

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI**

**PREPARAREA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA
ARGILELOR MODIFICATE CHIMIC CU
APLICAȚII ÎN TRATAREA APELOR POLUATE**

Rezumatul tezei de doctorat

**Coordonator științific,
*Prof.dr.ing. Ilie SIMINICEANU***

*Doctorand,
Ing. Nicoleta PLATON*

Iași, 2010

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
RECTORATUL**

Către,

.....

.....

Vă facem cunoscut că la data de 30.09.2010, ora 10, în sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din Iași, B-dul D. Mangeron, nr 71 A, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat cu titlul:

**„PREPARAREA, CARACTERIZAREA ȘI TESTAREA ARGILELOR MODIFICATE
CHIMIC CU APLICAȚII ÎN TRATAREA APELOR POLUATE”**

elaborată de doamna ing. **Nicoleta PLATON**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- Prof.dr.ing. Dan CAȘCAVAL Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași	Președinte
- Prof.dr.ing. Ilie SIMINICEANU Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași	Conducător științific
- Prof. dr. ing. Ileana Denisa NISTOR Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău	Membru
- Prof.dr.chim. Mircea Nicolae PALAMARU Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași	Membru
- Prof.dr.ing. Marcel Ionel POPA Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași	Membru

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat, cu rugămintea de a ne comunica, în scris, observațiile și aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing. **Ion GIURMA**



Secretar universitate,
Ing. **Cristina NAGÎȚ**

Cuprins

Introducere	1
Partea I-a. STADIUL ACTUAL	5
1. Argile și minerale argiloase modificate chimic prin stâlpuire	6
1.1. Argile și minerale argiloase	6
<i>1.1.1 Definiție și clasificare</i>	8
<i>1.1.2. Caracterizarea argilelor</i>	10
<i>1.1.3. Proprietățile argilelor</i>	14
1.2. Metode de intercalare și stâlpuire existente	17
<i>1.2.1. Materiale argiloase și agenți de stâlpuire folosiți în procesul de stâlpuire</i>	18
<i>1.2.2. Principiul procesului de intercalare și stâlpuire: noțiuni și aplicații</i>	18
1.3. Caracterizarea argilelor stâlpuite	26
<i>1.3.1. Difrakția cu raze X (DRX)</i>	26
<i>1.3.2. Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET</i>	29
<i>1.3.3. Microscopia electronică de baleaj (MEB)</i>	31
<i>1.3.4. Microscopia electronică de transmisie (MET)</i>	31
<i>1.3.5. Spectroscopia R.M.N.</i>	32
<i>1.3.6. Spectrometria de fluorescență X (RXF)</i>	33
<i>1.3.7. Spectrometria bazată pe transformanta Fourier (FTIR)</i>	33
<i>1.3.8. Determinarea calitativă și cantitativă a materialelor prin înregistrarea dispersiei energiei razelor X (EDAX)</i>	34
1.4. Concluzii	35
2. Studiul privind îndepărtarea fenolului din apă	36
2.1. Proprietățile fenolului și sursele de poluare	37
<i>2.1.1. Proprietățile fizice și chimice ale fenolului</i>	37
<i>2.1.2. Sinteza și sursele fenolului industrial</i>	37
<i>2.1.3. Aplicațiile fenolului</i>	38
<i>2.1.4. Fenolul și sănătatea</i>	38
2.2. Tehnologii de reducere a cantității de fenol din apele uzate	38
<i>2.2.1. Separarea fenolului din soluțiile apoase</i>	39
<i>2.2.2. Distrugerea fenolului din soluțiile apoase</i>	42
<i>2.2.2.1. Oxidarea totală a fenolului cu aer sau oxigen în soluții apoase</i>	42
<i>2.2.2.2. Oxidarea umedă cu oxidanți chimici</i>	44
<i>2.2.2.3. Oxidarea electrochimică</i>	55
<i>2.2.2.4. Oxidarea fotocatalitică</i>	56
<i>2.2.2.5. Gaziificarea fenolului cu apă supercritică</i>	56
<i>2.2.2.6. Aplicarea descărcărilor electrice la degradarea fenolului</i>	57
<i>2.2.2.7. Alte tehnici din care rezultă energie pentru a distruge fenolul din soluțiile apoase</i>	57
<i>2.2.2.8. Reducerea biochimică</i>	57
<i>2.2.2.9. Procese combinate și secvențiale</i>	58
2.3. Concluzii	58
Partea a II –a. CERCETĂRI PROPRII	60
3. Prepararea argilelor modificate chimic cu fier prin stâlpuire	61
3.1. Schimbul ionic	62
3.2. Prepararea agentului de intercalare	63
3.3. Intercalarea	64
3.4. Stâlpuirea	68
3.5. Concluzii	69

4. Caracterizarea structurală și catalitică	73
4.1. Caracterizarea structurală	73
4.1.1. Analiza izotermelor de adsorbție/desorbție cu azot și a suprafeței specifice	73
4.1.1.1. Metoda	73
4.1.1.2. Rezultate și discuții	73
4.1.2. Difracția cu raze X (DRX)	81
4.1.2.1. Metoda	81
4.1.2.2. Rezultate și discuții	82
4.1.3. Spectrometria bazată pe transformanta Fourier (FTIR)	85
4.1.3.1. Metoda	85
4.1.3.2. Rezultate și discuții	85
4.1.4. Analiza EDAX-SEM	88
4.1.4.1. Metoda	88
4.1.4.2. Rezultate și discuții	89
4.2. Activitatea catalitică	91
4.2.1. Protocol experimental	93
4.2.2. Metoda	93
4.2.3. Rezultate și discuții	95
4.2.3.1. Gradul de conversie al fenolului în funcție de tipul de catalizator	102
4.2.3.2. Gradul de conversie al fenolului în funcție de doza de catalizator	103
4.2.3.3. Gradul de conversie al fenolului în funcție de raportul molar peroxid/fenol ($R_2 = n^0 \text{H}_2\text{O}_2 / n^0 \text{fenol}$, mol/mol)	100
4.2.3.4. Gradul de conversie al fenolului în funcție de pH	105
4.3. Determinarea constantei de viteză (k) și a abaterii mediei pătratice (R^2)	106
4.4. Concluzii	114
5. Concluzii generale	120
6. Anexe	130
Bibliografie	135

INTRODUCERE

Echilibrul dintre dezvoltare și mediu, dezvoltare și resurse, precum și dintre factorii de mediu, trebuie să se realizeze astfel încât, să nu fie o frână, dar nici să nu pericliteze viața și sănătatea oamenilor. Distribuția urbană a apei de bună calitate pentru consumul omului, pentru activitățile gospodărești și pentru utilizarea industrială reprezintă un obiectiv fundamental în ceea ce privește susținerea calității vieții. Totuși, multe procese industriale generează o serie de poluanți, care au un impact negativ asupra ecosistemelor și asupra omului (toxicitate, proprietăți carcinogene și mutagene). În mod curent, la nivel mondial, s-a concentrat un mare efort în ceea ce privește controlul strict al apelor uzate municipale și ale apelor reziduale industriale care se scurg în ecosistemele naturale.

În mod particular, fenolul (utilizat drept o moleculă „model” în studiile de oxidare catalitică a compușilor organici, în soluții apoase diluate) este considerat unul dintre cei mai toxici poluanți (Banat și colab., 2000; Catrinescu și colab., 2003; Santos și colab., 2002), în special pentru sănătatea omului, dar și pentru fauna și flora acvatică, producând o creștere a necesarului de oxigen în sursele de apă și inducând apei gust și miros neplăcut, chiar dacă acesta se găsește în cantități mici.

Fenolul este prezent în apele uzate provenite din diverse industrii, precum: rafinării (6 - 500 mg/L), cocsificarea cărbunelui (28 - 3900 mg/L), procesarea cărbunelui (9 - 6800 mg/L), obținerea petrochimicelor (2,8 - 1220 mg/L) și de la obținerea uleiului de măsline (fenoli și polifenoli) (Busca și colab., 2008).

Fenolii apar în apele de suprafață datorită deversărilor apelor reziduale din industrie și a apelor de drenare a terenurilor agricole tratate cu pesticide. Fenolii și derivații lor, apăruiți în apă datorită activităților industriale, reacționează cu clorul utilizat în dezinfecția apei, formând produși cu un gust puternic de clorofenol. Fenolii pot afecta dezvoltarea peștilor atât prin toxicitate (direct sau prin lanțul trofic), cât și prin scăderea cantității de oxigen dizolvat. Toxicitatea fenolilor este condiționată de natura apelor în care se află. Dintre factorii de mediu, concentrațiile scăzute de oxigen, salinitatea crescută și temperatura pot spori toxicitatea fenolilor.

În concordanță cu recomandările Uniunii Europene, limita pentru fenolii din apele potabile și minerale trebuie să fie de 0,5 µg/L, în timp ce limita pentru emisiile din apele uzate în apele de suprafață să fie de 500 µg/L, iar în apele din canalizare de 1000 µg/L (Busca și colab., 2008).

Din datele raportate de Administrația Națională Apele Române - Direcția Apelor Siret, Bacău, se constată faptul că poluarea apei cu fenol, în județul Bacău, există. De exemplu, în anul 2005, S.C. Apa Canal S.A. Onești, a constatat depășirea valorii limită a conținutului de fenol în apa reziduală cu 86,7 %, în aceeași perioadă conținutul de fenol din apele reziduale rezultate de la S.C. Chimcomplex S.A. Borzești, a depășit valoarea limită impusă cu 104,2 %.

Caracteristicile apelor analizate în laboratoarele „Apele Române Bacău” din anul 2009 sunt redată mai jos:

- concentrația de fenol înregistrată pe râul Trotuș, pe secțiuni - Vrânceni - 8 µg/L, Tg.Ocna - 4,53 µg/L, Dărmănești - 13 µg/L;*
- concentrația de fenol înregistrată pe râul Bistrița, pe secțiunea - Bacău - 6,6 µg/L;*
- concentrația de fenol înregistrată pe râul Siret, pe secțiuni - Drăgești - 8 µg/L, Galbeni - 1,5 µg/L.*

Distrugerea fenolului din soluțiile apoase se realizează prin: oxidarea umedă cu oxidanți chimici, oxidarea totală cu oxigen, oxidarea electrochimică, oxidarea fotocatalitică, gazificarea fenolului cu apă supercritică, aplicarea descărcărilor electrice, reducerea biochimică, procese combinate și secvențiale, etc.

Oxidarea umedă nu este o tehnologie nouă, dar este o metodă care în ultimii ani a fost foarte mult studiată. Astfel, au fost propuse o serie de îmbunătățiri considerabile în ultimii 10 ani, în scopul oxidării poluanților organici până la CO₂ sau în produși care pot fi eliminați prin

tratamente biologice. Tratarea cu peroxid de hidrogen s-a impus ca o alternativă viabilă printre procesele de oxidare avansată (AOP), dar dacă radicalii hidroxili sunt generați fotochimic, costul procesului este destul de ridicat. Comparativ cu ozonul, peroxidul de hidrogen are o serie de calități: ușor solubil în apă și rezistent la un domeniu larg de temperaturi, are un conținut ridicat în oxigen, costuri reduse, depozitare și metode de operare sigure, și cel mai important nu este toxic pentru mediu. Aparatura proceselor de oxidare este simplă, lipsită de toxicitate și mai mult, peroxidul de hidrogen rămas îmbunătățește procesele ulterioare de epurare biologică aerobă (Duca și colab., 1999).

Pentru a produce 1 kg peroxid de hidrogen (100 %) se consumă la ora actuală 10 kW/h, ceea ce este cu mult mai puțin decât cheltuielile pentru producerea O_3 , dar mai mult decât pentru producerea clorului. În același timp, luând în considerație diferența dintre masa moleculară a peroxidului și a clorului, calculată la echivalent de oxidare, costul peroxidului de hidrogen se apropie de costul „clorului activ” (Duca și colab., 1999). Radicalul $HO\bullet$ este specia cu cel mai mare potențial de oxidare după fluor și distruge majoritatea poluanților din apă cu o viteză foarte mare. Se asigură astfel mineralizarea totală a poluanților organici, produșii finali ai degradării fiind substanțe care intră în circuitul natural al elementelor (CO_2 , H_2O , ioni minerali).

În scopul eliminării fenolului din apele uzate, literatura de specialitate indică utilizarea proceselor de oxidare Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) sau de tip Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2). Aceste metode sunt sensibile totuși la variații ale pH-ului, iar durata de oxidare a fenolului este foarte mare.

Pentru combaterea dezavantajelor metodelor clasice de oxidare a fenolului, în prezenta lucrare se propune o metodă neconvențională, prin utilizarea catalizatorilor eterogeni, pe bază de argile modificate chimic prin stâlpuire cu fier ($A.M.C.Fe^{3+}$) preparați într-un timp foarte scurt prin aplicarea microundelor ca metodă de îmbătrânire. Argilele, peroxidul și fierul nu aduc daune mediului înconjurător, ceea ce încurajează și mai mult utilizarea acestei metode neconvenționale.

Mineralele argiloase stâlpuite cu Fe au fost propuse ca alternativă la mineralele stâlpuite cu Al (Doff și colab., 1988). Totuși, interacțiunile dintre ionii hidratați de Fe (III) și argila – părinte nu sunt bine cunoscute. Interacțiunile dintre ionii de fier cu catalizatorii solizi conduc la formarea unor noi complecși cu fier, foarte dificil de identificat în sistemul de reacție (Livage și colab., 1994). Unii autori au găsit o distanță bazală a argilelor stâlpuite cu Fe > 2 nm la formele calcinate, cu 0,5 nm mai mare decât în argila – materie primă. Aceasta indică încorporarea (fixarea) unui polication cu o înălțime de aproximativ 1 nm, acești cationi însă nu au fost izolați. O serie de autori (Maes și colab., 1995; Belver și colab., 2004) au manifestat scepticism în ceea ce privește abilitatea ionilor de Fe de a produce argile stâlpuite cu structuri ordonate. Totuși alți autori, indică obținerea de argile stâlpuite cu Fe, folosind argile comerciale modificate chimic (Bhor și colab., 2006; Balci și colab., 2009; Caudo și colab., 2007; Tabet și colab., 2006).

Obiectivele acestei lucrări sunt:

1. studiul de literatură privind argilele și obținerea de materiale modificate chimic prin stâlpuire pe bază de argile (argile și minerale argiloase – definiție, clasificare, caracterizare, proprietăți, respectiv metode de intercalare și stâlpuire existente până la ora actuală);
2. studiul de literatură privind fenolul și metodele de îndepărtare a fenolului din apă (proprietățile fenolului, sursele de poluare și tehnologiile de reducere a fenolului din apele uzate cunoscute până la ora actuală);
3. prepararea argilelor modificate chimic cu Fe^{3+} , în vederea obținerii de catalizatori pentru reacții de tip Fenton (cu aplicații în depoluarea apelor uzate care conțin fenol) și optimizarea preparării argilelor modificate chimic în laborator prin reducerea duratei de preparare, dar și a costului acestora în vederea extinderii la nivel industrial prin conceperea unei scheme originale și simplificată de obținere a argilelor modificate chimic prin stâlpuire (A.M.C.S);
4. caracterizarea structurală a materialelor modificate chimic (prin stâlpuire), prin analize: DRX, FTIR, BET, EDAX-SEM;

5. caracterizarea cinetică a procesului prin constanta de viteză de ordinul 1, pentru un proces de oxidare de tip Fenton, utilizând catalizatori pe bază de argile modificate chimic cu Fe^{3+} prin stâlpuire, care prezintă o activitate catalitică ridicată într-un timp scurt.

Prezentarea conținutului lucrării

În **Introducere** este prezentat conținutul lucrării și importanța temei în contextul priorităților actuale la nivel mondial în ceea ce privește preservarea calității mediului înconjurător și a vieții în general. Sunt prezentate cele mai importante procedee de eliminare a fenolului și motivarea alegerii procesului de degradare a fenolului, printr-un proces de tip Fenton utilizând catalizatori eterogeni pe bază de argile modificate chimic cu fier. De asemenea sunt precizate obiectivele cercetării teoretice și experimentale ale prezentei lucrări.

Această lucrare este structurată pe două părți:

- Partea I-a. Stadiul actual din literatura de specialitate, cuprinde capitolele 1 și 2;
- Partea a II-a. Cercetări proprii, cuprinde capitolele 3, 4, 5, și 6.

În capitolul 1, „**Minerale argiloase modificate chimic**”, sunt prezentate generalități despre argile (definiție, clasificare, caracterizare, proprietăți, etc.) agenții de intercalare utilizați în procesul de stâlpuire, metode de intercalare și stâlpuire existente până la ora actuală, metode de caracterizare și domenii de utilizare a argilelor modificate chimic prin stâlpuire.

În capitolul 2, „**Studiu privind îndepărtarea fenolului din apă**”, sunt prezentate proprietățile fenolului, sursele de poluare și tehnologiile de reducere a fenolului din apele uzate, cunoscute până la ora actuală.

În partea a II-a, Cercetări proprii - capitolul 3, „**Prepararea argilelor modificate chimic cu fier**”, este prezentat protocolul experimental de obținere a argilelor modificate chimic prin stâlpuire și schema de obținere a argilelor modificate chimic cu fier (A.M.C.Fe^{+3}), concepută în urma acestui studiu.

Capitolul 4, „**Caracterizarea structurală și catalitică**”, prezintă principalele caracteristici a argilei – materie primă și a argilei modificate chimic prin stâlpuire (A.M.C.S.), respectiv: compoziția chimică și modificările structurale și texturale prin analiza EDAX-SEM, BET, DRX, FTIR. În acest capitol este descris și protocolul experimental folosit pentru degradarea fenolului din soluții apoase prin testarea catalitică a materialelor obținute.

Capitolul 5 „**Concluzii generale**”, prezintă concluziile finale și contribuțiile principale aduse în cadrul acestei lucrări. Totodată teza de doctorat oferă anumite deschideri în cercetarea științifică.

Capitolul 6, „**Anexe**” conține tabelele utilizate în capitolul 4, la calculul constantei de viteză și a abaterii mediei pătratice.

În prezenta lucrare s-au descris condițiile optime de preparare a argilelor modificate chimic cu fier prin stâlpuire cu un consum minim de timp, apă și energie. Rezultatele studiilor experimentale expuse în această lucrare sunt originale și eficiente pentru ridicare la scară comercială a catalizatorilor obținuți în condiții remarcabile ca timp și cost.

În rezumat sunt prezentate principalele rezultate obținute în urma cercetării proprii și cuprinse în partea experimentală a tezei de doctorat. Numerotarea tabelor și figurilor corespund celor din teză.

CAPITOLUL 1. Argile și minerale argiloase modificate chimic prin stâlpuire

Noțiunea „argilă”, reprezintă un termen petrografic, atribuit oricărui depozit alcătuit preponderent din minerale argiloase (peste 60 %) și fracție lutitică noncarbonatică (diametrul particulelor < 0,004 mm). Mineralele componente ale argilelor sunt *hidroaluminosilicați*, cu formula generală $Al_2O_3 \cdot m SiO_2 \cdot n H_2O$. Valorile molare m și n pentru un număr mare de minerale argiloase sunt cuprinse în următoarele intervale: $m = 0,3...8$ și $n = 0,5...9$ (Decarreau, 1990).

Stâlpuirea a fost introdusă prima dată de către Barrer și MacLeod prin intercalarea de specii moleculare între spațiile interlamelare ale argilelor de tip smectite. Denumirea de *stâlpuire* își are originea în lucrările realizate de către Brindle & Semples și Vaughan & Lussier (Schoonheyd și colab., 1999; Fenelonov și colab., 2001) pentru mineralele argiloase, iar mecanismul propus pentru realizare a fost de schimb ionic. Pentru a prezerva proprietățile de distanțare interlamelară este urmată de etapa de calcinare care asigură păstrarea structurii modificate chimic. Materialele rezultate au o distanță interlamelară crescută și dezvoltă o suprafață reactivă mult mai mare, ceea ce induce proprietăți deosebite acestor tipuri de materiale.

Schema generală de obținere a argilelor modificate chimic prin stâlpuire este prezentată în figura 1.6 (Bouras, 2003).

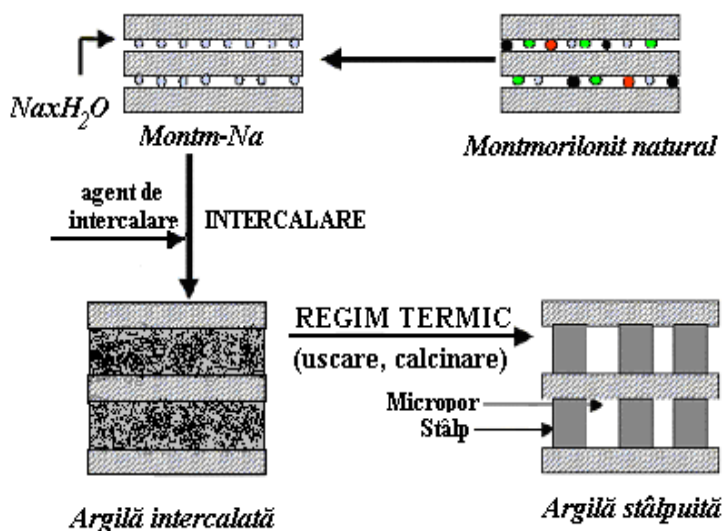


Figura 1.6. Schema generală de obținere a argilelor modificate chimic prin stâlpuire

CAPITOLUL 2. Studiul privind îndepărtarea fenolului din apă

Urbanizarea, industrializarea și dezvoltarea intensivă a agriculturii au dus la creșterea considerabilă a consumului de apă. În prezent, o populație de peste 6 miliarde de oameni consumă zilnic $8 \times 10^9 m^3$ din care 12 % apă „civilă”, 39 % apă pentru agricultură și 49 % pentru industrie. Cei 160 litri/zi persoană reprezintă consumul mediu de apă „civilă” și includ apă de băut (2 litri/zi persoană), apă de uz casnic (gătit, spălat, uz sanitar) precum și apă de uz public (piscine, fântâni publice, ștranduri, spălarea străzilor, stingerea incendiilor, etc.). Consumul zilnic individual de apă este un indicator al calității vieții moderne (Siminiceanu, 2003).

Capacitatea stațiilor convenționale de tratare chimică și biologică a apelor uzate este deseori depășită de consumul ridicat. În plus, poluanții organici biorefractari nu sunt distruși în aceste stații

și se acumulează în hidrosferă. De aceea, principala strategie de diminuare a poluării hidrosferei și de asigurare a apei de consum pentru o populație tot mai numeroasă este tratarea/detoxificarea eficientă a apelor reziduale și a apelor poluate de suprafață. Distribuția urbană a apei de bună calitate pentru consumul omului, pentru activitățile gospodărești și pentru utilizarea industrială reprezintă un obiectiv fundamental în ceea ce privește susținerea calității vieții.

Aplicarea celei mai bune tehnologii de îndepărtare a fenolului este puternic dependentă de concentrația fenolului din ape și de coprezența altor contaminanți

Partea a II-a

CERCETĂRI PROPRII

CAPITOLUL 3. Prepararea argilelor modificate chimic cu fier prin stâlpuire

Argilele modificate chimic prin stâlpuire (A.M.C.S.) nu au fost utilizate drept catalizatori comerciali datorită dificultăților legate de procesul de stâlpuire, dezvoltat în special la nivel de laborator și dificil de extins la nivel industrial (*Aouad și colab., 2003*).

Scopul acestei lucrări de cercetare, constă în găsirea unei metode de preparare a argilelor stâlpuite cu fier în laborator, care să necesite preț scăzut, timp scurt de preparare care să permită obținerea unui catalizator eficient în depoluarea apelor cu fenol și care să poată fi extinsă la scară industrială. Pentru aceasta, trebuie avut în vedere condițiile puse de Vaughan de a extinde obținerea de argile modificate chimic la scară industrială: tratament minim de purificare a argilei și eliminarea etapei de schimb ionic realizat în prealabil pentru argilă (*Vaughan, 1988*).

Pentru scurtarea duratei de preparare a argilelor M.C.S.(modificate chimic prin stâlpuire) în laborator și obținerea unei eficiențe ridicate în depoluarea apelor cu fenol prin utilizarea acestora ca și catalizatori, s-au preparat mai multe materiale prin diferite metode de stâlpuire și prin variația unor parametrii, respectiv:

- 1) utilizarea metodei *in-situ* și *ex-situ*;
- 2) variația timpului de îmbătrânire prin utilizarea metodelor clasice și a microundelor;
- 3) variația raportului Fe^{3+} /argilă în intervalul 4 - 6 mmoli/g argilă;
- 4) introducerea a doi cationi Fe și Al cel din urmă fiind cel mai studiat și cunoscut în literatura de specialitate.

3.1. Schimbul ionic

Argilele utilizate în această lucrare (KSF și K10) au fost homoionizate cu o soluție proaspăt preparată de NaCl (*Lach-ner*) de concentrație 2 M cu un raport între faza solidă și lichidă de 1:50. În scopul evitării evaporării rapide a apei, probele schimbate ionic au fost uscate lent la o temperatură de 333 K, timp de 24 de ore. Argila de tip *bentonită sodică* nu a necesitat un schimb ionic în prealabil, aceasta fiind utilizată ca atare în procesul de intercalare.

3.2. Prepararea agentului de intercalare

Soluțiile polihidroxicationice care conțin fier, au fost preparate cu un raport molar OH/Fe = 2,2 și s-au preparat prin picurarea unei soluții proaspăt preparate de NaOH peste o soluție de FeCl_3 la temperatura camerei în condiții de agitare puternică (figura 3.3). Agenții de intercalare (A.I.) obținuți au fost îmbătrâniți prin metoda clasică (timp de o zi și respectiv 7 zile) și prin metoda cu microunde (timp de 5 și 10 minute la 160 W).

3.3. Intercalarea

Intercalarea s-a realizat prin două metode: *ex-situ* și *in-situ*. În primul caz (*ex-situ*) agentul de intercalare (hidroxid și sare) este în prealabil preparat și îmbătrânit și apoi adăugat peste o suspensie

de argilă, picătură cu picătură, iar în al doilea caz (*in-situ*) soluția de sare și hidroxid sunt adăugate simultan prin picurare, într-o suspensie de argilă (figura 3.4).

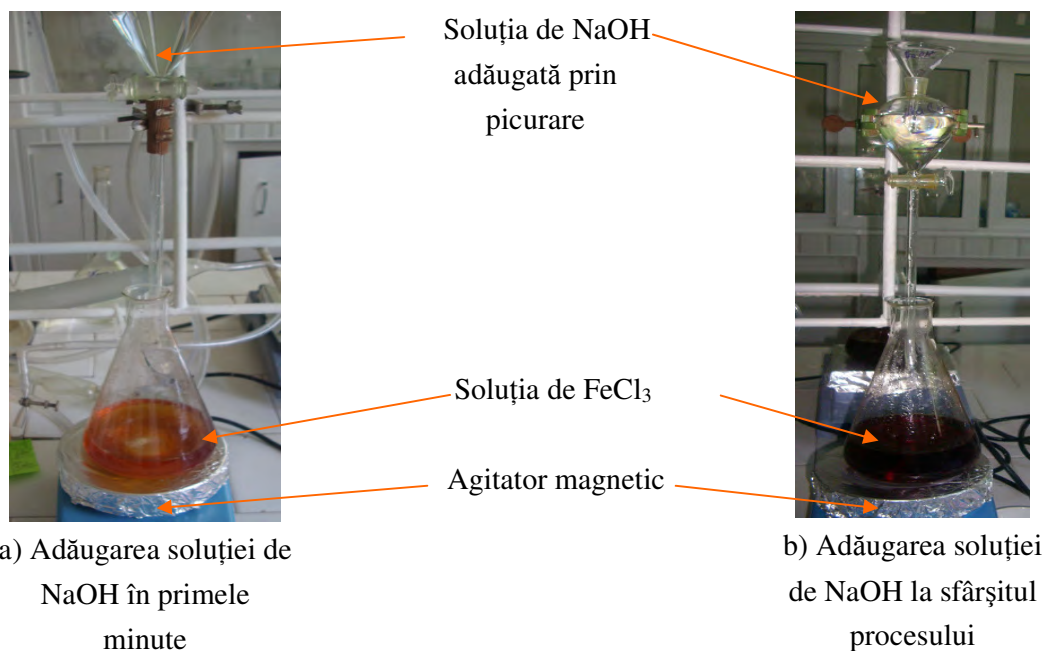


Figura 3.3. Prepararea agentului de intercalare prin metoda *ex-situ*

Avantajul metodei *in-situ* constă în faptul că se economisește foarte mult timp prin intercalarea soluției de sare și hidroxid direct peste suspensia de argilă 2% (% masice), fără prepararea prealabilă și îmbătrânirea agentului de intercalare.

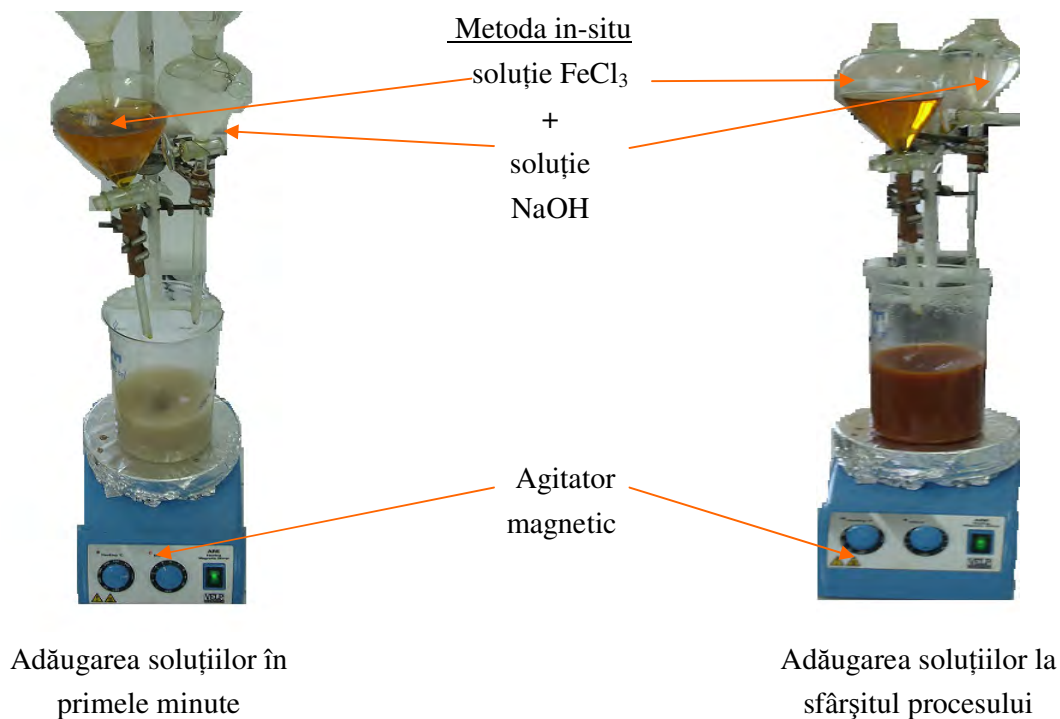


Figura 3.4. Metoda *in-situ* de obținere a A.M.C.S.

Operația de intercalare clasică *ex-situ*, a fost realizată la temperatura de 333 K prin adăugarea agentului de intercalare prin picurare, peste o suspensie de argilă de concentrație 2 % (% masice) care a fost agitată în prealabil timp de o oră la temperatura camerei. După terminarea picurării agentului de intercalare s-a continuat agitarea la aceeași temperatură încă 3 ore.

Argilele intercalate preparate în laborator au fost îmbătrânite prin două metode: clasică (la temperatura camerei, timp de o zi și respectiv 7 zile) și cu microunde (prin intermediul microundelor timp de 5, 10 și 15 minute).

După decantare și îmbătrânire, pentru a îmbunătăți intercalarea stâlpilor s-au realizat *spălări repetate cu apă distilată*, până la eliminarea ionilor de clor. Prezența ionilor de Cl^- s-a determinat calitativ cu o soluție de AgNO_3 0,1 N. Etapa de spălare a fost urmată de *filtrare*.

Schema reprezentativă a metodei clasice de obținere a argilelor modificate chimic prin stâlpuire și schema metodei propuse prin simplificarea etapelor de obținere, este prezentată în figura 3.5 și respectiv în figura 3.6.

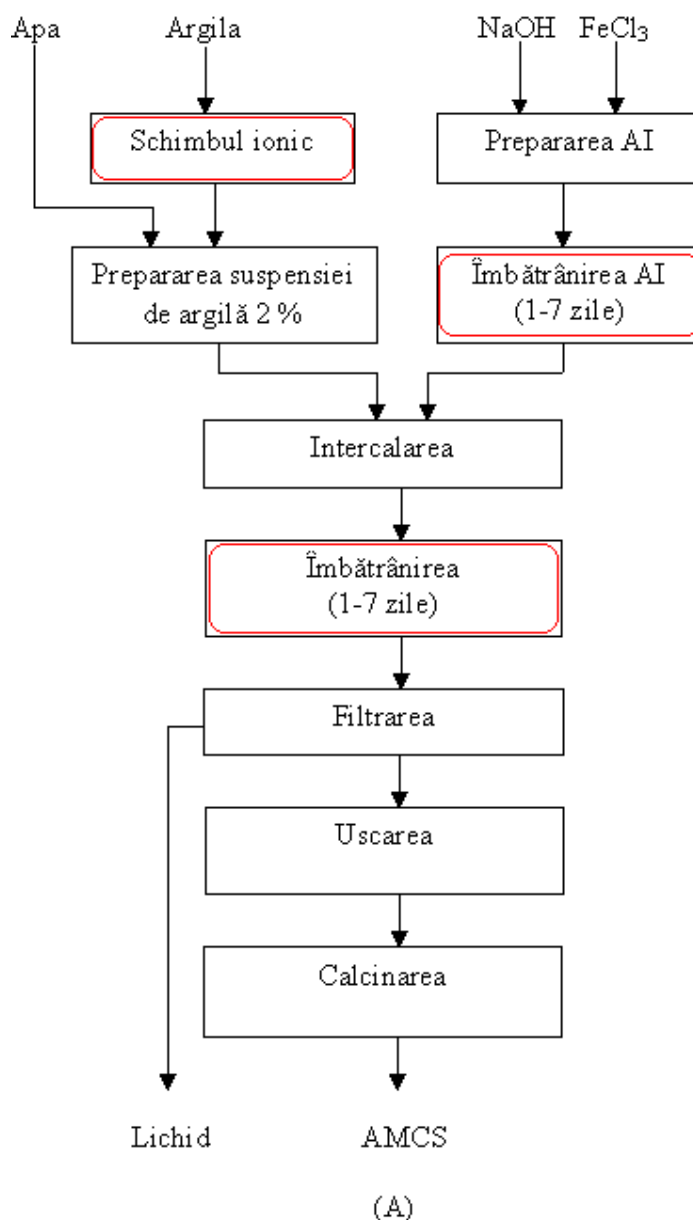
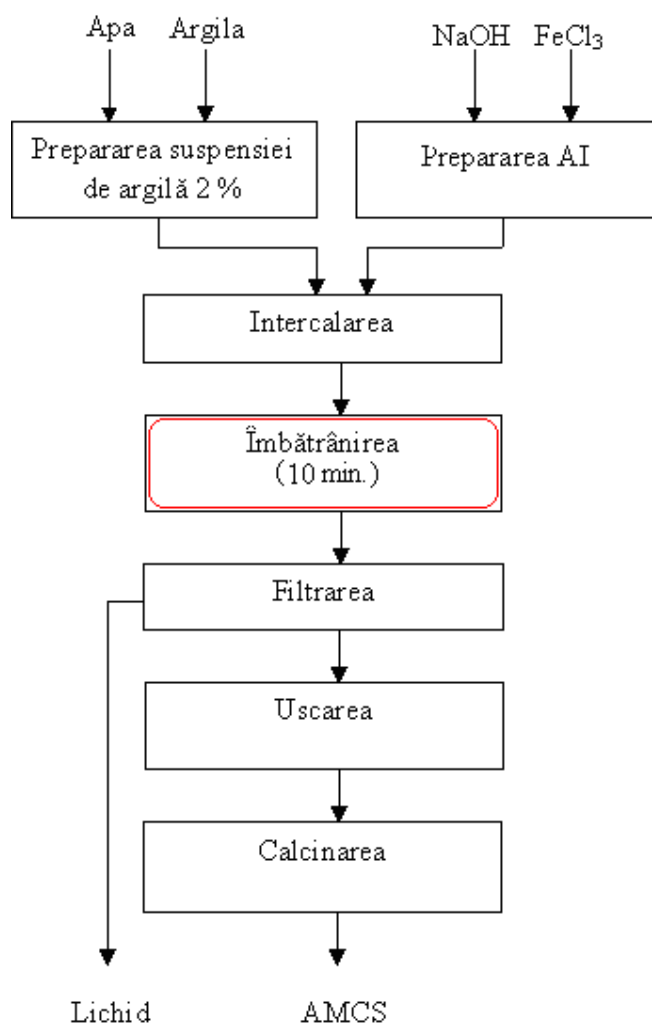


Figura 3.5. Schema reprezentativă a metodei clasice de obținere a argilelor modificate chimic prin stâlpuire(A.M.C.S.)



(B)

Figura 3.6. Schema reprezentativă a metodei propuse prin simplificarea etapelor de obținere a argilelor modificate chimic prin stâlpuire (A.M.C.S.)

3.4. Stâlpuirea

În scopul stabilizării structurii interne a produșilor intercalați și filtrați aceștia au fost supuși procesului de uscare.

La o argilă intercalată cu stâlpi de aluminiu, fier sau cu orice alt metal, uscarea trebuie să fie mai lentă ca la procesul de uscare după etapa de schimb ionic, pentru a nu se distruge structura fragilă a stâlpilor.

În urma filtrării s-a obținut o pastă care ulterior a fost uscată. Uscarea pastei rezultate s-a realizat până la 393 K dar în trepte, câte o oră pentru fiecare temperatură, mai precis: o oră la 313 K, o oră la 333 K, o oră la 353 K, ș.a.m.d., terminând cu temperatura de 393K.

Calcinarea s-a realizat după operația de uscare în trepte, timp de 2 ore la temperatura de 673 K. Probele obținute după calcinare au fost mojarate și etichetate.

În tabelul 3.1 sunt prezentate probele de argile comerciale care au fost modificate chimic prin stâlpuire, în cadrul acestui studiu de cercetare.

Tabel 3.1. Argile modificate chimic prin utilizarea unor metode diferite de îmbătrânire

<i>Nr. crt.</i>	<i>Bentonită sodică</i>	<i>Montmorilonit KSF</i>	<i>Montmorilonit K10</i>	<i>Timpul de îmbătrânire a A.I. (NaOH+FeCl₃ respectiv AlCl₃)</i>	<i>Timpul de îmbătrânire a argilei intercalate (A.I.+ argilă 2%)</i>
1.	A₁A₁Be-Na-Fe	A₁A₁KSF-Na-Fe	A₁A₁K10-Na-Fe	A₁ - o zi la T⁰ camerei	A₁ - o zi la T⁰ camerei
2.	A₇A₇Be-Na-Fe	A₇A₇KSF-Na-Fe	A₇A₇K10-Na-Fe	A₇ - 7 zile T⁰ camerei	A₇ - 7 zile T⁰ camerei
3.	A₇M₅Be-Na-Fe	A₇M₅KSF-Na-Fe	A₇M₅K10-Na-Fe	A₇ - 7 zile T⁰ camerei	M₅ - 5 minute la microunde
4.	A₇M₁₀Be-Na-Fe	A₇M₁₀KSF -Na-Fe	A₇M₁₀K10-Na-Fe	A₇ - 7 zile T⁰ camerei	M₁₀ - 10 minute la microunde
5.	A₇M₁₅ Be-Na-Fe	A₇M₁₅KSF-Na-Fe -	A₇M₁₅K10-Na-Fe	A₇ - 7 zile T⁰ camerei	M₁₅ -15 minute la microunde
6.	M₀₋₁₀Be-Na-Fe	M₀₋₁₀KSF-Na-Fe	M₀₋₁₀K10-Na-Fe	M₀ 0	M₁₀ - 10 minute la microunde
7.	M₅₋₁₀Be-Na-Fe	M₅₋₁₀KSF-Na-Fe	M₅₋₁₀K10-Na-Fe	M₅ - 5 minute la microunde	M₁₀ - 10 minute la microunde
8.	M₁₀₋₁₀Be-Na-Fe	M₁₀₋₁₀KSF-Na-Fe	M₁₀₋₁₀K10-Na-Fe	M₁₀ - 10 minute la microunde	M₁₀ - 10 minute la microunde
9.	In situ M₀₋₁₀Be-Na-Fe	In situ M₀₋₁₀KSF-Na-Fe	In situ M₀₋₁₀K10-Na-Fe	0	M₁₀ - 10 minute la microunde
10.	A₁A₁Be-Na-Fe 6mmoli	A₁A₁KSF-Na-Fe 6mmoli	A₁A₁K10-Na-Fe 6mmoli	A₁ - o zi la T⁰ camerei	A₁ - o zi la T⁰ camerei
11.	A₁A₁Be-NaFe-Al	A₁A₁KSF-Na-Fe-Al	A₁A₁K10-Na-Fe-Al	A₁ - o zi la T⁰ camerei	A₁ -o zi la T⁰ camerei

CAPITOLUL 4. Caracterizarea structurală și catalitică

4.1. Caracterizarea structurală

Caracterizarea structurală a argilelor materii prime și a argilelor modificate chimic prin stâlpuire cu fier s-a realizat prin: analiza izotermelor de adsorbție/desorbție cu azot și a *suprafeței specifice* (metoda BET, t - Plot, BJH); analiza *difractogramelor* DRX (difracție cu raze X); analiza spectrelor FTIR (*spectroscopia în infraroșu cu transformanta Fourier*) și prin analiza elementară EDAX –SEM.

4.1.1. Analiza izotermelor de adsorbție/desorbție cu azot și a suprafeței specifice

Izotermele de adsorbție/desorbție cu azot corespunzătoare materiei prime *Be-Na* și celui mai reprezentativ catalizator obținut în acest studiu, respectiv *M₀₋₁₀Be-Na-Fe* sunt redată în figurile 4.1 și 4.2.

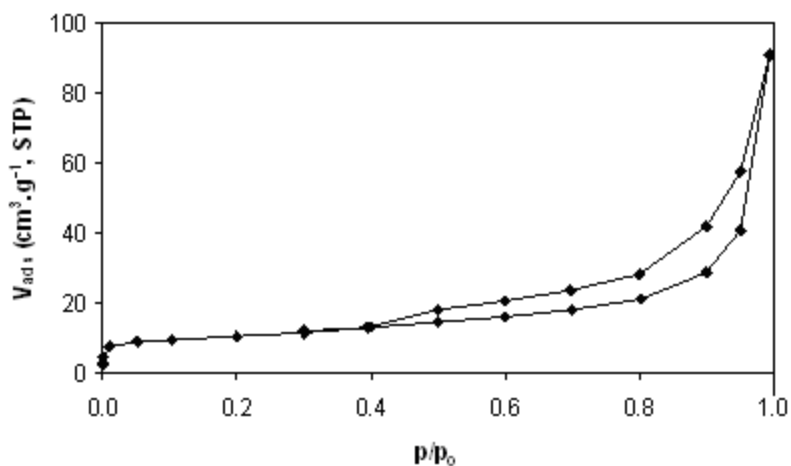


Figura 4.1. Izoterma de adsorbție-desorbție cu azot pentru *Be-Na*

(p/p_0) - presiunea de saturație a vaporilor adsorbatului la temperatura de adsorbție

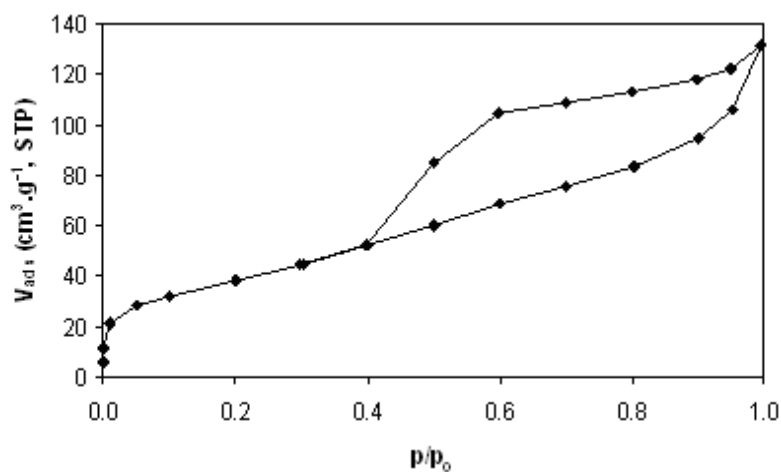


Figura 4.2. Izoterma de adsorbție-desorbție cu azot pentru *M₀₋₁₀Be-Na-Fe*

(p/p_0) - presiunea de saturație a vaporilor adsorbatului la temperatura de adsorbție

Prin compararea izotermei din figura 4.1 cu formele tipice IUPAC publicate în lucrări de specialitate (Banković și colab., 2009; Everett, 1972; Kaneko, 1994) se constată că aceasta este de tip IV cu histerezis de tip H1, de unde rezultă că materialul testat este cu *preponderență mezoporos*. Histerezisul de tip H1 are o buclă îngustă cu două brațe aproape verticale și paralele. Această formă a histerezisului este deseori asociată cu adsorbantii formați din aglomerate cu o distribuție îngustă a mărimii porilor (PSD). Interpretarea izotermelor de adsorbție - desorbție oferă o informație importantă asupra structurii adsorbantului. Parametrii care pot fi stabiliți pe baza acestora sunt: suprafața specifică, volumul porilor, distribuția mărimii porilor și dimensiunea medie a porilor. Mai mult, se pot obține și informații calitative cu privire la structură.

Transformările majore induse de modificarea chimică a argilei de tip *bentonită sodică*, au fost: *suprafața specifică crește de la 37,5 m²/g pentru materia primă la 139,6 m²/g pentru materialul M₀₋₁₀Be-Na-Fe*, în timp ce *dimensiunea medie a porilor scade de la 15,4 nm în Be-Na la 5,85 nm în M₀₋₁₀Be-Na-Fe*. Rezultă că ambele materiale sunt cu preponderență mezoporoase.

Curba de distribuție a *dimensiunii porilor după metoda BJH* (figurile 4.3 și 4.4) obținută pentru *Be-Na* și *M₀₋₁₀Be-Na-Fe* indică o suprafață cumulativă de adsorbție de 143,6 m²/g și 393 m²/g.

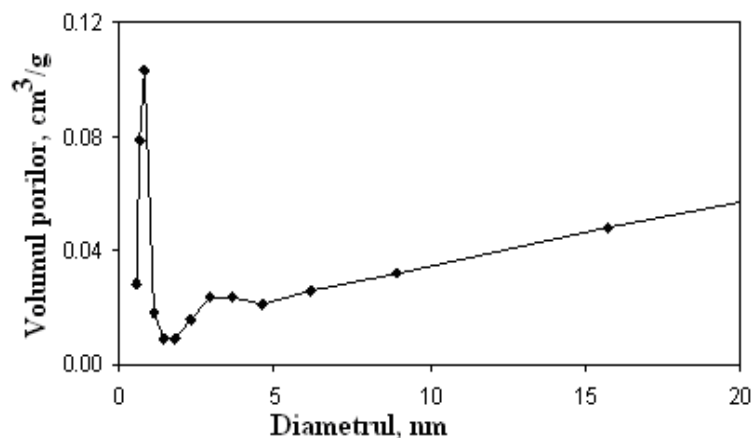


Figura 4.3. Distribuția dimensiunii porilor după metoda BJH pentru Be-Na

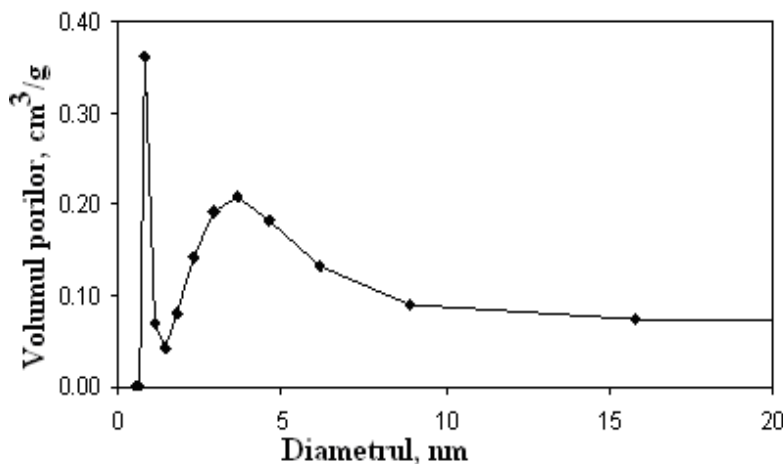


Figura 4.4. Distribuția dimensiunii porilor după metoda BJH pentru M₀₋₁₀Be-Na-Fe

4.1.2. Difrakția cu raze X (DRX)

4.1.2.2. Rezultate și discuții

Difractogramele specifice celor trei materii prime utilizate și argilelor $M.C.Fe^{+3}$ sunt prezentate în figurile 4.5, 4.6 și 4.7.

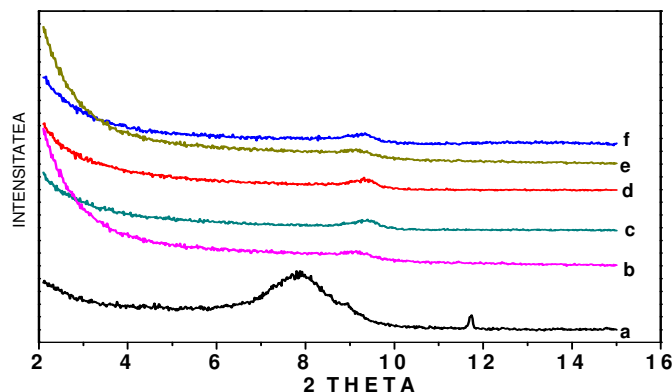


Figura 4.5. Difractogramele specifice argilei de tip *Be-Na* materie primă și $A.M.C.Fe^{+3}$

- (a) materie primă Be-Na (Aldrich); (b) $M_{5-10}Be-Na-Fe$;
(c) $A_1A_1Be-Na-Fe$; (d) In situ $M_{0-10}Be-Na-Fe$;
(e) $A_1A_1Be-Na-Fe-6$ mmoli; (f) $A_1A_1 Be-Na-Fe-Al$.

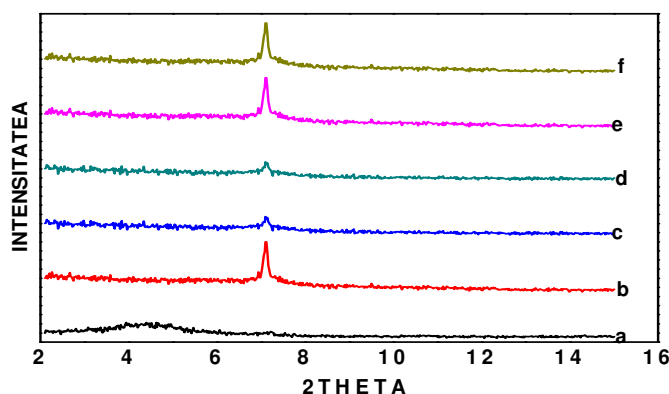


Figura 4.6. Difractogramele specifice argilei de tip montmorilonitic *KSF* materie primă și $A.M.C.Fe^{+3}$

- (a) materie primă KSF(Aldrich); (b) $M_{5-10}KSF-Na-Fe$;
(c) $A_1A_1 KSF-Na-Fe$; (d) In situ $M_{0-10} KSF- Na-Fe$;
(e) $A_1A_1KSF-Na-Fe-6$ mmoli; (f) $A_1A_1 KSF-Na-Fe-Al$.

Valorile distanțelor bazale sunt importante, deoarece indică informații clare despre modul în care a avut loc modificarea chimică a argilei. În ceea ce privește realizarea procesului de stâlpuire, valorile suprafeței specifice care indicau o creștere a acesteia, fiind caracteristice unei modificări a structurii argilei, nu sunt însă în acord cu rezultatele analizei DRX, ale argilei $M.C.Fe^{+3}$ obținute din *Be-Na*.

Ținând cont doar de analizele DRX (figurile 4.5, 4.6 și 4.7) acestea nu indică cu claritate dacă stâlpuirea a avut loc sau nu. Doar deplasarea reflecție de la 1 nm (pentru Na-bentonite) la 1,6 - 2,0

nm (pentru bentonitele stâlpuite) poate să dovedească că stâlpuirea a avut loc (Azooouz și colab., 1996).

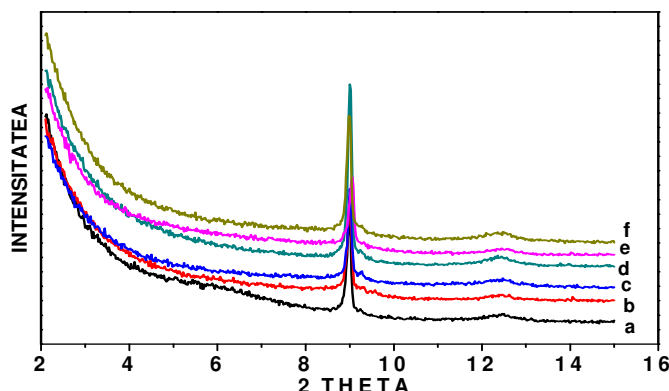


Figura 4.7. Difractogramele specifice argilei de tip montmorilonitic K10 materie primă și A.M.C.Fe⁺³
(a) materie primă K10 (Aldrich); (b) M₅₋₁₀ K10-Na-Fe;
(c) A₁A₁ K10-Na-Fe; (d) In situ M₀₋₁₀ K10-Na-Fe;
(e) A₁A₁K10-Na-Fe-6 mmoli; (f) A₁A₁ K10-Na-Fe-Al.

4.1.3 Spectrometria bazată pe transformanta Fourier (FTIR)

4.1.3.2. Rezultate și discuții

Analiza FTIR realizată este o analiză calitativă, care precizează dacă stâlpuirea a avut loc. În figurile 4.8, 4.9, și 4.10, sunt prezentate spectrele FTIR pentru cele trei materii prime utilizate și pentru argilele M.C.Fe⁺³, îmbătrânite prin intermediul microundelor timp de 10 minute.

Literatura de specialitate menționează faptul că, după stâlpuirea argilelor se observă o scădere a intensității picului benzii la 470 cm⁻¹ care corespunde cu vibrația de întindere a legăturii Al-O și o deplasare a vibrației de alungire a legăturii Si-O-Si la 1033 cm⁻¹ către frecvențe mai mari. Benzile de la 917 cm⁻¹ (deformația legăturii OH - în legătură cu 2 Al⁺³) și 848 cm⁻¹ (deformațiile OH - alături de Al⁺³, Mg⁺²) scad în intensitate după stâlpuire (Balci și colab., 2009). Toate acestea se regăsesc doar în cazul argilei bentonitice stâlpuite, respectiv M₀₋₁₀ Be-Na-Fe (figura 4.8).

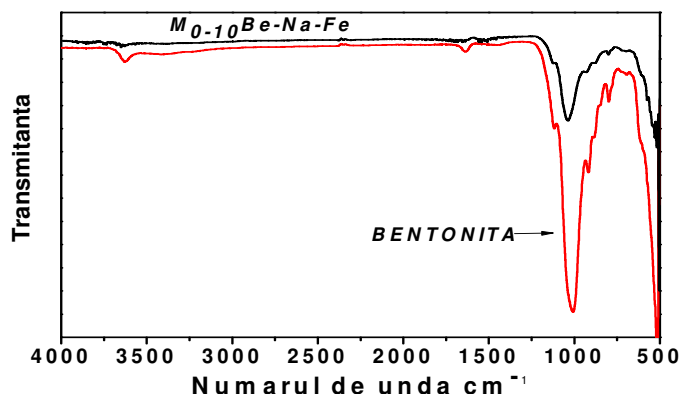


Figura 4.8. Spectrele FTIR a argilei materiei prime de tip bentonită sodică și a catalizatorului M₀₋₁₀Be-Na-Fe obținut prin îmbătrânirea cu microunde

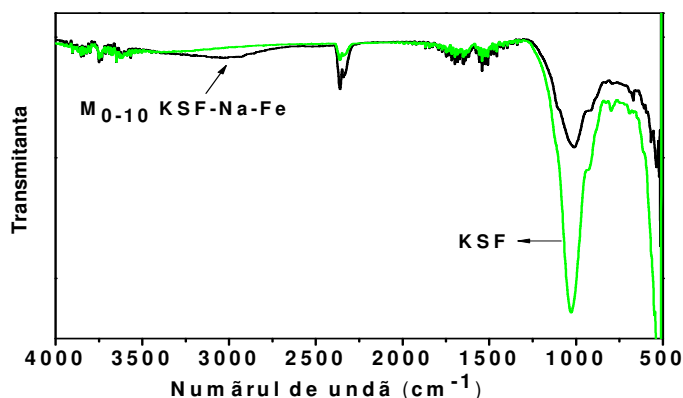


Figura 4.9. Spectrele FTIR a argilei montmorilonitice de tip KSF și a catalizatorului $M_{0.10}KSF-Na-Fe$ obținut prin îmbătrânirea cu microunde

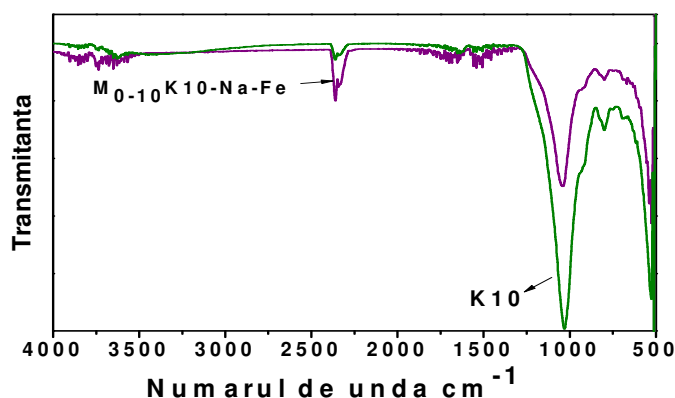


Figura 4.10. Spectrele FTIR a argilei montmorilonitice de tip K10 și a catalizatorului $M_{0.10}K10-Na-Fe$ obținut prin îmbătrânirea cu microunde

Stâlpuirea este pusă în evidență și prin banda de la 3000 cm^{-1} datorată vibrației de întindere a -OH legat de ioni metalici. Intensitatea picului de la 3640 cm^{-1} , atribuit vibrației de întindere a legăturii Fe – OH din structura octaedrică scade după stâlpuire în timp ce banda largă la 3440 cm^{-1} corespunzătoare apei adsorbite interlamelar devine dominantă. Banda corespunzătoare apei interlamelare de la 3224 cm^{-1} dispare complet după stâlpuire (Balci și colab., 2009).

Din figura 4.8 se observă faptul că, după stâlpuire are loc o deplasare a vibrației de alungire a legăturii Si – O – Si la 1033 cm^{-1} către frecvențe mai mari (Balci și colab., 2009).

Intensitatea ridicată a picului de la 3620 cm^{-1} (figura 4.8), este un comportament tipic smectitelor, cu o cantitate mare de Al în structura octaedrică, intensitatea scade după procesul de modificare chimică prin stâlpuire (Kurian și colab., 2005).

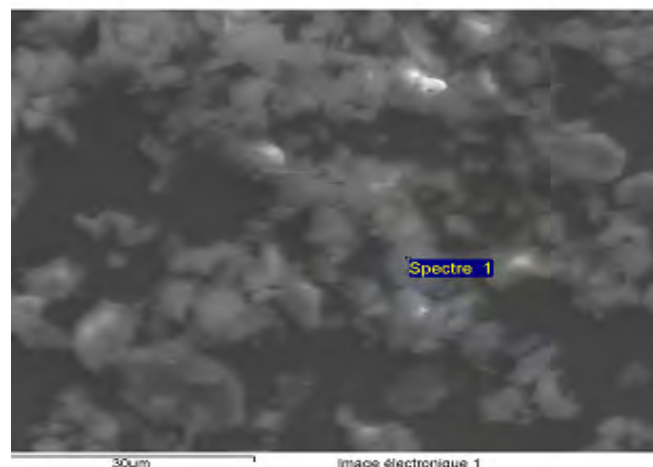
O altă observație importantă este formarea unei noi benzi în domeniul $3740 - 3770\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.8) specifică argilelor stâlpuite (Kurian și colab., 2005).

Probele obținute prin modificarea chimică a argilei de tip montmorilonitic KSF (figura 4.9) și K10 (figura 4.10), spre deosebire de materialul $M_{0.10}Be-Na-Fe$ (figura 4.8), nu prezintă aceste caracteristici, deci stâlpuirea a avut loc doar în primul caz.

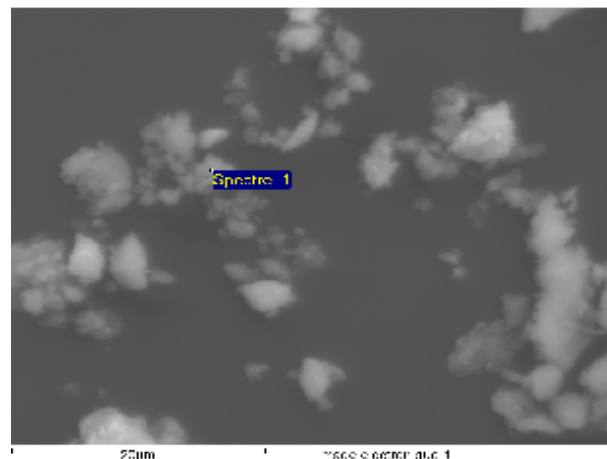
4.1.4. Analiza EDAX- SEM

4.1.4.2. Rezultate și discuții

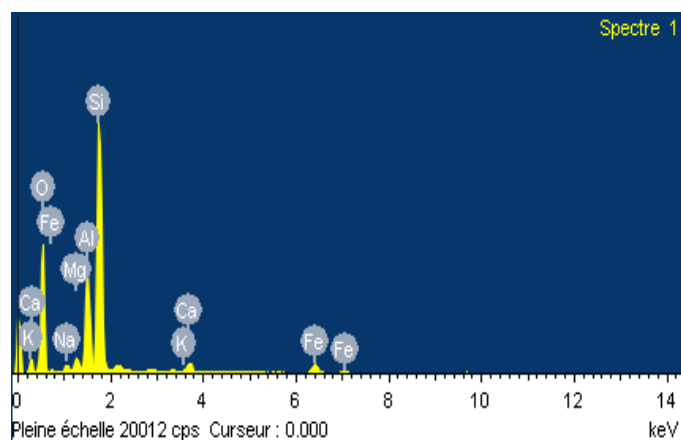
Analiza elementară prin EDAX efectuată pentru materia primă *Be-Na* și catalizatorul reprezentativ obținut din aceasta $M_{0-10}Be-Na-Fe$ (figura 4.11.), arată faptul că materia primă de tip bentonită este alcătuită din Si, Al, O, Mg, Fe, Ca, Na și K.



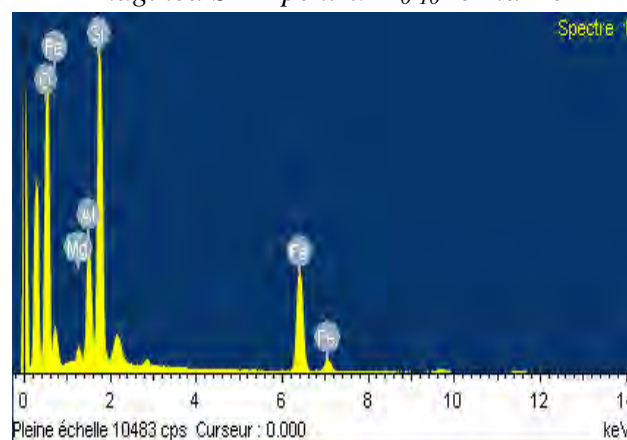
Imaginea SEM pentru *Be-Na*



Imaginea SEM pentru $M_{0-10}Be-Na-Fe$



Graficul EDAX pentru *Be-Na*



Graficul EDAX pentru $M_{0-10}Be-Na-Fe$

Figura 4.11. Analiza EDAX-SEM - pentru punctul 1

Din analiza EDAX făcută în două puncte distincte, asupra argilelor $M.C.Fe^{+3}$ reiese o creștere a conținutului de fier în comparație cu materia primă, ceea ce este în acord cu faptul că această probă a fost intercalată cu fier. Un conținut relativ ridicat de fier, nu înseamnă că argila a fost stâlpuită. Fierul se poate afla sub forma de oxid cristalin sau amorf, dar neavând structura dorită de stâlp.

4.2. Activitatea catalitică

4.2.1. Protocol experimental

Oxidarea fenolului s-a realizat într-un reactor din sticlă cu o capacitate de 500 mL, deschis (mediu atmosferic), termostatat la 298 K cu agitare perfectă, prin utilizarea unui agitator magnetic.

Catalizatorul solid de tip argilă $M.C.Fe^{+3}$ a fost introdus în soluția apoasă sintetică de fenol (250 mg/L), sub agitare continuă. După stabilizarea temperaturii la valoarea aleasă, (respectiv

temperatura mediului ambiant) și după corecția pH-ului cu ajutorul soluțiilor de HNO₃ 0,1 N și NaOH 0,1 N s-a adăugat o soluție de H₂O₂ 6 %. Momentul adăugării soluției de peroxid este considerat, *timpul zero al reacției*. Soluția de H₂O₂ a fost adăugată, astfel încât să se respecte raportul H₂O₂/fenol, o condiție esențială pentru realizarea testelor, care corespunde cantității stoechiometrice, necesară pentru o completă oxidare a fenolului până la CO₂ (raport molar H₂O₂/fenol = 14/1) din soluția sintetică de fenol inițială.

4.2.2. Metoda

Procesul de oxidare a fost urmărit din punct de vedere al evoluției în timp a concentrației fenolului, utilizând metoda spectrofotometrică cu 4 - aminoantipirină (SR ISO 6439 - noiembrie, 2001) folosind un spectrofotometru Thermo Spectronic Genesys 20.

Activitatea catalitică a materialelor sintetizate (A.M.C.Fe⁺³) este evaluată prin constanta de viteză într-o reacție de tip Fenton (Fe³⁺/H₂O₂) de degradare a fenolului din apă. Mecanismul degradării fenolului, include următoarele reacții:



Activitatea catalitică este evaluată prin constanta de viteză, considerând o reacție de ordinul 1. Viteza reacției de consum a lui RH este:

$$r_{\text{fenol}} = k \cdot C_{\text{fenol}} \cdot C_{\text{HO}^\bullet} \quad (4.10)$$

unde C_{fenol} - concentrația fenolului

La o concentrație constantă a HO[•] viteza de reacție devine:

$$-\frac{dC_{\text{fenol}}}{dt} = r_A = k_1 \cdot C_{\text{fenol}} \quad (4.11)$$

- unde

$$k_1 = k \cdot C_{\text{HO}^\bullet}$$

Prin integrarea ecuației (4.11.) în cazul acestei lucrări, s-a obținut următoarea relație:

$$\int_{C_A^0}^{C_A} -\frac{dC_{\text{fenol}}}{C_{\text{fenol}}} = k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_{\text{fenol}}^0}{C_{\text{fenol}}} = k_1 \cdot t \quad (4.12)$$

C_{fenol}^0 - concentrația inițială a fenolului

C_{fenol} - concentrația finală a fenolului

Măsurând în timp concentrația fenolului se obține curba cinetică din figura 4.14.

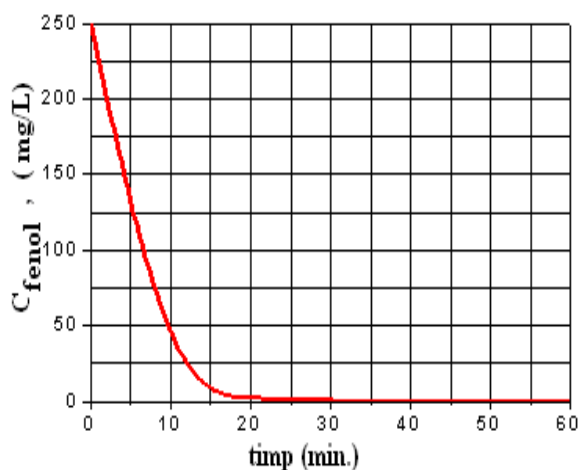


Figura 4.14. Curba cinetică

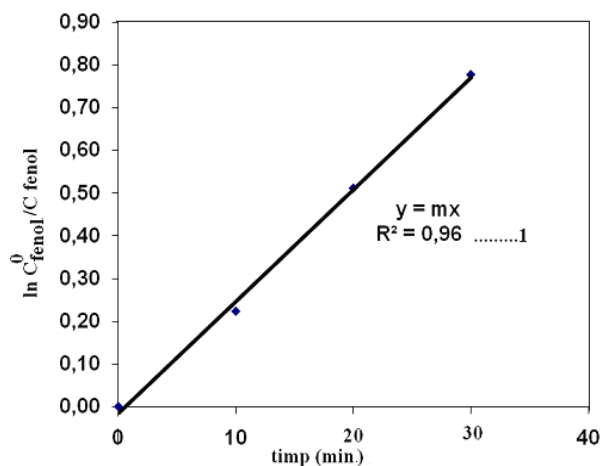


Figura 4.15. Determinarea constantei de ordinul I

Pentru confirmarea ordinului de reacție, datele sunt prezentate sub formă logaritmică în figura 4.15. Valoarea lui k_1 (m) obținută din figura 4.15 este *constanta aparentă de ordinul I*, valabilă la un set de factori care influențează viteza procesului (tabel 4.7).

Tabelul 4.7. Factorii care influențează procesul de oxidare a fenolului

Nr. crt.	Factor	Valori
1.	Tipul de catalizator (m^2/g): M ₀₋₁₀ Be-Na-Fe M ₀₋₁₀ KSF -Na-Fe M ₀₋₁₀ K10-Na-Fe	139,6 101,2 232
2.	Raportul solid/lichid (R_1) (g/L)	0; 2,5 ; 5; 10; 15; 20
3.	Raportul $n^0H_2O_2/n^0fenol$ (R_2) (mol/mol)	10; 14; 20
4.	pH-ul reacției	2,5; 3,5; 4,5; 5,5; 7
5.	Temperatura (K)	298
6.	Concentrația fenolului (mg/L)	250

4.2.3. Rezultate și discuții

Pentru a ilustra influența tipului de solid, în funcție de metoda de obținere asupra oxidării fenolului, s-au trasat curbe C_{fenol} - timp, la valori constante a următorilor factori: $T = 298$ K, $C_{fenol}^0 = 250$ mg/L, $pH = 3,5$, $R_1 = 5$ g/L; $R_2 = 14$ mol/mol, pe o perioadă maximă de 60 minute. Reprezentarea grafică a fost realizată pentru cele trei tipuri de argilă și particularizată pentru următoarele metode de obținere a argilelor M.C.Fe⁺³:

- Prin metoda clasică de îmbătrânire la temperatura camerei (metoda ex-situ)
- Prin metoda de îmbătrânire prin intermediul microundelor (metoda ex-situ)
- Prin metoda de îmbătrânire prin intermediul microundelor (metoda in-situ)
- Prin metoda introducerii a doi cationi Al⁺³ și Fe⁺³ (metoda ex-situ)

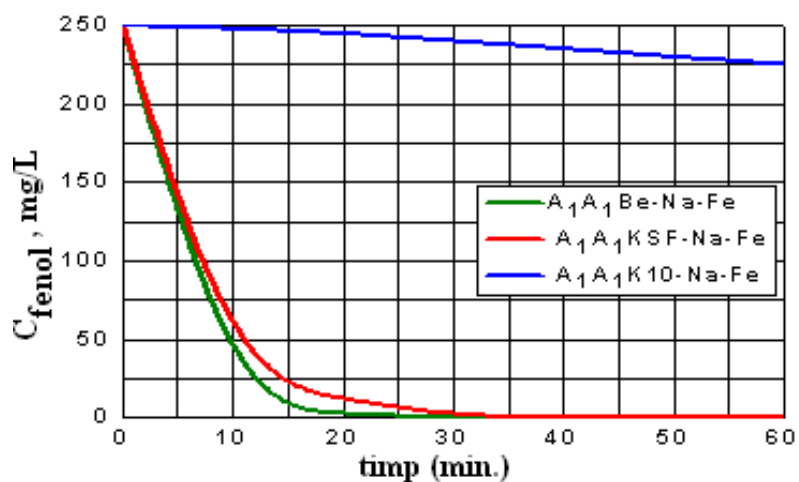


Figura 4.16. Influența A.M.C.Fe⁺³ obținute prin metoda de îmbătrânire la temperatura camerei timp de 1 zi

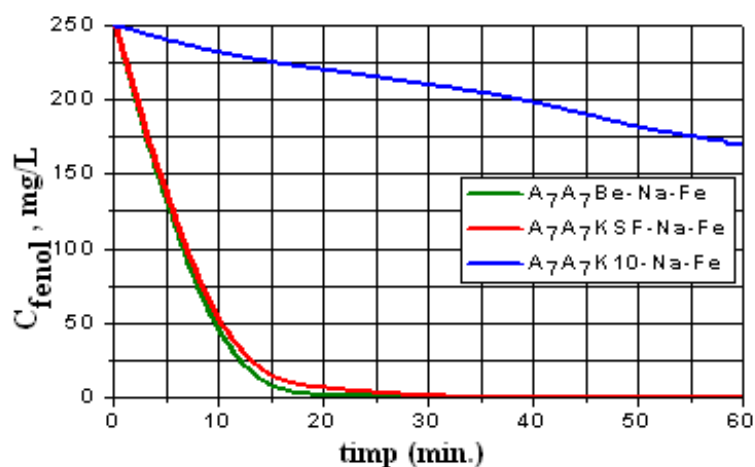


Figura 4.17. Influența A.M.C.Fe⁺³ obținute prin metoda de îmbătrânire la temperatura camerei timp de 7 zile

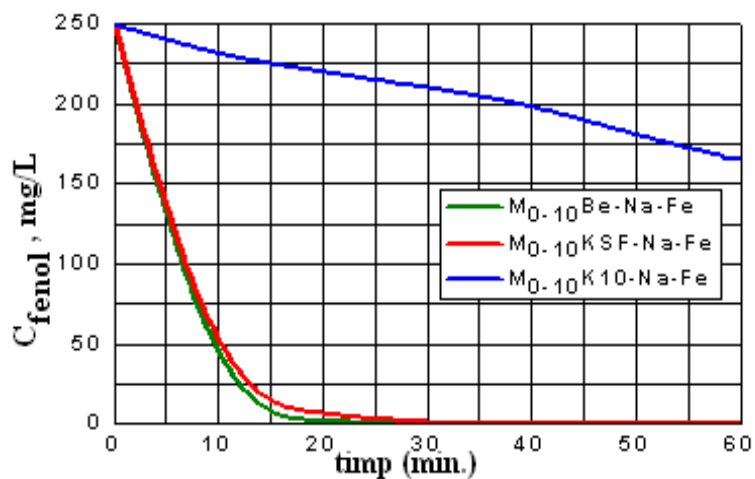


Figura 4.18. Influența A.M.C.Fe⁺³ obținute prin metoda de îmbătrânire prin intermediul microundelor

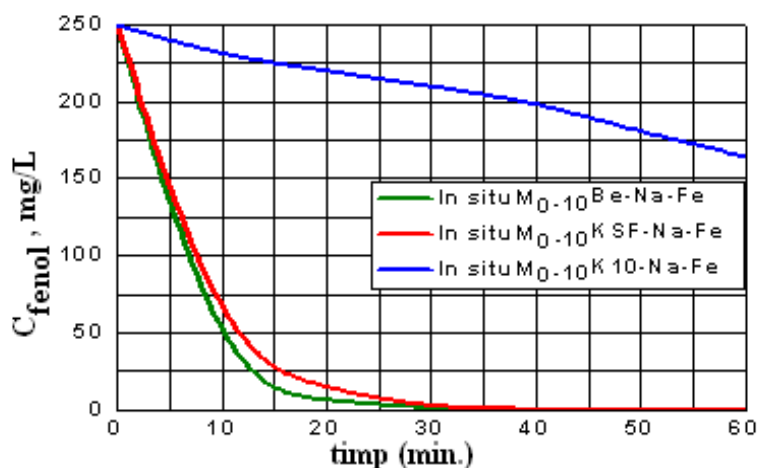


Figura 4.19. Influența A.M.C.Fe⁺³ obținute prin metoda in-situ

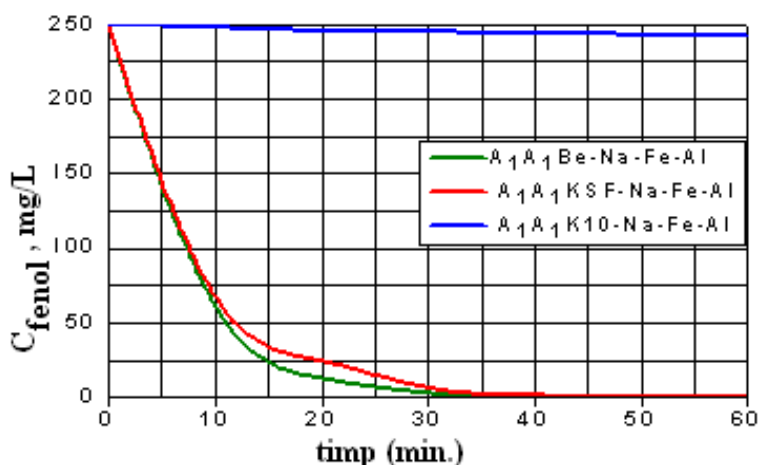


Figura 4.20. Influența A.M.C.Fe⁺³ obținute prin metoda introducerii a doi cationi Al⁺³ și Fe⁺³

Cele trei tipuri de argilă folosite ca materie primă, cu suprafețe specifice diferite, s-au comportat diferit. Activitatea catalitică a *bentonitei sodice naturale* (37,5 m²/g), folosită ca materie primă la obținerea catalizatorilor testați, prezintă rezultatele cele mai favorabile în procesul de degradare a fenolului. În schimb, utilizarea *montmorilonitului KSF* (suprafață specifică de 106 m²/g), și a *montmorilonitului K10* (suprafață specifică de 240 m²/g) cu suprafețe specifice crescute prin activare acidă înainte de a fi comercializate, îngreunează procesul de stâlpuire.

Din rezultatele prezentate sub formă grafică, figura 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 (influența tipului de solid asupra activității catalitice), se observă că în toate cazurile, *bentonita sodică* comercială este singura din cele trei argile (utilizate ca materii prime la obținerea de argile stâlpuite) care conduce la o degradare totală a fenolului într-un timp scurt (50 - 60 minute).

Catalizatorii obținuți din *bentonita sodică* comercială (care a condus la o degradare totală a fenolului) și *montmorilonitul KSF* (care a condus la o degradare parțială a fenolului pe o perioadă maximă de 60 minute) sunt considerate materialele cele mai performante pentru un proces de degradare a fenolului. Performanța catalizatorilor asupra conversiei fenolului este prezentată în cele ce urmează conform factorilor prezentați în tabelul 4.7. Activitatea catalică a fost studiată în reactorul cu agitare continuă, timp de 60 minute.

4.2.3.1. Gradul de conversie al fenolului în funcție de tipul de catalizator

Din rezultatele prezentate în figura 4.21, se observă faptul că, singurul catalizator care conduce la o conversie totală a fenolului în doar 50 minute, este acela obținut din bentonită sodică. Prin testarea catalizatorului obținut din KSF, după 50 minute a rezultat o conversie de 98 %, iar prin testarea catalizatorului obținut din K10 a rezultat o conversie de 28 %. Ținând cont de acestea, s-a selectat catalizatorul derivat din bentonită sodică ($M_{0-10}Be-Na-Fe$) ca și material reprezentativ pentru procesul de degradare a fenolului printr-un proces de tip Fenton.

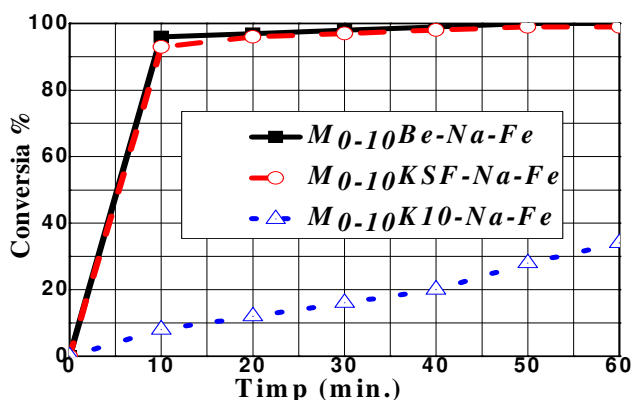


Figura 4.21. Influența tipului de catalizator asupra gradului de conversie a fenolului

$T = 298\text{ K}$, $C_{\text{fenol}}^0 = 250\text{ mg/L}$, $R_1 = 5\text{ g/L}$;
 $R_2 = 14\text{ mol/mol}$; $\text{pH} = 3,5$

4.2.3.2. Gradul de conversie al fenolului în funcție de cantitatea de catalizator

Din datele experimentale prezentate sub formă grafică în figura 4.22, gradul de conversie al fenolului a fost de 99,66 % la o cantitate de 2,5 g/L catalizator și de 100 % prin utilizarea de 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L și 20 g/L catalizator. În prezentul studiu s-au obținut *performanțe catalitice* prin utilizarea a 5g/L catalizator într-un timp scurt de reacției (50 minute).

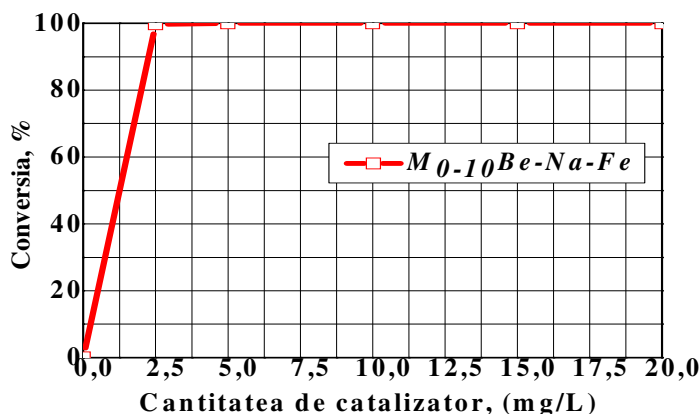


Figura 4.22. Influența cantității de catalizator asupra conversiei fenolului

$T = 298\text{ K}$, $C_{\text{fenol}}^0 = 250\text{ mg/L}$, $R_2 = 14\text{ mol/mol}$; $\text{pH} = 3,5$

Timpul minim de oxidare totală a fenolului în prezența catalizatorilor (obținuți din argile modificate chimic prin stâlpuire) găsit și relatat în literatura de specialitate a fost atins în 60 minute

(Catrinescu și colab., 2003), respectiv 90 minute (Timofeeva și colab., 2009) și 240 minute, întâlnit mai des în literatură (Sanabria și colab., 2009; Carriazo și colab., 2005; Barrault și colab., 2000). În aproape toate cazurile de sus menționate cu excepția unui singur studiu de cercetare, relatat (Catrinescu și colab., 2003) cantitatea de catalizator găsită și utilizată în literatură a fost 10 g/L.

4.2.3.3. Gradul de conversie al fenolului în funcție de raportul molar peroxid/fenol ($R_2 = n^0 H_2O_2/n^0 \text{ fenol}$, mol/mol)

Gradul de conversie al fenolului (figura 4.23) a fost de 99,99 % prin utilizarea raportului molar peroxid/fenol = 10, iar o conversie de 100 % a fost atinsă prin creșterea acestui raport (respectiv, 14 și 20). Din analiza rezultatelor experimentale prezentate sub formă grafică, se observă că raportul molar peroxid/fenol ≥ 14 , este favorabil procesului de degradare a fenolului, ceea ce este în acord cu literatura de specialitate (Carriazo și colab., 2005; Catrinescu și colab., 2003; Shaobin și colab., 2008; Timofeeva și colab., 2005) privind procesul de tip Fenton.

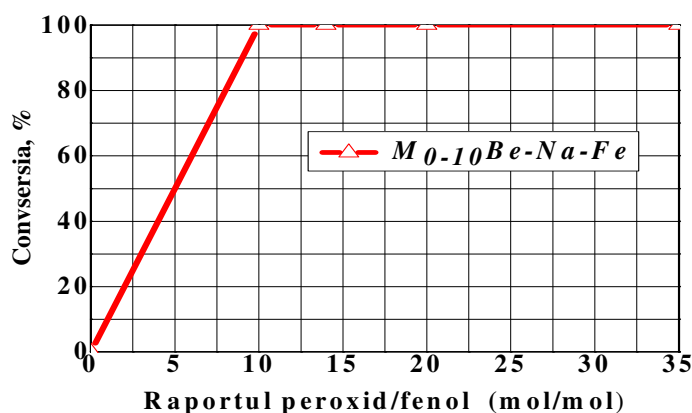


Figura 4.23. Influența raportului peroxid/fenol asupra conversiei fenolului
 $T = 298 \text{ K}$, $C_{\text{fenol}}^0 = 250 \text{ mg/L}$, $R_1 = 5 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3,5$

4.2.3.4. Gradul de conversie al fenolului în funcție de pH

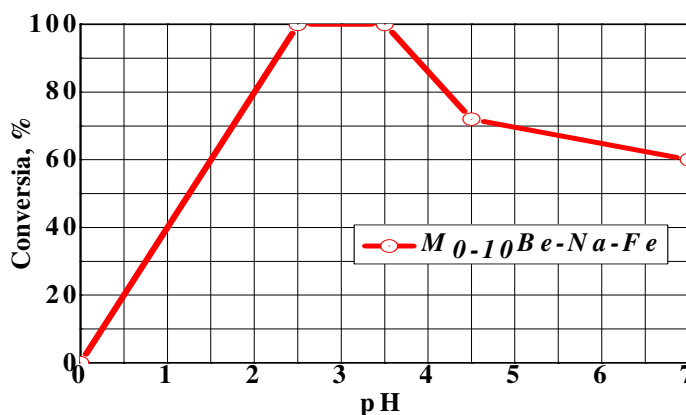


Figura 4.24. Influența pH-ului asupra conversiei fenolului
 $T = 298 \text{ K}$, $C_{\text{fenol}}^0 = 250 \text{ mg/L}$, $R_1 = 5$; $R_2 = 14$

Din datele experimentale, prezentate sub formă grafică (figura 4.24), se observă că există mari diferențe în ceea ce privește gradul de conversie a fenolului în domeniul de $\text{pH} = 2,5 - 7$. Conversia fenolului de 100 %, a fost atinsă numai în intervalul de $\text{pH} = 2,5 - 3,5$, o conversie de 72 % a fost atinsă la un $\text{pH} = 4,5$ și o conversie de 60 % a fost atinsă prin folosirea pH -ului neutru

4.3. Determinarea constantei de viteză (k) și a abaterii mediei pătratice (R^2)

Verificarea ipotezei că reacția este de ordinul 1, prin determinarea constantei de viteză (k) și a abaterii mediei pătratice (R^2) pentru fiecare probă testată în oxidarea fenolului, unde s-au obținut valori semnificative, prin scăderea concentrației fenolului într-un timp maxim de 60 minute, sunt prezentate sub formă grafică. Informațiile prezentate în acest subcapitol validează ipoteza mai sus menționată.

Proba $M_{0-10}\text{Be-Na-Fe}$

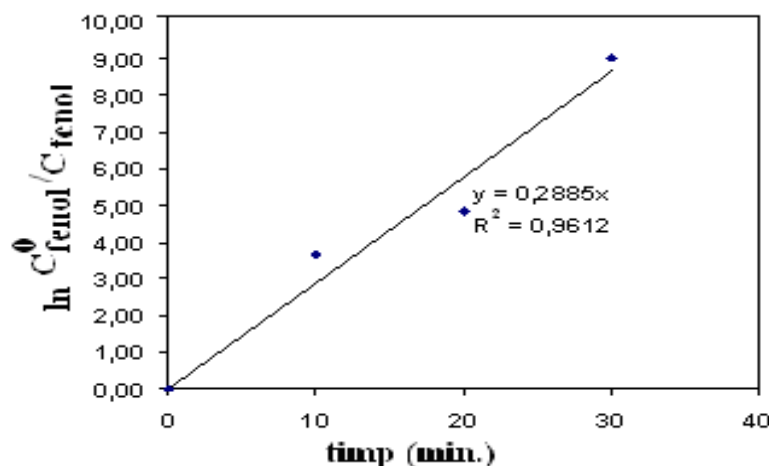


Figura 4.28. Determinarea constantei de ordinul 1 pentru proba $M_{0-10}\text{Be-Na-Fe}$

CAPITOLUL 5. Concluzii generale

În urma studiului **literaturii de specialitate**, prezentat în capitolele 1 și 2, reiese rolul dezvoltării procesului de stâlpuire a argilelor asupra metodelor de îndepărtare a fenolului din apă.

Interesul asupra modificării argilelor prin stâlpuire, a apărut din anul 1970 când s-a constatat că introducerea de cationi specifici în structura argilelor printr-un proces de stâlpuire, reprezintă o metodă eficientă care îmbunătățește proprietățile catalitice și de adsorbție. Totuși, argilele modificate chimic prin stâlpuire, nu au fost utilizate drept catalizatori comerciali, datorită procesului de stâlpuire dezvoltat la nivel de laborator care este dificil de extins la nivel industrial. Metoda de laborator este bazată pe amestecul unei suspensii de *argilă diluată* cu o soluție de *stâlpuire diluată*. Acest proces laborios și îndelungat ca timp de desfășurare include 11 etape:

1. purificarea argilei;
2. uscarea și mojararea argilei;
3. schimbul ionic;
4. dispersarea argilei schimbată ionic în apă (1 - 2%);
5. prepararea unei soluții diluate de stâlpuire;
6. îmbătrânirea soluției diluate de stâlpuire (24 ore - lună);
7. adăugarea lentă a soluției de stâlpuire în prealabil îmbătrânită, în suspensia de argilă;
8. îmbătrânirea soluției intercalate (24 ore - lună);

9. spălarea repetată cu apă distilată, urmată de filtrare sau/și dializa materialului filtrat;
10. uscarea pastei concentrate rezultate;
11. calcinarea produsului uscat.

O metodă de obținere a argilelor modificate chimic prin stâlpuire în laborator, relatată de către o serie de cercetători, a descris condițiile de preparare a argilelor stâlpuite cu Al, cu un consum minim de timp și de apă, oferind în același timp o potențială extindere la scară comercială. Totuși, această metodă „concentrată” prin prepararea în prealabil a polihidroxidului de Al_{13} solid necesită timp, iar utilizarea clorhidrolului ca variantă de înlocuire a acestuia, crește costul procesului de stâlpuire.

Datele din literatura de specialitate rezumate în capitolul 2, prezintă studiile care au dus la dezvoltarea tehnologiilor de purificare a apei contaminate cu compuși organici (fenol). Aplicarea celei mai bune tehnologii este puternic dependentă de concentrația fenolului din ape, de coprezența altor contaminanți și de natura instalației în care a fost detectată această problemă. Dintre metodele actuale de eliminare a compușilor organici contaminanți, din apele reziduale, respectiv procese de adsorbție, procese biologice, incinerarea pe cale uscată și procesele de oxidare umedă, doar acestea din urmă au arătat o mare viabilitate și o eficiență relativă când poluanții se găsesc în fază apoasă.

Oxidarea catalitică umedă cu peroxid (CWPO) face parte din categoria proceselor de oxidare avansată (AOP) și reprezintă un proces eficient deoarece H_2O_2 este un oxidant puternic, iar condițiile de reacție în procesele în care H_2O_2 este folosit drept oxidant sunt apropiate de cele ambientale, permițând astfel tratarea unor cantități mari de apă poluată fără un consum mare de energie. Utilizarea reactivului Fenton este una dintre cele mai eficiente metode pentru generarea radicalilor $\bullet OH$. În plus, datorită simplității echipamentului și a condițiilor ușoare de operare (la presiune atmosferică și la temperatura camerei) *se consideră că este cea mai economică metodă alternativă de oxidare*. Mecanismul de generare a grupărilor $\bullet OH$ este bine stabilit în literatură și este destul de complex.

În scopul eliminării fenolului din apele uzate, literatura de specialitate indică utilizarea proceselor de oxidare *Fenton* (Fe^{2+}/H_2O_2) sau de *tip Fenton* (Fe^{3+}/H_2O_2), cu mențiunea că, aceste metode sunt sensibile la variații ale pH-ului, iar durata de oxidare a fenolului este foarte mare. Dintre solidele utilizate în aceste procese se remarcă argilele stâlpuite cu potențiale aplicații drept catalizatori. Acești catalizatori conferă un grad ridicat de conversie a poluantului și mai mult, o parte din acești catalizatori își mențin activitatea și după mai multe cicluri de utilizare. Studiarea argilelor modificate chimic prin stâlpuire în procesele *Fenton* și de *tip Fenton* au fost investigate deoarece costul de realizare a acestui proces este mic și procesul are loc în condiții blânde, la temperatura camerei, presiune atmosferică, iar peroxidul de hidrogen, argilele și sărurile de fier nu sunt toxice pentru mediu.

Pentru combaterea dezavantajelor metodelor de oxidare a fenolului, în prezenta lucrare se propune utilizarea catalizatorilor eterogeni pe bază de argile modificate chimic cu fier.

Scopul **cercetării proprii** prezentate în capitolul 3, este găsirea unei metode de obținere a argilelor stâlpuite în laborator, care să necesite timp scurt de preparare, preț scăzut și să poată fi aplicabilă la scară industrială.

Acest studiu s-a concentrat asupra eliminării dezavantajelor de obținere a argilelor M.C.S., intervenind în principal asupra timpului de îmbătrânire a agentului de intercalare și a argilei intercalate (timpul de îmbătrânire întâlnit în literatura de specialitate fiind de circa o lună).

Catalizatorii au fost obținuți prin intercalarea mai multor tipuri de argilă, de tipul smectitelor: *argilă naturală - bentonita Na autohtonă* (fără o purificare sau pretratare chimică prealabilă), de la Valea Chioarului, Maramureș, România; *argilă naturală - bentonita Ca autohtonă* (fără o purificare sau pretratare chimică prealabilă), de la Orașul Nou, Satu Mare, România; *argilă bentonită sodică, de la Sigma B3378*; *argilă montmorilonitică K10, de la Aldrich, Cat. 69866*; *argilă montmorilonitică KSF, de la Sigma-Aldrich, Cat. 28,153-0*.

În urma cercetării proprii s-a constatat faptul că, argilele naturale autohtone față de cele comerciale folosite ca materii prime îngreunează foarte mult realizarea etapei de schimb ionic și de intercalare din procesul de stâlpuire. După etapa de intercalare, probele au fost calcinate, mojarate și ulterior utilizate în procesul de oxidare a fenolului. Probele au fost puse în contact cu o soluție sintetică de fenol (250 mg/L), timp de patru ore. S-a observat faptul că, natura materiei prime, influențează procesul de oxidare a fenolului. Astfel, argilele M.C.S. care provin din bentonită indigenă, nu au contribuit la diminuarea concentrației inițiale de fenol din soluțiile sintetice iar fierul introdus în argilă, îngreunează operația de filtrare, etapă necesară obținerii soluției sintetice de fenol testată, pentru determinarea conținutului în fenol.

Ca urmare, au fost selectate pentru studiile ulterioare: argila montmorilonitică K10, de la Aldrich; argila montmorilonitică KSF, de la Sigma-Aldrich și argila comercială bentonita-Na, de la Sigma.

Rezultatele experimentale, discutate detaliat în capitolele 3 și 4, au permis formularea următoarelor concluzii:

1. În urma **cercetării proprii** de obținere a argilelor modificate chimic prin stâlpuire este recomandată, utilizarea ca materie primă a argilei comerciale de tip **bentonită sodică**, deoarece reduce extraordinar de mult durata de preparare a argilelor stâlpuite.

2. Simplificarea procesului de stâlpuire propus în această lucrare, s-a realizat prin:

a) **eliminarea etapei de purificare și de schimb ionic**;

b) **eliminarea unei etape de îmbătrânire** (a agentului de stâlpuire), folosind îmbătrânirea la microunde doar a argilei intercalate;

c) **diminuarea duratei de îmbătrânire a argilei intercalate** (de la zile până la săptămâni prin procedeul clasic de îmbătrânire) **la doar 10 minute prin utilizarea microundelor**.

Etapetele eliminate în acest studiu de cercetare implicau timp, o muncă laborioasă, consum mare de apă și energie.

Cu privire la etapa de schimb ionic, *bentonita* de la Aldrich nu necesită un schimb ionic în prealabil deoarece, aceasta se găsește sub formă sodică, în comparație cu necesitatea unui schimb ionic în prealabil pentru argila *montmorilonitică K10* și argila *montmorilonitică KSF*.

3. Pentru a obține un catalizator eficient, s-au utilizat două metode de intercalare: **ex-situ** și **in-situ**. Prin utilizarea metodei in-situ, durata operației de preparare a argilei modificate chimic cu fier este micșorată considerabil, deoarece se elimină o etapă din procesul de preparare a argilelor modificate chimic și anume prepararea anterioară a agentului de intercalare (caracteristică acestei metode). În urma analizei structurale, s-a constatat că **metoda in-situ nu conduce la formarea de catalizatori eficienți, ca cei obținuți prin metoda ex-situ**.

4. Pentru a testa catalizatorii obținuți prin cele două metode existente (**ex-situ** și **in-situ**), în prezenta lucrare s-a realizat un **studiu comparativ**. Avantajele utilizării catalizatorilor în degradarea fenolului, obținuți din *Be-Na* prin **metoda ex-situ** au constat într-un timp mai mic de degradare totală a fenolului (50 minute), caz comparat cu cei rezultați prin **metoda in-situ** care au condus la o degradare parțială a fenolului în 50 minute ($C_{\text{fenol}} = 0,01 \text{ mg/L}$).

Rezultatele studiului au permis selectarea metodei ex-situ de preparare a argilelor modificate chimic cu fier pentru studiile ulterioare.

5. Prin testarea catalizatorilor obținuți prin variația cantității de fier: 4 mmoli Fe^{+3}/g argilă respectiv 6 mmoli Fe^{+3}/g argilă, s-a evidențiat faptul că, **activitatea catalitică cea mai ridicată nu corespunde întotdeauna conținutului maxim de Fe din catalizator**, mai relevantă este dispersia uniformă a Fe în catalizatorul sintetizat.

6. Rezultatele prezentului studiu indică și faptul că activitatea argilelor stâlpuite într-un proces de oxidare catalitică umedă cu peroxid printr-un proces Fenton nu a fost împiedicată de un conținut ridicat de Fe din catalizator, **s-a constatat că, o cantitate de 4 mmoli Fe/g argilă este optimă pentru obținerea unui catalizator eficient pentru degradarea fenolului**.

7. Introducerea a doi cationi Fe și Al (cel din urmă fiind cel mai studiat și cunoscut în literatura de specialitate) a condus în urma caracterizării structurale și catalitice la obținerea unor catalizatori inferiori **argilelor stâlpuite doar cu Fe**.

8. Materiile prime și argilele modificate chimic cu fier, au fost **caracterizate din punct de vedere structural** prin: analiza *izotermelor de adsorbție/desorbție* cu azot și a *suprafeței specifice* (metodele BET, t - Plot, BJH); analiza *difractogramelor* DRX (difracție cu raze X); analiza spectrelor FTIR (*spectroscopia în infraroșu cu transformanta Fourier*) și prin analiza *elementară* EDAX-SEM.

9. Transformările majore induse de modificarea chimică a argilei de tip *bentonită sodică* cu fier, sunt:

-suprafața specifică crește de la **37,5 m²/g pentru bentonita sodică (Be-Na)** la **139,6 m²/g pentru M₀₋₁₀Be-Na-Fe** ;

-dimensiunea medie a porilor scade de la **15,4 nm Be-Na** la **5,85 nm pentru M₀₋₁₀Be-Na-Fe**. Rezultă că ambele materiale sunt cu preponderență mezoporoase. Proprietățile argilelor stâlpuite care afectează în mod semnificativ comportarea lor catalitică sunt reprezentate de porozitate și aciditate. Faptul că porozitatea scade, iar suprafața specifică crește, poate fi considerat ca fiind un semn bun că stâlpuirea a avut loc.

10. Din rezultatele analizelor BET, se observă că suprafața specifică a argilei modificate chimic prin stâlpuire provenită din materia primă *Be-Na* comercială crește într-o proporție mai mare prin aplicarea microundelor ca etapă de îmbătrânire, aceasta dovedind **eficacitatea microundelor asupra structurii catalizatorului**.

11. În cazul argilelor de tip *K10*, *KSF* și *Be-Na* folosite ca materie primă se constată prin analiza DRX, că încorporarea cationilor de Fe⁺³ în structura argilelor nu influențează pozitiv valorile distanței bazale a noilor structuri, acestea fiind mai mici sau egale cu distanța bazală (d₀₀₁) a argilelor – materii prime. În ceea ce privește confirmarea realizării procesului de stâlpuire, valorile suprafeței specifice care indicau o creștere a acesteia, nu sunt în acord cu rezultatele analizei DRX ale argilelor *M.C.Fe⁺³* obținute din *Be-Na*. Analizele DRX în sine, nu sunt suficiente pentru a concluziona dacă procesul de stâlpuire a avut loc.

12. În urma analizei FTIR, în literatura de specialitate se menționează faptul că, intensitatea ridicată a picului de la 3620 cm⁻¹, este un comportament tipic smectitelor cu o cantitate mare de Al în structura octaedrică, această intensitate scăzând după procesul de modificare chimică prin stâlpuire. O altă observație importantă este formarea unei noi benzi în domeniul 3740 - 3770 cm⁻¹, specifică argilelor stâlpuite. Aceste observații și altele descrise în capitolul 4, se regăsesc doar la proba obținută din *Be-Na*, respectiv *M₀₋₁₀Be-Na-Fe*. Spre deosebire de materialul *M₀₋₁₀Be-Na-Fe*, probele obținute prin modificarea chimică a argilelor de tip *montmorilonitic KSF* și *K10*, nu prezintă aceste caracteristici, **deci stâlpuirea în urma analizei FTIR a avut loc doar în cazul argilei stâlpuite provenite din bentonită sodică**.

13. Analiza elementară prin EDAX-SEM indică pentru materia primă *Be-Na* și proba modificată chimic cu fier *M₀₋₁₀BeNaFe* faptul că, acestea sunt formate din Si, Al, O, Mg, Fe, Ca, Na și K. După procesul de stâlpuire cantitatea de Ca, Na și K., scade până la zero, acestea din urmă nemaigăsindu-se în catalizatorul derivat din materia primă. Lipsa acestor cationi este favorabilă unui proces de stâlpuire.

Din analiza EDAX-SEM realizată în două puncte asupra argilelor modificate chimic prin stâlpuire, reiese o creștere a conținutului de fier în comparație cu materia primă, ceea ce este în acord cu faptul că această probă a fost intercalată cu fier. În cazul unui conținut relativ ridicat de fier, nu se poate că argila a fost stâlpuită. Fierul se poate afla sub formă de oxid cristalin sau amorf, dar neprezentând structura clasică de stâlp. Cele două puncte analizate cu un conținut apropiat de fier indică faptul că, **metoda de preparare este eficientă pentru obținerea unor specii active de metal foarte bine dispersat**.

14. Deoarece se cunoaște faptul că, în procesele catalitice **suprafața specifică** joacă un rol important, s-a plecat de la **trei tipuri de argilă** - materie primă, cu suprafețe specifice diferite, *Be-Na* (37,5 m²/g), *montmorilonit KSF* (106 m²/g) și *montmorilonit K10* (240 m²/g) și s-a urmărit influența acestor trei tipuri de material, asupra obținerii de catalizatori pentru degradarea fenolului din soluții apoase. **O suprafață specifică mare inițială** (a materiei prime), **indusă artificial, nu a condus la o activitate catalitică mare**, dimpotrivă cu cât suprafața a fost mai mare, cazul *montmorilonitului K10*, cu atât procesul de degradare a fenolului a fost îngreunat. Probele de catalizatori provenite din acesta, nu au dus la o degradare a fenolului pe o perioadă foarte lungă de 4 ore, caz comparat cu catalizatorii proveniți din bentonită sodică, în care degradarea totală a fenolului s-a realizat pe o perioadă de minimum 50 minute. **Bentonita sodică naturală**, folosită ca materie primă la obținerea catalizatorilor testați, a dus la obținerea celor mai favorabile rezultate în ceea ce privește **activitatea catalitică (conversia fenolului 100%)**. În schimb, *montmorilonitul KSF* (106 m²/g), și *montmorilonitul K10* (240 m²/g), deși prezintă suprafețe specifice crescute (datorită proceselor de activare acidă care stau la baza obținerii acestora înainte de a fi modificate chimic prin stâlpuire), îngreunează procesul de stâlpuire, dar și activitatea catalitică.

15. Prin testarea catalizatorului ($T = 298\text{ K}$, $C_{\text{fenol}}^0 = 250\text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3,5$, $R_1 = 5\text{ g/L}$; $R_2 = 14\text{ mol/mol}$) derivat din bentonită sodică ($M_{0-10}\text{Be-Na-Fe}$) s-a obținut o conversie de 100 % după 50 minute, prin testarea catalizatorului din KSF, s-a obținut o conversie de 98 %, iar prin testarea catalizatorului obținut din K10 s-a obținut o conversie de 28 %. Ținând cont de acestea, s-a selectat **catalizatorul derivat din bentonită sodică ($M_{0-10}\text{Be-Na-Fe}$) ca și material reprezentativ** pentru procesul de degradare a fenolului printr-un proces de tip Fenton.

16. Unul dintre cei mai promițători catalizatori pentru degradarea fenolului printr-un proces de tip Fenton este **$M_{0-10}\text{Be-Na-Fe}$** , atât din punct de vedere **structural, catalitic, cât și al metodei de preparare**. Acest catalizator este considerat reprezentativ, chiar dacă s-au obținut din punct de vedere catalitic, concentrații în fenol apropiate prin testarea catalizatorilor: $A_1A_1\text{Be-Na-Fe}$, $A_7A_7\text{Be-Na-Fe}$, $M_{5-10}\text{Be-Na-Fe}$ și $M_{10-10}\text{Be-Na-Fe}$, deoarece durata de obținere a catalizatorului $M_{0-10}\text{BeNaFe}$ este cea mai scurtă, deci și costul de preparare al acestuia este mai scăzut.

17. În urma **cercetării proprii** fenolul dintr-o soluție sintetică (250 mg/L), a fost **degradat total, după doar 50 minute prin utilizarea unei cantități de 5g/L de catalizator de tip $M_{0-10}\text{BeNaFe}$** . În raport cu rezultatele prezentate în literatura de specialitate, eliminarea fenolului s-a realizat în minim 1 oră și maxim 4 - 5 ore prin utilizarea argilelor stâlpuite cu Fe, Fe-Al, Cu-Al și Fe-Al-Ce.

18. Influența raportului molar **peroxid/fenol** (mol/mol) asupra degradării fenolului a fost evaluată tot pentru un singur tip de catalizator, respectiv $M_{0-10}\text{Be-Na-Fe}$. Din datele experimentale obținute se observă faptul că, raportul molar **peroxid/fenol ≥ 14** , este favorabil procesului de degradare totală a fenolului, ceea ce este în acord cu literatura de specialitate privind procesul de tip Fenton.

19. **Influența pH-ului** asupra îndepărtării fenolului prin utilizarea argilelor modificate chimic cu fier (prin stâlpuire) drept catalizatori, a fost studiată prin utilizarea mai multor soluții de pH (domeniu de $\text{pH} = 2,5 - 7$). Din datele experimentale prezentate în capitoul 4, s-a observat că după 60 de minute există mari diferențe în ceea ce privește gradul de îndepărtare a fenolului în domeniul de $\text{pH} = 2,5 - 7$, un $\text{pH} > 4,5$ conducând la o degradare inefficientă a fenolului.

20. Activitatea catalitică a fost evaluată prin **constanta de viteză, considerând o reacție de ordinul 1**. Verificarea ipotezei că reacția este de ordinul 1, s-a realizat prin determinarea **constantei de viteză (k)** și a **abaterii mediei pătratice (R^2)** pentru fiecare material sintetizat care a obținut scăderi semnificative ale concentrației fenolului într-un timp de 60 minute. Verificarea rezultatelor obținute în urma testării argilelor modificate chimic într-un proces de tip Fenton, s-a realizat doar pe catalizatorii derivați din *bentonita sodică* și *montmorilonit KSF*, deoarece utilizarea acestora la oxidarea fenolului a condus la o degradare aproape totală a fenolului pe o perioadă de maximum 60

minute, în schimb testarea pe catalizatorii din montmorilonit K10 a dus la o degradare parțială a fenolului pe o perioadă de 4 ore.

21. Din verificarea ipotezei că **reacția este de ordinul 1**, se observă că valoarea constantei de viteză **k**, crește odată cu scăderea concentrației fenolului. Astfel catalizatorii proveniți din bentonita sodică, au **k cel mai mare** în comparație cu probele provenite din montmorilonit KSF. Probele $M_{0-10}Be-Na-Fe$, $M_{5-10}Be-Na-Fe$, $M_{10-10}Be-Na-Fe$ și $A_7A_7Be-Na-Fe$, au condus în urma activității catalitice, la degradarea totală a fenolului pe o durată de 50 minute și la cele mai mari valori a constantelor de viteză.

22. Prin utilizarea metodei propusă în cadrul prezentului studiu, respectiv de modificare a argilelor prin stâlpuire cu fier, cu aplicații în degradarea fenolului, folosind ca materie primă **bentonită sodică este posibilă încorporarea unei cantități importante de fier stabilizat, care a acționat în timpul procesului de tip Fenton.**

Conform celor relatate în literatura de specialitate (că Fe este localizat preferențial pe suprafața stâlpilor de aluminiu, prezența fierului ca stâlp scade distanța bazală în comparație cu stâlpi de Al dar și activitatea catalitică) și faptul că din rezultatele cercetării proprii, distanța bazală scade dar activitatea catalitică este ridicată, ca și perspectivă, se propune o investigare mult mai profundă din punct de vedere structural asupra argilelor stâlpuite cu fier și agenți micști (Al – Fe) în procesele de oxidare a fenolului printr-un proces de tip Fenton.

Bibliografie selectivă

Aouad A., Mandali T., Bergaya F., (2003), A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potențial industrial up-scaling. *Applied Clay Science*, **28**, 175-182.

Azzouz A., Dumitriu E., Hulea V., Catrinescu C., Carja G., (1996), Pillared clays as catalysts for the condensation reaction of aldehydes. *Progress in Catalysis*, **5**, 9-18.

Balci S., Gökçay E., (2009), Pore structure and surface acidity evaluation of Fe-PILCs. *Turkish Journal of Chemistry*, **33**, 843-856.

Banat F., Al-Bashir B., Al-Asheh S., Hayajneh O., (2000), Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*, **107**, 391-398.

Banković P., Milutinović N., Rosić A., Jović Jovičić N., (2009), Structural and Textural Properties of Al, Fe-Pillared Clay Catalysts. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **83**, 1485–1489.

Barraut J., Tatibouet J.M., Papayannakos N., (2000), Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry*, **3**, 777-783.

Belver C., Bañares-Muñoz M. A., Vicente M. A., (2004), Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: I. Preparation and characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, **50**, 101-112.

Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., (2006), *Handbook of clay science*, Elsevier Science.

Bhor M.D., Nandurkar N.S., Mayur J., Bhanushali M.J., Bhanage B.M., (2006), An efficient oxidative coupling of naphthols catalyzed by Fe impregnated pillared monmorillonite K10. *Catalysis Letters*, **112**, 45-49.

Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L., (2008), Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 265–288.

Carriazo J.G., Guelou E., Barraut J., Tatibouet J.M., Molina R., Moreno S., (2005), Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research*, **39**, 3891-3899.

- Carriazo J.G., Molina R., Moreno S., (2008), A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Applied Catalysis*, **334**, 168-172.
- Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Miehe-Brendle J., Le Dred R., (2003), Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Research*, **37**, 1154-1160.
- Caudo S., Centi G., Genovese C., Perathoner S., (2007), Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. *Applied Catalysis B: Environmental*, **70**, 437-446.
- Decarreau A., (1990), Matériaux Argileux, *Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, Paris.
- Doff D.H., Gangas N.H.J., Allan J.E.M., Coey J.M.D., (1988), Preparation and characterization of iron oxide pillared montmorillonite. *Clay Minerals*, **23**, 367-377.
- Dubinin M.M., (1979), Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model, *Proceedings. Academy of Sciences of the USSR*, **8**, 1691-1696.
- Duca G., Scurlatov I., Misiti A., Macoveanu M., Surpăţeanu M., (1999), Chimie ecologică. Editura Matrix Rom Bucureşti.
- Everett D.H., IUPAC, (1972), Manual of Symbol and Terminology for Physico-chemical Quantities and Units, Appendix, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I, *Pure and Applied Chemistry*, **31**, 579.
- Fetter G., Heredia G., Maubert A.M., Bosch P., (1996), Synthesis of Al-intercalated montmorillonites using microwave irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, **6** (11), 1857-1858.
- Guo J., Al-Dahhan M., (2006), Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol. *Applied Catalysis A: General*, **299**, 175-184.
- Kurian M., Sugunan S., (2005), Characterisation of the acid-base properties of pillared montmorillonites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **83**, 25-34.
- Lee W. Y., Raythatha R. H., Tatarchuk B.J., (1989), Pillared-clay catalysts containing mixed-metal complexes: I. Preparation and characterization. *Journal of Catalysis*, **115**, 159-179.
- Maes N., Vansant E. F., (1995), Study of Fe₂O₃-pillared clays synthesized using the trinuclear Fe(III)-acetato complex as pillaring precursor. *Microporous Materials*, **4**, 43-51.
- Mingliang L., Bowden D., Brimblecombe P., (2009), Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **85**, 201-206.
- Molina C.B., Casas J.A., Zazo J.A., Rodriguez J.J., (2006), A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, **118**, 29-35.
- Olaya A., Blanco G., Bernal S., Moreno S., Molina R., (2009), Synthesis of pillared clays with Al-Fe and Al-Fe-Ce starting from concentrated suspension of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **93**, 56-65.
- Sanabria N.R., Centeno M.A., Molina R., Moreno S., (2009), Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: synthesis and catalytic activity. *Applied Catalysis*, **356**, 243-249.
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodriguez S., Garcia-Ochoa F., (2002), Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Applied Catalysis*, **B 39**, 97-103.
- Shaobin W., (2008), A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, **76**, 714-720.
- Schoonheydt R.A., Van Den Eynde J., Tubbax H., (1993), The Al pillaring of clays. *Clays and clay Minerals*, **41**, 598-607.

Tabet D., Saidi M., Houari M., Pichat P., Khalaf H., (2006), Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. *Journal of Environmental Management*, **80**, 342-346.

Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.T., Badmaeva S.V., Chuvilin A.L., Burgina E.B., Ayupov A.B., Panchenko V.N., Kulikova A.V., (2005), Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, **59**, 243-248.

Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.T., Chesalov Yu.A., Tsybulya S.V., Panchenko V.N., Dashinamzhilova E.Ts., (2009), Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, **88**, 127-134.

Vaccari A., (1999), Clays and catalysis: a promising future, *Applied Clay Science*, **14**, 161-198.

Vaughan, D.E.W., (1988), Pillared clays a historical perspective. *Catalysis Today*, **2**, 187-198.

Zdravkov B.D., Čermák J.J., Šefara M., Janků J., (2007), Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, **5**, 385-395.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ A DOCTORANDEI

Lucrări 1. IURASCU B., **PLATON N.**, NISTOR D.I., SIMINICEANU I. – *Pillared clays production and characterization*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică, Iași 2005.

2. **PLATON N.**, SIMINICEANU I., NISTOR D.I., MIRON N.D. *Etude des matériaux argileux utilisés comme catalyseurs dans le traitement des eaux résiduelles*. Proceedings of the first, Applied science symposium, Bacău, 2007.

Postere 1. **PLATON N.** SIMINICEANU I., NISTOR I.D., MIRON N.D. *Comparative study on nanomaterials characteristics obtained from raw montmorillonite clay and purified montmorillonite clay*, The annals of the „Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle II, 2009.

2. **PLATON N.**, NISTOR I.D., SIMINICEANU I., MIRON N.D., GEORGESCU A.M. *A comparison of Al-Fe and Fe chemically modified clays for catalytic wet peroxide oxidation*, International Conference of Applied Sciences, Chemistry and chemical engineering, Bacău, 2010.

3. **PLATON N.**, NISTOR I.D., SIMINICEANU I., MIRON N.D., DRAGOI B. *Synthesis of iron chemically modified clays. effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties*, International Conference of Applied Sciences, Chemistry and chemical engineering, Bacău, 2010.

4. MUNTIANU G., JINESCU G., NISTOR I.D., URSU A.V., MIRON N.D., **PLATON N.** *Study concerning the preparation of Al-pillared clay used in depollution processes*, International Conference of Applied Sciences, Chemistry and chemical engineering, Bacău, 2010.

5. GEORGESCU A.M., NARDOUT F., BRABIE GH., NISTOR I.D., **PLATON N.** *Synthesis and characterization by morphologic and textural analysis of al pillared clays prepared from montmorillonite K10*, International Conference of Applied Sciences, Chemistry and chemical engineering, Bacău, 2010.

Publicații 1. **PLATON N.**, SIMINICEANU I., NISTOR D.I., MIRON N.D. *The procurance and the use of clays chemically modified in decontamination processes*. Modelling and optimisation in the machines building field Vol I, Editura Alma Mater, 2007, p. 247-250.

2. **PLATON N., SIMINICEANU I., NISTOR D.I., MIRON N.D.** *Etude des materiaux argileux utilises comme catalyseurs dans le traitement des eaux residuelles*, Applied science symposium, Editura Alma Mater, 1, 2007, p.44 -48.
3. **IURASCU B., SIMINICEANU I., VICENTE M., NISTOR D., PLATON N.** *Influence of thermal aging on the activity of a heterogeneous photo-fenton catalyst*. Applied science symposium, Editura Alma Mater, 1, 2007, p.150-156.
4. **PLATON N., SIMINICEANU I., NISTOR I.D., MIRON N.D.** *Comparative study on nanomaterials characteristics obtained from raw montmorillonite clay and purified montmorillonite clay*, The annals of the „Dunărea de Jos” Universitatea Galați, fascicle II, mathematics, physics, chemistry, informatics, year III (XXXII), 2009, p.421-425.
5. **PLATON N., DRAGOI B., DUMITRIU E., SIMINICEANU I., NISTOR I.D., MIRON N.M.** *The texture of a iron pillared bentonite catalyst*. International conference of applied sciences, Chemistry and chemical engineering, Editura Alma Mater, 4, 2010 - în curs de publicare.
6. **PLATON N., SIMINICEANU I., NISTOR I.D., MIRON N.D.** *A novel method of Fe-pillared clays preparation for potential industrial up-scaling*, Revista de chimie, 2010 - în curs de publicare.
7. **PLATON N., SIMINICEANU I., NISTOR I.D., MIRON N.D.** *Fe - pillared clay as a Fenton-like heterogeneous catalyst for phenol degradation*, Revista de chimie, 2010 - în curs de publicare.

INFORMAȚII SUPLIMENTARE

-membru la Societatea de Chimie, România;

-membru în cadrul *Laboratorului de Protecția Mediului și Materiale Hibride*, catedra Ingineria Produselor Alimentare, Universitatea din Bacău;

Participarea la 4 proiecte de cercetare:

- Proiect CEEEX, modul III, nr. 246/2006 – membru: *Dezvoltarea parteneriatului științific în domeniul sintezei și utilizării nanomaterialelor în tehnologii neconvenționale de decontaminare a apelor poluate* – ECONAO, durata proiectului: 24 luni.

- Proiect PNCD II, nr. 31093.1/14.09.2007 – asistent cercetare: *Cercetări privind utilizarea barierelor reactive la tratarea apelor reziduale rezultate la uzinele de procesare a minereurilor uranifere* – URTECH ; durata proiectului: 36 luni.

- Proiect PNCD II, nr. 21037.2/14.09.2007 – asistent cercetare: *Tehnologie energetică durabilă, în vederea promovării resurselor minerale uranifere indigene, prin optimizarea procedeeului de purificare a uraniului* – TEDPUR ; durata proiectului: 36 luni.

- Proiect PNCD II, nr. 21074/14.09.2007 – asistent cercetare: *Tehnologie nouă de separare a uraniului prin extracție cu solvenți, în câmp de ultrasunete, cu impact benefic asupra reducerii contaminării cu uraniu a arealului înconjurător* – UEXUS ; durata proiectului: 36 luni.