M. Khadilkar, G.L. Rebeiro, Microwave-assisted synthesis of room-temperature ionic liquid precursor in closed vessel, *Org. Process. Res. Dev.*, 6(6), 826–828, **(2002)**.
185. V. Vasudevan, V.V. Namboodiri, R.S. Varma, An improved preparation of 1,3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves, *Tetrahedron Lett.*, 43(31), 5381–5383, **(2002)**.
186. V. Vasudevan, V.V. Namboodiri, R.S. Varma, Microwave assisted preparation of dialkylimidazolium tetrachloroaluminates and their use as catalysts in the solvent-free tetrahydropyranlation of alcohols and phenols, *Chem. Commun.*, (4), 342–343, **(2002)**.
187. G. Chatel, D.R. MacFarlane, Ionic liquids and ultrasound in combination: synergies and challenges, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 8132–8149, **(2014)**.
188. R. S. Varma, Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation, *Green Chem.*, 1(1), 43–55, **(1999)**.
189. V.V. Namboodiri, R.S. Varma, E. Sahle-Demessie, U.R. Pillai, Selective oxidation of styrene to acetophenone in the presence of ionic liquids, *Green Chem.*, 4(2), 170-173, **(2002)**.
190. V.V. Namboodiri, R.S. Varma, Solvent-Free Sonochemical Preparation of Ionic Liquids, *Org. Lett.*, 4(18), 3161–3163, **(2002)**.
191. J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Ionic Liquids, *Clean Prod. Proc.*, 1, 223–236, **(1999)**.
192. T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, 99(8), 2071–2084, **(1999)**.
193. K. N. Ruckart, R.A. O'Brien, S.M. Woodard, K.N. West, T.G. Glover, Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents, *J. Phys. Chem. C*, 119(35), 20681–20697, **(2015)**.
194. W. Qian, J. Texter, F. Yan, *Frontiers in Poly(ionic liquid)s: Syntheses and Applications*, *Chem. Soc. Rev.*, 46(4), 1124–1159, **(2017)**.
195. S. Wickramanayake, D. Hopkinson, C. Myers, L. Hong, J. Feng, Y. Seol, D. Plasynski, M. Zeh, D. Luebke, Mechanically Robust Hollow Fiber Supported Ionic Liquid Membranes for CO₂ Separation Application, *J. Membr. Sci.*, 470, 52–59, **(2014)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

196. N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung, Ionic Liquids Supported on Metal-Organic Frameworks: Remarkable Adsorbents for Adsorptive Desulfurization, *Chem. Eur. J.*, 20(2), 376–380, **(2014)**.
197. T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes, *Science*, 300(5628), 2072-2074, **(2003)**.
198. U. Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, Enzyme catalysis in ionic liquids, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 13(6), 565-571, **(2002)**.
199. C.A. Summers, R.A. Flowers, Protein renaturation by the liquid organic salt ethylammonium nitrate, *Protein Sci.*, 9(10), 2001-2008, **(2000)**.
200. C. Yue, D. Fang, L. Liu, T.-F. Yi, Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions, *J. Mol. Liq.*, 163(3), 99–121, **(2011)**.
201. E. Quijada-Maldonado, F. Sánchez, B. Pérez, R. Tapia, J. Romero, Task-specific ionic liquids as extractants for the solvent extraction of molybdenum (VI) from aqueous solution using different commercial ionic liquids as diluents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(5), 1621–1629, **(2018)**.
202. J.H. Davis Jr., Task specific ionic liquids, *Chem. Lett.*, 33(9), 1072-1077, **(2004)**.
203. S.-G. Lee, Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications, *Chem. Commun.*, (10), 1049-1063, **(2006)**.
204. A. Winkel, P.V.G. Reddy, R. Wilhelm, Recent advances in the synthesis and application of chiral ionic liquids, *Synthesis*, 2008(7), 999–1016, **(2008)**.
205. D. Chaturvedi, Recent Developments on Task Specific Ionic Liquids, *Curr. Org. Chem.*, 15(8), 1236-1248, **(2011)**.
206. S. Avtar, C. Harish Kumar, Chiral ionic liquids: design, synthesis and applications in asymmetric organo-catalysis, *Curr. Org. Synth.*, 14(4), 488–510, **(2017)**.
207. A. Singh, H.K. Chopra, Synthesis, characterization and applications of some novel DMAP-based chiral ionic liquids, *J. Mol. Liq.*, 266, 106–111, **(2018)**.
208. D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, M. Kar, S. Passerini, J. M. Pringle, H. Ohno, M. Watanabe, F. Yan, W. Zheng, S. Zhang, J. Zhang, Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage, *Nat. Rev. Mater.*, 1(2), 15005, **(2016)**.
209. J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, Poly(ionic liquid)s: An update, *Prog. Polym. Sci.*, 38(7), 1009–1036, **(2013)**.
210. D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes, *Prog. Polym. Sci.*, 36(12), 1629–1648, **(2011)**.
211. W. Qian, J. Texter, F. Yan, *Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications*, *Chem. Soc. Rev.*, 46(4), 1124–1159, **(2017)**.
212. A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, C. Godínez, Supported Ionic Liquid Membranes: Preparation, Stability and Applications, *Green Solvents II*, 275-288, **(2012)**.

213. H. Takeuchi, K. Takahashi, G. Goto, Some observations on the stability of supported liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 34, 19–31, **(1987)**.
214. A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, G. Vllora, A SEM-EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids, *J. Membr. Sci.*, 300(1-2), 88–94, **(2007)**.
215. L.C. Branco, J.G. Grespo, C.A.M. Afonso, Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as a novel supported liquid membranes, *Chem. Eur. J.*, 8(17), 3865–3871, **(2002)**.
216. F.J. Hernández-Fernández, A.P. de Los Ríos, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Vllora, A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction, 293(1-2), 73–80, **(2007)**.
217. G.M. Merone, A. Tartaglia, E. Rosato, C. D'Ovidio, A. Kabir, H.I. Ulusoy, F. Savini, M. Locatelli, Ionic liquids in analytical chemistry: applications and recent trends, *Curr. Anal. Chem.*, 17, 1340–1355, **(2021)**.
218. S.P.M. Ventura, E.S. FA, M.V. Quental, D. Mondal, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Ionic-liquid-mediated extraction and separation processes for bioactive compounds: past, present, and future trends, *Chem. Rev.*, 117(10), 6984–7052, **(2017)**.
219. A.J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre, Industrial applications of ionic liquids, *Molecules*, 25(21), 5207, **(2020)**.
220. E.K. Ardakani, E. Kowsari, A. Ehsani, S. Ramakrishna, Performance of all ionic liquids as the eco-friendly and sustainable compounds in inhibiting corrosion in various media: a comprehensive review, *Microchem. J.*, 165, 106049, **(2021)**.
221. N. Sánchez-Ramírez, B.D. Assresahegn, D. Bélanger, R.M. Torresi, A comparison among viscosity, density, conductivity, and electrochemical windows of N-n-butyl-N-methylpyrrolidinium and triethyl-n-pentylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl imide) ionic liquids and their analogues containing bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anion, *J. Chem. Eng. Data*, 62(10), 3437–3444, **(2017)**.
222. H.F.D. Almeida, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, I.M. Marrucho, Densities and Viscosities of Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Cation, *J. Chem. Eng. Data*, 61(8), 2828–2843, **(2016)**.
223. V.M. Hultgren, A.W.A. Mariotti, A.M. Bond, A.G. Wedd, Reference Potential Calibration and Voltammetry at Macrodisk Electrodes of Metallocene Derivatives in the Ionic Liquid [bmim][PF₆], *Anal. Chem.*, 74(13), 3151–3156, **(2002)**.
224. S. Mallakpour, M. Dinari, Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects, *Green Solvents II*, 1–32, **(2012)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

225. M.G. Del Pópolo, J. Kohanoff, R.M. Lynden-Bell, Solvation Structure and Transport of Acidic Protons in Ionic Liquids: A First-principles Simulation Study, *J. Phys. Chem. B*, 110(17), 8798–8803, **(2006)**.
226. S. K. Singh, A.W. Savoy, Ionic liquids synthesis and applications: An overview, *Journal of Molecular Liquids*, 297, 112038, **(2019)**.
227. J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser, R.D. Rogers, Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction, *Chem. comm.*, (16), 1765–1766, **(1998)**.
228. J.-f. Liu, G.-b. Jiang, Y.-g. Chi, Y.-q. Cai, Q.-x. Zhou, J.-t. Hu, Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Anal. Chem.*, 75(21), 5870–5876, **(2003)**.
229. K. E. Gutowski, G. A. Broker, H. D. Willauer, J.G. Huddleston, R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Controlling the Aqueous Miscibility of Ionic Liquids: Aqueous Biphasic Systems of Water-Miscible Ionic Liquids and Water-Structuring Salts for Recycle, Metathesis and Separations, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(22), 6632–6633, **(2003)**.
230. M.H. Abraham, A.M. Zissimos, J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.D. Rogers, W.E. Acree, Some novel liquid partitioning systems: Water-ionic liquids and aqueous biphasic systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(3), 413–418, **(2003)**.
231. N.J. Bridges, K.E. Gutowski, R.D. Rogers, Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt–salt ABS). *Green Chem.*, 9(2), 177–183, **(2007)**.
232. J. Flieger, E.B. Grushka, A. Czajkowska-Zelazko, Ionic Liquids as Solvents in Separation Processes, *Austin J. Anal. Pharm. Chem.*, 1(2), 1009, **(2014)**.
233. Y. Pei, J. Wang, K. Wu, X. Xuan, X. Lu, Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins, *Sep. Purif. Technol.*, 64(3), 288–295, **(2009)**.
234. J. Flieger, A. Czajkowska-Zelazko, Aqueous two phase system based on ionic liquid for isolation of quinine from human plasma sample, *Food Chem.*, 166, 150–157, **(2015)**.
235. J. Han, Y. Wang, W.B. Kang, C.X. Li, X.S. Yan, J.M. Pan, Phase equilibrium and macrolide antibiotics partitioning in real water samples using a two-phase system composed of the ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate and an aqueous solution of an inorganic salt, *Microchim. Acta*, 169(1-2), 15–22, **(2010)**.
236. D.C. Stepinski, M.P. Jensen, J.A. Dzielawa, M.L. Dietz, Synergistic effects in the facilitated transfer of metal ions into room temperature ionic liquids, *Green Chem.*, 7(3), 151–158, **(2005)**.
237. H. Zhao, S. Xia, P. Ma, Use of ionic liquids as green solvents for extractions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80(10), 1089–1096, **(2005)**.
238. S. Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes, Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (8), 1201–1202, **(1999)**.
239. S. Dadfarnia, A.M. Shabani, M.S. Bidabadi, A.A. Jfari, A novel ionic liquid/micro-volume back extraction procedure combined with flame atomic

- absorption spectrometry for determination of trace nickel in sample of nutritional interest. *J. Hazard. Mater.*, 173(1-3), 534–538, **(2010)**.
240. A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : synthesis, characterization, and extraction studies, *Environ. Sci. Technol.*, 36(11), 2523–2529, **(2002)**.
 241. M. Opallo, A. Lesniewski, A review on electrodes modified with ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.*, 656(1), 2–16, **(2011)**.
 242. M.J.A. Shiddiky, A.A.J. Torriero, Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems, *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 1775–1787, **(2011)**.
 243. M.A. Jeannot, F.F. Cantwell, Solvent Microextraction into a Single Drop, *Anal. Chem.*, 68(13), 2236–2240, **(1996)**.
 244. P. Twu, Q. Zhao, W.R. Pitner, W.E. Acree, G.A. Baker, J.L. Anderson, Evaluating the solvation properties of functionalized ionic liquids with varied cation/anion composition using the solvation parameter model, *J. Chromatogr. A*, 1218(31), 5311–5318, **(2011)**.
 245. H. Qiu, A.K. Mallik, M. Takafuji, S. Jiang, H. Ihara, New poly(ionic liquid)-grafted silica multi-mode stationary phase for anion-exchange/reversed-phase/hydrophilic interaction liquid chromatography, *Analyst*, 137(11), 2553–2555, **(2012)**.
 246. Y. Xu, E. Wang, Ionic liquids used in and analyzed by capillary and microchip electrophoresis, *J. Chromatogr. A*, 1216(24), 4817–4823, **(2009)**.
 247. T.D. Ho, C. Zhang, L.W. Hantao, J.L. Anderson, Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives, *Anal. Chem.*, 86(1), 262–285, **(2014)**.
 248. K.S. Egorova, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov, Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine, *Chem. Rev.*, 117(10), 7132–7189, **(2017)**.
 249. Y. Zhang, X. Chen, J. Lan, J. You, L. Chen, Synthesis and biological applications of imidazolium-based polymerized ionic liquid as a gene delivery vector, *Chem. Biol. Drug. Des.*, 74(3), 282–288, **(2009)**.
 250. *** Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy. OJ L327, 22.12.2000.
 251. M.S. Oncel, A. Muhcu, E. Demirbas, M. Kobya, A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1(4), 989–995, **(2013)**.
 252. N.D. Tzoupanos, A.I. Zouboulis, Novel inorganic–organic composite coagulants based on aluminium, *Desalination Water Treat.*, 1(1-3), 340–347, **(2010)**.
 253. R. Dybczyński, H. Maleszewska, Separation of four platinum metals by anion-exchange in hydrobromic acid medium, *J. Radio Anal. Nucl. Chem.*, 21(1), 229–245, **(1974)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

254. J.P. Silva, S. Sousa, I. Goncalves, J. Porter, S. Ferreira Dias, Modelling adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions to spent brewery grains, *Sep. Purif. Technol.*, 40(3), 163–170, **(2004)**.
255. M.A. Lira, R. Navarro, I. Saucedo, M. Martinez, E. Guibal, Influence of the textural characteristics of the support on Au (III) sorption from HCl solutions using Cyphos IL101-impregnated Amberlite resins, *Chemical Engineering Journal*, 302, 426–43, **(2016)**.
256. E. Butenko, A. Malyshev, A. Kapustin. LDHs as Adsorbents of Phenol and Their Environmental Applications. *American Journal of Environmental Protection*, 2(1), 11–15, **(2014)**.
257. Z. Tang, Z. Qiu, S. Lu, X. Shi, Functionalized layered double hydroxide applied to heavy metal ions absorption: A review, *Nanotechnol. Rev.*, 9(1), 800–819, **(2020)**.
258. SN. Ishak, N.A. Nizam Nik Malek, Functionalized layered double hydroxide with compound to remove cationic and anionic pollutants: A review, *Environ. Toxicol. Managem.*, 1(1), 26–9, **(2021)**.
259. A. Cieszyńska, M. Wiśniewski, Extractive recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos® IL 104, *Hydrometallurgy*, 113-114, 79–85, **(2012)**.
260. F. Walkiewicz, K. Materna, A. Kropacz, A. Michalczyk, R. Gwiazdowski, T. Praczyk, J. Pernak, Multifunctional long-alkyl-chain quaternary ammonium azolate based ionic liquids, *New J. Chem.* 34, 2281-2289, **(2010)**.
261. A. Erto, A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, M. Balsamo, A. Lancia, F. Montagnaro, Carbon-supported ionic liquids as innovative adsorbents for CO₂ separation from synthetic flue-gas, *J. Colloid Interface Sci.*, 448, 41–50, **(2015)**.
262. R.S. Zambare, X. Song, S. Bhuvana, A. Prince, P. Nemade, Ultrafast Dye Removal Using Ionic Liquid–Graphene Oxide Sponge, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5(7), 6026–6035, **(2017)**.
263. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, I. Wojciechowska, P. Aksamitowski, Novel ionic liquid-modified polymers for highly effective adsorption of heavy metals ions, *Sep. Purif. Technol.*, 236, 116313, **(2020)**.
264. S. Bujok, M. Konefał, S. Abbrent, E. Pavlova, J. Svoboda, O. Trhlikova, H. Beneš, Ionic liquid-functionalized LDH as catalytic-initiating nanoparticles for microwave-activated ring opening polymerization of ϵ -caprolactone, *React. Chem. Eng.*, 5, 506–518, **(2020)**.
265. R. Pizzoferrato, E. Ciotta, I.V. Ferrari, R. Narducci, L. Pasquini, A. Varone, M. Richetta, S. Antonaroli, M. Braglia, P. Knauth, M.L. Di Vona, Layered Double Hydroxides Containing an Ionic Liquid: Ionic Conductivity and Use in Composite Anion Exchange Membranes, *Chem. Electro. Chem.*, 5(19), 2781–2788, **(2018)**.
266. S. Ranjbari, B. Tanhaei, A. Ayati, M. Sillanpää, Novel Aliquat-336 impregnated chitosan beads for the adsorptive removal of anionic azo dyes, *Int. J. Biol. Macromol.*, 125, 989–998, **(2018)**.

267. L. Cocheci, L. Lupa, **N.S. Țolea**, C. Muntean, P. Negrea, Sequential use of ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide as adsorbent and photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.*, 250, 117104, **(2020)**.
268. M.G. Cantwell, D.R. Katz, J.C. Sullivan, D. Shapley, J. Lipscomb, J. Epstein, A.R. Juhl, C. Knudson, G.D. O'Mullan, Spatial patterns of pharmaceuticals and wastewater tracers in the Hudson River Estuary, *Water Res.*, 137, 335–343, **(2018)**.
269. C. Yu, E. Bi, Adsorption site-dependent transport of diclofenac in water saturated minerals and reference soils. *Chemosphere*, 236, 124256, **(2019)**.
270. B.N. Bhadra, P.W. Seo, S.H. Jhung, Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 301, 27–34, **(2016)**.
271. H. Yu, E. Nie, J. Xu, S.W. Yan, W.J. Cooper, W.H. Song, Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments, *Water Res.*, 47(5), 1908–1918, **(2013)**.
272. European Commission, Report on Critical Raw Materials in the Circular Economy, **(2018)**.
273. H. Hasegawa, S. Barua, T. Wakabayashi, A. Mashio, T. Maki, Y. Furusho, I.M.M. Rahman, Selective recovery of gold, palladium, or platinum from acidic waste solution, *Microchem. J.*, 139, 174–180, **(2018)**.
274. T. Gebel, H. Lantzsich, K. Pleßow, H. Dunkelberg, Genotoxicity of platinum and palladium compounds in human and bacterial cells, *Mutat. Res.-Gen. Tox. En.*, 389(2-3), 183–190, **(1997)**.
275. H.T. Truong, M.S. Lee, Separation of Pd(II) and Pt(IV) from hydrochloric acid solutions by solvent extraction with Cyanex 301 and LIX 63, *Miner. Eng.*, 115, 13–20, **(2018)**.
276. J.M. Danlami, A. Arsad, M.A.A. Zaini, H. Sulaiman, A comparative study of various oil extraction techniques from plants, *Rev. Chem. Eng.*, 30(6), 605–626, **(2014)**.
277. J.E. Hoffman, Recovering platinum-group metals from autocatalysts, *J. Met.*, 40, 40–44, **(1988)**.
278. C.S. Brooks, *Metal Recovery from Industrial Waste*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 267, **(1991)**.
279. Z. Hubicki, A. Wołowicz, M. Leszczyńska, Studies of removal of palladium(II) ions from chloride solutions on weakly and strongly basic anion exchangers, *J. Hazard. Mater.*, 159(2-3), 280–286, **(2008)**.
280. N. Ozturk, V.N. Bulut, C. Duran, M. Soylak, Coprecipitation of palladium(II) with 1,5-diphenylcarbazite–copper(II) and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Desalination*, 270(1), 130–134, **(2011)**.
281. P. Ramakul, Y. Yanachawakul, N. Leepipatpiboon, N. Sunsandee, Biosorption of palladium (II) and platinum (IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa* L.) leaf biomass: kinetic and equilibrium studies, *Chem.Eng. J.*, (193-194), 102–111, **(2012)**.

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

282. Z. Huang, C. Wang, J. Zhao, S. Wang, Y. Zhou, L. Zhang, Adsorption behavior of Pd(II) ions from aqueous solution onto pyromellitic acid modified-UiO-66-NH₂, *Arab. J. Chem.*, 13(9), 7007–7019, **(2020)**.
283. B. Zhang, L. Fu, S. Wang, L. Zhang, Adsorption of palladium(II) from aqueous solution using nanosilica modified with imidazoline groups, *Mater. Chem. Phys.*, 214, 533–539, **(2018)**.
284. P. Trucillo, E. Di Maio, A. Lancia, F. Di Natale, Selective Gold and Palladium Adsorption from Standard Aqueous Solutions, *Processes*, 9(8), 1282, **(2021)**.
285. M. Wojnicki, R.P. Socha, Z. Pędzich, K. Mech, T. Tokarski, K. Fitzner, Palladium(II) Chloride Complex Ion Recovery from Aqueous Solutions Using Adsorption on Activated Carbon, *J. Chem. Eng. Data*, 63(3), 702–711, **(2018)**.
286. H. Shariffard, F. Zokaee Ashtiani, M. Soleimani, Adsorption of palladium and platinum from aqueous solutions by chitosan and activated carbon coated with chitosan, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 8(3), 384–395, **(2012)**.
287. Decision No 1386/2013/EU of the European Parliament and of the Council of 20 November 2013 - on a General Union Environment Action Programme to 2020 'Living well, within the limits of our planet', OJL 354, **(2013)**.
288. M. Qamar, M. Muneer, D. Bahnemann, Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Environ. Manage.*, 80(2), 99–106, **(2006)**.
289. G. Morales-Mendoza, M. Alvarez-Lemus, R. López, F. Tzompantzi, R. Adhikari, S.W. Lee, L. M. Torres-Martínez, R. Gómez, Combination of Mn oxidation states improves the photocatalytic degradation of phenol with ZnAl LDH materials without a source of O₂ in the reaction system, *Catal. Today*, 266, 62–71, **(2016)**.
290. R.S. Sthuizen, V.N. Nyamori, Carbon Nanotubes as Supports for Palladium and Bimetallic Catalysts for Use in Hydrogenation Reactions, *Platin. Met. Rev.*, 55(3), 154–169, **(2011)**.
291. C. Jouannin, C. Vincent, I. Dez, A.-C. Gaumont, T. Vincent, E. Guibal, Study of Alginate-Supported Ionic Liquid and Pd Catalysts, *Nanomater.*, 2(1), 31–53, **(2012)**.
292. Y. Zhao, F. Li, Zhang., D.G. Evans, X. Duan, Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps, *Chem. Mater.*, 14(10), 4286–4291, **(2002)**.
293. K. M. Dietmann, T. Linke, M. del Nogal Sánchez, J. L. Pérez Pavón, V. Rives, Layered Double Hydroxides with Intercalated Permanganate and Peroxydisulphate Anions for Oxidative Removal of Chlorinated Organic Solvents Contaminated Water, *Minerals*, 10(5), 462, **(2020)**.
294. **S. N. Tolea** , L. Cocheci, L. Lupa, R. Vodă, R. Pode, Development of New Efficient Adsorbent by Functionalization of Mg₃Al-LDH with Methyl Trialkyl Ammonium Chloride Ionic Liquid, *Molecules*, 26, 7384, **(2021)**.

295. K.M. Dietmann, T. Linke, R. Trujillano, V. Rives, Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl - Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents, *Chem.Eng.*, 3, 89, **(2019)**.
296. J.C. Villegas, O.H. Giraldo, K. Laubernds, S.L. Suib, New Layered Double Hydroxides Containing Intercalated Manganese Oxide Species: Synthesis and Characterization, *Inorg. Chem.*, 42(18), 5621–5631, **(2003)**.
297. J.P. Mikkola, P. Virtanen, R. Sjöholm, Aliquat 336 – a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids, *Green. Chem.*, 8, 250–255, **(2006)**.
298. J.T. Klopogge, R.L. Frost, Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites, *J. Solid State Chem.*, 146(2), 506–515, **(1999)**.
299. F.M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri, Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials, *J. Mat. Sci.*, 27, 1546–1552, **(1992)**.
300. R.V. Prikhod'ko, M.V. Sychev, I.M. Astrelin, K. Erdmann, A. Mangel, R.A. Van Santen, Synthesis and structural transformations of hydrotalcite-like materials Mg-Al and Zn-Al, *Russ. J. Appl. Chem.*, 74(10), 1621–1626, **(2001)**.
301. T. Stanimirova, I. Vergilov, G. Kirov, N. Petrova, Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases, *J. Mater. Sci.*, 34, 4153–4161, **(1999)**.
302. N.K. Haro, P. Del Vecchio, N.R. Marcilio, L.A. Feris, Removal of atenolol by adsorption - Study of kinetics and equilibrium, *J. Clean. Prod.*, 154, 214–219, **(2017)**.
303. L. Cong, C. Jianping, Potential role of intraparticle diffusion in dynamic partitioning of secondary organic aerosols, *Atmos. Pollut. Res.*, 9(6), 1131–1136, **(2018)**.
304. N. Genç, E. Durna, E. Erkişi, Optimization of the adsorption of diclofenac by activated carbon and the acidic regeneration of spent activated carbon, *Water Sci. Technol.*, 83(2), 396–408, **(2021)**.
305. L. Xiaoliang, W. Gaoling, X. Juan, T. Fuding, H. Hongping, Q. Chenchen, Y. Hui, Z. Jianxi, Z. Runliang, Q. Zonghua, Z. Jing, Adsorption isotherm, mechanism, and geometry of Pb(II) on magnetites substituted with transition metals, *Chem. Geol.*, 470, 132–140, **(2017)**.
306. K.V. Kumar, S. Sivanesan, Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method, *J. Hazard. Mater.*, 126(1-3), 198–201, **(2005)**.
307. J. Wang, J. Xu, J. Xia, F. Wu, Y. Zhang, A kinetic study of concurrent arsenic adsorption and phosphorus release during sediment resuspension, *Chem. Geol.*, 495, 67–75, **(2018)**.
308. G. Viscusi, G. Gorassi, Facile preparation of layered double hydroxide (LDH)-alginate beads as sustainable system for the triggered release of diclofenac:

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

- Effect of pH and temperature on release rate, *Int. J. Biol. Macromol.*, 184, 271–281, **(2021)**.
309. G.E. Souza dos Santos, A. Ide, J.L. da Silva Duarte, G. McKay, A.O.S. Silva, L. Meili, Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on *Syagrus coronata* biochar, *Powder Technol.*, 364, 229–240, **(2020)**.
310. J.I. Martinez-Costa, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac, *Clays Clay Miner.*, 66(6), 515–528, **(2018)**.
311. M.S. Shamsudin, S.F. Azha, L. Sellaoui, M. Badawi, A. Bonilla-Petriciolet, S. Ismail, Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate/Carbon-based Films: Experimental investigation and statistical physics modelling, *Chem. Eng. J.*, 428, 131929, **(2022)**.
312. N. Boukhalifa, M. Boutahala, N. Djebri, Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution, *Ads. Sci. Technol.*, 35(1-2), 20–36, **(2017)**.
313. B. Godlewska-Żyłkiewicz, S. Sawicka, J. Karpińska, Removal of Platinum and Palladium from Wastewater by Means of Biosorption on Fungi *Aspergillus sp.* and Yeast *Saccharomyces sp.*, *Water*, 11(7), 1522, **(2019)**.
314. A.T. Singh, P.S. Kumar, K.S. Kumar, K. Sriram, J.F. Ahmed, Biosorption of lead(II) ions onto nano-sized chitosan particle blended polyvinyl alcohol (PVA): Adsorption isotherms, kinetics and equilibrium studies, *Desalin. Water Treat.*, 57(29), 1–11, **(2015)**.
315. L. Coheci, L. Lupa, **N.S. Tolea**, R. Lazău, R. Pode. IL-functionalized Mg₃Al-LDH as new efficient adsorbent for Pd recovery from aqueous solutions., *Int. J. Mol. Sci.*, 23(16), 9107, **(2022)**.
316. E. Mildan, M. Gülfen, Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of Pd(II) adsorption onto poly(*m*-aminobenzoic acid) chelating polymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132(37), **(2015)**.
317. S. Sharma, N. Rajesh, Augmenting the adsorption of palladium from spent catalyst using a thiazole ligand tethered on an amine functionalized polymeric resin, *Chem. Eng. J.*, 283, 999–1008, **(2016)**.
318. A.S.K. Kumar, S. Sharma, R.S. Reddy, M. Barathi, N. Rajesh, Comprehending the interaction between chitosan and ionic liquid for the adsorption of palladium, *Int. J. Biol. Macromol.*, 72, 633–639, **(2015)**.
319. S. Sharma, N. Rajesh, Synergistic influence of graphene oxide and tetraoctylammonium bromide (frozen ionic liquid) for the enhanced adsorption and recovery of palladium from an industrial catalyst, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(4), 4287–4298, **(2016)**.
320. J. Sun, D. Li, H. Gao, Z. Jin, M. Bao, Effect of the types of stabilizers and size distribution on catalytic activity of palladium nanoparticles in the carboxylative coupling reaction, *SN Appl. Sci.*, 1, 137, **(2019)**.

321. P. Saha, S. Chawdhury, Insight into adsorption thermodynamics, IntechOpen, **(2011)**.
322. F. Bai, G. Ye, G. Chen, J. Wei, J. Wang, J. Chen, Highly selective recovery of palladium by a new silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand, Sep. Purif. Technol., 106, 38, **(2013)**.
323. C. Vancea, M. Mihailescu, A. Negrea, G. Mosoarca, M. Ciopec N. Duteanu, P. Negrea, V. Minzatu, Batch and Fixed-Bed Column Studies on Palladium Recovery from Acidic Solution by Modified MgSiO₃, Int. J. Environ. Res. Public Health, 17(24), 9500, **(2020)**.
324. C. Kaulen, U. Simon, Ion specific effects on the immobilisation of charged gold nanoparticles on metal surfaces, RSC Adv., 8(3), 1717–1724, **(2018)**.
325. Y. Tan, X. Yin, C. Wang, H. Sun, A. Ma, G. Zhang, N. Wang, Sorption of cadmium onto Mg-Fe Layered Double Hydroxide (LDH)-Kiwi branch biochar, Environ. Pollut. Bioavailab., 31(1), 189-197, **(2019)**.
326. S. Tezuka, R. Chitrakar, A. Sonoda, K. Ooi, T. Tomida, Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms. Green Chem., 6(2), 104–109, **(2004)**.
327. R. Sasai, W. Norimatsu, Y. Matsumoto, Nitrate-ion-selective exchange ability of layered double hydroxide consisting of MgII and FeIII, J. Hazard. Mater., 215, 311–314, **(2012)**.
328. K-H. Goh, T-T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, Water Res., 42(6–7), 1343–1368, **(2008)**.
329. X. Liang, Y. Zang, Y. Xu, X. Tan, W. Hou, L. Wang, Y. Sun, Sorption of metal cations on layered double hydroxides, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 433, 122–131, **(2013)**.
330. C. L. Wang, Fractional kinetics of photocatalytic degradation, J. Adv. Dielectr., 8 (5), 1–7, **(2018)**.
331. S. Talebi, N. Chaibakhsh, Z. Shoeili, Application of nanoscale ZnS/TiO₂ composite for optimized photocatalytic decolorization of a textile dye, J. Appl. Res. Technol., 15(4), 378–385, **(2019)**.

Listă Tabele

Tabelul IV.1. Simbolurile utilizate pentru materialele sintetizate și funcționalizate

Tabelul IV.2. Parametrii de rețea și dimensiunea cristalitelor pentru materialele sintetizate

Tabelul IV.3. Suprafața specifică și volumul porilor pentru materialele sintetizate

Tabelul V.1. Datele necesare obținerii dreptei de etalonare la lungimea de undă de 275 nm

Tabelul V.2. Dependența de pH a capacității de adsorbție a materialelor studiate

Tabelul V.3. Dependența capacității de adsorbție a materialelor studiate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 25°C

Tabelul V.4. Dependența capacității de adsorbție a materialelor studiate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 40°C

Tabelul V.5. Dependența capacității de adsorbție a materialelor studiate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 55°C

Tabelul V.6. Parametrii cinetici rezultați din aplicarea modelelor cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate, la diferite concentrații inițiale ale DCF și T=25°C

Tabelul V.7. Parametrii cinetici rezultați din aplicarea modelelor cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate, la diferite concentrații inițiale ale DCF și T=40°C

Tabelul V.8. Parametrii cinetici rezultați din aplicarea modelelor cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate, la diferite concentrații inițiale ale DCF și T=55°C

Tabelul V.9. Parametrii termodinamici ai adsorbției DCF pe materialele sintetizate

Tabelul V.10. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate în funcție de concentrația de echilibru a DCF din soluțiile apoase

Tabelul V.11. Parametrii Langmuir, Freundlich și Sips pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate.

Tabelul VI.1. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate funcție de timpul de adsorbție, la 3 valori ale temperaturii; concentrație inițială 50 mg/L Pd(II)

Tabelul VI.2. Parametrii modelelor cinetice pentru adsorbția ionilor Pd(II) din soluții apoase

Tabelul VI.3. Parametrii termodinamici ai adsorbției Pd(II) pe LDH-urile studiate

Tabelul VI.4. Dependența capacității de adsorbție a materialelor studiate în funcție de concentrația la echilibru a Pd(II) din soluțiile apoase

Tabelul VI.5. Parametrii izotermelor de echilibru pentru adsorbția ionilor de Pd(II) pe materialele sintetizate

Drd. Ing. Țolea Nick Samuel

Tabelul VI.6. Compararea capacităților de adsorbție dezvoltate de diverșii adsorbanți selectați și raportate în literatura de specialitate

Tabelul VII.1. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF din ape pe materialul Mg_3Al , la diferite încărcări cu Pd

Tabelul VII.2. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF din ape pe materialul $Mg_3Al-IL-COS$, la diferite încărcări cu Pd

Tabelul VII.3. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF din ape pe materialul $Mg_3Al-IL-US$, la diferite încărcări cu Pd

Tabelul VII.4. Parametrii cinetici privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape utilizând ca fotocatalizatori materialele studiate

Listă figuri

- Figura I.1.** Structura LDH
Figura I.2. Sinteza LDH prin metoda co-precipitării
Figura I.3. Sinteza LDH prin metoda hidrotermală
Figura I.4. Sinteza LDH prin schimb ionic
Figura I.5. Avantajele metodelor de sinteză a LDH
Figura I.6. Posibilele mecanisme de adsorbție a ionilor metalici pe LDH
Figura I.7. Posibilele mecanisme de adsorbție a poluanților organici pe LDH
Figura I.8. Mecanismul de degradare fotocatalitică a poluanților organici utilizând ca fotocatalizatori LDH
Figura II.1. Evoluția lichidelor ionice
Figura II.2. Principalii anioni și cationi din structura lichidelor ionice
Figura II.3. Aplicațiile lichidelor ionice
Figura IV.1. Diagramele XRD ale materialelor adsorbante studiate
Figura IV.2. Spectrele FTIR ale probelor sintetizate
Figura IV.3. Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂. Intrare: distribuția dimensiunilor porilor
Figura IV.4. Imaginile SEM și spectrele EDX ale materialelor sintetizate
Figura IV.5. Curbele termoanalitice ale probelor sintetizate
Figura V.1. Dreapta de etalonare utilizată pentru determinarea concentrațiilor de DCF
Figura V.2. Efectul pH-ului inițial al soluției de diclofenac asupra capacității de adsorbție a materialelor studiate (a) și asupra gradului de îndepărtare a DCF din soluții apoase (b)
Figura V.3. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 25°C
Figura V.4. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 40°C
Figura V.5. Dependența capacității de adsorbție a materialelor sintetizate funcție de timpul de agitare utilizând 3 concentrații inițiale diferite ale soluțiilor de DCF la temperatura de 55°C
Figura V.6. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 10 mg/L la 3 temperaturi diferite
Figura V.7. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 20 mg/L la 3 temperaturi diferite
Figura V.8. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 30 mg/L la 3 temperaturi diferite
Figura V.9. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 10 mg/L la 3 temperaturi diferite

Figura V.10. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 20 mg/L la 3 temperaturi diferite

Figura V.11. Reprezentarea liniară a modelului cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 30 mg/L la 3 temperaturi diferite

Figura V.12. Reprezentarea modelului cinetic al difuziei intra-particulă pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 10 mg/L la 3 temperaturi diferite

Figura V.13. Reprezentarea modelului cinetic al difuziei intra-particulă pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 20 mg/L la 3 temperaturi diferite

Figura V.14. Reprezentarea modelului cinetic al difuziei intra-particulă pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate utilizând o concentrație inițială de 30 mg/L la 3 temperaturi diferite

Figura V.15. Reprezentările termodinamice $\ln k_d$ versus $1/T$ pentru adsorbția DCF pe materialele sintetizate

Figura V.16. Izotermele neliniare a adsorbției DCF pe materialele sintetizate

Figura V.17. Spectrele FTIR ale materialelor sintetizate înainte și după adsorbția DCF

Figura VI.1. Influența timpului de contact asupra capacității de adsorbție a ionilor Pd(II) din soluții apoase la trei valori ale temperaturii

Figura VI.2. Reprezentarea modelului cinetic de pseudo-ordin unu pentru adsorbția ionilor Pd(II) pentru trei valori ale temperaturii

Figura VI.3. Reprezentarea modelului cinetic de pseudo-ordin doi pentru adsorbția ionilor Pd(II) pentru trei valori ale temperaturii

Figura VI.4. Reprezentarea modelului de difuzie intra-particulă pentru adsorbția ionilor Pd(II) la trei valori ale temperaturii

Figura VI.5. Reprezentarea ecuației lui Arrhenius pentru adsorbția Pd pe LDH-urile studiate

Figura VI.6. Efectul temperaturii asupra adsorbției Pd pe materialele sintetizate

Figura VI.7. Izotermele de echilibru ale adsorbției ionilor de Pd(II) pe materialele sintetizate

Figura VI.8. Izotermele Langmuir de adsorbție a ionilor de Pd(II) pe LDH_s studiate

Figura VI.9. Izotermele Freundlich de adsorbție a ionilor de Pd(II) pe LDH_s studiate

Figura VI.10. Izotermele Temkin de adsorbție a ionilor de Pd(II) pe LDH-urile studiate

Figura VI.11. Mecanismul de adsorbție al ionilor de Pd(II) pe materialele sintetizate

Figura VI.12. Efectul tăriei ionice (a) și a ionilor competitivi (b) asupra capacității de adsorbție dezvoltată de Mg₃Al-IL-COS în procesul de recuperare a Pd din soluții apoase

Figura VII.1. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF pe Mg₃Al încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.2. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF pe Mg₃Al-IL-COS încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.3. Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF pe Mg₃Al-IL-US încărcat cu diferite cantități de Pd

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

Figura VII.4. Variația în timp a gradului de degradare a DCF pe materialul Mg_3Al încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.5. Variația în timp a gradului de degradare a DCF pe materialul $Mg_3Al-IL-COS$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.6. Variația în timp a gradului de degradare a DCF pe materialul $Mg_3Al-IL-US$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.7. Influența naturii materialului fotocatalitic asupra eficienței dezvoltate în procesul de degradare a DCF din soluții apoase

Figura VII.8. Eficiența dezvoltată de $Mg_3Al-IL-COS$, cu conținut de 30 mg/g Pd în mai multe cicluri de tratare fotocatalitică a apelor cu conținut de 250 mg/L DCF

Figura VII.9. Modelul cinetic de ordin unu privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic Mg_3Al încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.10. Modelul cinetic de ordin unu privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic $Mg_3Al-IL-COS$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.11. Modelul cinetic de ordin unu privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic $Mg_3Al-IL-US$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.12. Modelul cinetic de ordin doi privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic Mg_3Al încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.13. Modelul cinetic de ordin doi privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic $Mg_3Al-IL-COS$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Figura VII.14. Modelul cinetic de ordin doi privind procesul de degradare fotocatalitică a DCF din ape, utilizând ca material fotocatalitic $Mg_3Al-IL-US$ încărcat cu diferite cantități de Pd

Utilizarea circulară a materialelor pe bază de hidroxid dublu stratificat de tip Mg_3Al funcționalizat cu clorură de metiltrialchilamoniu în tratarea apelor

Listă cu abrevieri

A	- absorbanța;
Å	- Angstrom;
A ⁿ⁻	- anionul inițial;
AINS	- medicament antiinflamator nesteroidian;
BET	- determinarea suprafeței specifice (Brunauer, Emmett, Teller);
CHN	- analizoare elementale pentru determinarea C, H, N, S și O;
COV	- compușii organici volatili;
DCF	- diclofenac;
DSC	- calorimetria de scanare diferențială;
DTA	- analiza termică diferențială ;
EDX	- spectroscopia de raze X cu dispersie de energie;
EXAFS	- spectroscopia de structură fină cu absorbție extinsă a razelor X;
FTIR	- spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier;
IL	- lichide ionice;
LDH _s	- hidroxizi dubli stratificați;
MB	- albastru de metilen;
Mg ₃ Al	- hidroxid dublu stratificat de tip Mg ₃ Al sintetizat prin co-precipitare la suprasaturație joasă;
Mg ₃ Al-IL-COS	- hidroxid dublu stratificat de tip Mg ₃ Al funcționalizat cu clorura de metiltrialchilamoniu prin co-sinteză;
Mg ₃ Al-IL-US	- hidroxid dublu stratificat de tip Mg ₃ Al funcționalizat cu clorura de metiltrialchilamoniu prin ultrasonare;
MOF _s	- rețele metalorganice;
MX _n	- halogenură metalică;
MW	- iradiere cu microunde;
PANI	- polianilină;
PDA	- polidopamină;
pH _{pzc}	- punctul de sarcină electrică nulă;
PGM	- metale platinice;
PIL	- lichide poli-ionice;
PVDF	- fluorură de poliviniliden;
[Q ⁺]X ⁻	- halogenură cuaternară;
RMN	- spectroscopie Raman;
RTIL	- lichide ionice la temperatura camerei;
RX	- raze X;
SBA	- sisteme bifazice apoase;
SDS	- dodecil sulfat de sodiu;
SEM	- microscopia electronică de baleiaj;
SILM	- lichide ionice susținute pe membrane;
TGA	- analiza termogravimetrică;
TSIL	- lichide ionice cu aplicații specifice;
UV/VIS	- spectroscopia în domeniul ultraviolet-vizibil;
X ^{m-}	- anionul dorit, anorganic sau organic;
XANES	- spectroscopia de absorbție a razelor X în apropierea marginilor;
XRD	- difracție prin raze X;

Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale

ZIF-67	- structură zeolitică de imidazolat-67;
q_e, q_t	- capacitățile de adsorbție la echilibru și timpul t ;
C_f	- concentrația inițială din soluțiile apoase;
C_e	- concentrația la echilibru;
C_0	- concentrația inițială;
V	- volumul soluției;
m	- masa de material adsorbant utilizată în procesul de adsorbție;
η	- gradul de îndepărtare a DCF;
ΔG°	- energia liberă Gibbs;
ΔS°	- entropia și căldura de adsorbție;
ΔH°	- entalpia;
E_a	- energia de activare;
T	- temperatura absolută;
R	- constanta universală a gazelor;
K_d	- coeficientul de distribuție;
q_L	- capacitatea maximă de adsorbție Langmuir;
K_L	- constanta Langmuir;
R_L	- factor de separare;
q_e	- capacitatea de adsorbție la echilibru;
K_F	- constanta Freundlich;
n	- factor de neomogenitate (legat de energia de adsorbție), adimensional;
q_{mS}	- capacitate maximă de adsorbție în modelul Sips;
K_S	- constanta izotermei Sips;
m	- exponent;
λ	- lungime de undă;
c	- concentrația probei analizate;
R^2	- coeficient de determinare;
k	- numărul de undă;
k_1	- constanta vitezei a modelului cinetic de pseudo-ordin unu;
t	- timpul, min.;
k_2	- constanta de viteză a modelului cinetic de pseudo-ordin doi;
k_{int}	- constanta de viteză a modelului cinetic al difuziei intra-particulă;
$q_{e, calc}$	- capacitatea maximă de adsorbție calculată;
$q_{m, exp}$	- capacitatea maximă de adsorbție obținută experimental;
q_{mL}	- cantitatea maximă de adsorbit reținută pentru acoperirea integrală la nivel de monostrat;
$R \%$	- gradul de degradare al diclofenacului;
C_t	- concentrația DCF, după un timp de iradiere;
C_0	- concentrația inițială a DCF.