



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI,
CERCETĂRII,
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI
CIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică
și Protecția Mediului



MATERIALE NEPOLUANTE CU PROPRIETĂȚI DE ADSORBȚIE RIDICATE; APLICAȚII ÎN PROTECȚIA MEDIULUI

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

***Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. ing. Gabriela Cârjă***

***Doctorand:
Bioing. Gabriela Lehuțu***

IAȘI - 2011



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GH. ASACHI" IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de 24 noiembrie 2011 la ora, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"MATERIALE NEPOLUANTE CU PROPRIETĂȚI DE ADSORBȚIE
RIDICATE; APLICAȚII ÎN PROTECȚIA MEDIULUI"**

elaborată de bioinginer **Gabriela LEHUȚU**, în vederea conferirii titlului științific de doctor

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|-----------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Ioan MĂMĂLIȚĂ
Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași | președinte |
| 2. Prof.univ.dr.ing. Gabriela CÂRJĂ
Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași | conducător științific |
| 3. Prof.univ.dr.ing. Dragoș CIUPARU
Universitatea Petrol - Gaze Ploiesti | referent oficial |
| 4. Prof.univ.dr.ing. Mihai GÎRȚU
Universitatea Ovidius din Constanța | referent oficial |
| 5. Prof.univ.dr.ing. Daniel SUTIMAN
Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iași | referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, 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 Nagăț

MULȚUMIRI

Finalizarea tezei de doctorat, prin care se încheie o etapă importantă din pregătirea mea profesională, nu reprezintă doar munca și efortul meu, ci se datorează și celor care m-au ajutat și mi-au fost alături, cu care, pot spune că am format o echipă, o familie pe plan profesional.

Adresez cele mai alese mulțumiri și profundă recunoștință față de conducătorul meu științific, doamna Prof. dr. ing. Gabriela CĂRIĂ, pentru efortul și răbdarea depuse în formarea mea profesională și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul acestei lucrări.

Mulțumiri speciale adresez referenților oficiali: domnului Prof. dr. ing. Dragoș Ciuparu, domnului Prof. dr. ing. Mihai Gîrțu și domnului Prof. dr. ing. Daniel Sutiman pentru timpul acordat evaluării prezentei teze de doctorat, observațiile și sugestiile valoroase oferite.

Mulțumesc întregului colectiv de cercetare care a contribuit la formarea mea profesională – în mod special doamnei Conf. Dr. Gabriela Ciobanu, doamnei Ș. L. chim. Gabriela Apostolescu și domnului Ș. L. ing. Nicolae Apostolescu și colegilor doctoranzi care mi-au oferit sprijinul și prietenia lor.

Sincere mulțumiri adresez colectivului de cercetare de la laboratorul de Adsorbție și Cataliză din cadrul Universității din Antwerp pentru sprijinul și ajutorul acordat pe parcursul stagiului de pregătire extern.

De asemenea, îmi manifest cu drag recunoștința față de familia mea, pentru suportul moral și înțelegerea acordate pe parcursul acestor ani, când de multe ori am fost nevoită să acord prioritate muncii mele profesionale.

Iași, Noiembrie 2011

CUPRINS

INTRODUCERE	7
PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII	
CAPITOLUL I. MATERIALE NEPOLUANTE CU PROPRIETĂȚI DE ADSORBȚIE RIDICATE	11
I.1. Materialele de tip hidroxizi dublu lamelari	11
I.1.1 Structura materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari	11
I.1.2. Proprietățile materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari	13
I.1.3. Aplicații ale hidroxizilor dublu lamelari în protecția mediului	15
I.2. Materiale de tip zeoliți naturali (tuful vulcanic de tip clinoptilolit)	21
I.2.1 Structura materialelor de tip clinoptilolit	22
I.2.2. Proprietățile fizice și chimice ale materialelor de tip clinoptilolit	24
I.2.3. Aplicații ale clinoptilolitului în protecția mediului	24
I.3. Materiale de tip plante uscate	25
I.3.1 Structura materialelor de tip plante uscate	26
I.3.2. Aplicații ale plantelor în protecția mediului	27
CAPITOLUL II. ADSORBȚIA ÎN SISTEME ETEROGENE	29
II.1. Adsorbția fizică	31
II.2. Adsorbția chimică	31
II.3. Izoterme de adsorbție. Modele matematice	32
II. 3.1. Izoterma de adsorbție Langmuir	35
II. 3.2. Izoterma de adsorbție Freundlich	38
II. 3.3. Izoterma de adsorbție Temkin	39
II.3.4. Izoterma de adsorbție Dubinin Radushkevich	39
II.4. Poluanți uzuali prezenți în apele uzate	40
II.4.1. Compușii de tip ioni arseniat (As V)	40
II.4.2. Coloranții textili industriali	43
PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII PROPRII	
CAPITOLUL III. MATERIALE DE TIP HIDROXIZI DUBLU LAMELARI (LDHs): METODE DE FABRICAȚIE ȘI STUDIUL PROPRIETĂȚILOR FIZICO –CHIMICE	45

III.1. Prepararea materialelor de tip LDHs	45
III.2. Studii privind caracterizarea materialelor de tip LDHs prin tehnici experimentale moderne	47
III.2.1. Determinarea cristalinității prin metoda difracției de raze X (XRD)	47
III.2.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	49
III.2.3. Determinarea suprafeței specifice BET prin adsorbția N ₂	52
III.2.4. Spectroscopia IR cu transformată Fourier (FTIR)	56
III.2.5. Analiza termogravimetrică/ analiza termică diferențială (TG/DTA)	58
III.2.6. Microanaliza elementală (EPMA)	62
III.3. Concluzii	63
CAPITOLUL IV. STUDIUL PROPRIETĂȚILOR DE ADSORBȚIE ALE LDHs ÎN ÎNDEPĂRTAREA UNOR COMPUȘI POLUANȚI DIN MEDII APOASE	64
IV.1. Utilizarea materialelor de tip LDHs ca adsorbanti în îndepărtarea ionului As(V) din medii apoase	64
IV.1.1. Studii cinetice și de echilibru pentru adsorbția ionului As(V) ...	64
IV.1.1.1. Influența parametrilor de adsorbție	68
IV.1.1.2. Studiul izotermelor de adsorbție	72
IV.1.1.3. Studiul parametrilor termodinamici	77
IV.1.1.4. Studii privind adsorbția ionului As(V) din sisteme binare și multicomponent	79
IV.1.2. Caracterizarea sistemului poluant-adsorbant	80
IV.2. Utilizarea materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari ca adsorbanti în îndepărtarea unor coloranți textili industriali din medii apoase	81
IV.2. 1. Studii cinetice privind adsorbția coloranților textili industriali pe hidroxizi dublu lamelari de tip ZnLDH	86
IV.2.1.1. Influența parametrilor de adsorbție	86
IV.2.1.2. Caracterizarea sistemelor poluant-adsorbant	90
IV.3. Studiul procedeeleor de adsorbție/desorbție a unor substanțe organice pe matrici de tip hidroxizi dublu lamelari	92
IV.3.1. Studiul cazului cefotaxim–hidroxizi dublu lamelari	92
IV.3.2. Studiul cazului glutamat de calciu–hidroxizi dublu lamelari	98

IV.3. Concluzii	103
CAPITOLUL V. ZEOLIȚII NATURALI CA MATERIALE CU PROPRIETĂȚI ADSORBANTE ȘI APLICAȚIILE LOR ÎN ÎNDEPĂRTAREA UNOR COMPUȘI POLUANȚI DIN MEDII APOASE	104
V.1. Studii privind caracterizarea materialelor de tip clinoptilolit prin tehnici experimentale moderne	104
V.1.1. Determinarea cristalinității prin metoda difracției de raze X	104
V.1.2. Microscopia electronică de baleiaj	105
V.1.3. Determinarea suprafeței specifice BET	106
V.1.4. Spectroscopia IR cu transformată Fourier	107
V.1.5. Microanaliza elementală	107
V.2. Îndepărtarea ionului As(V) din medii apoase folosind zeolitul natural de tip clinoptilolit	108
V.2.1. Studii cinetice privind adsorbția ionului As(V)	108
V.2.1.1. Influența parametrilor de adsorbție	108
V.2.1.2. Studiul izotermelor de adsorbție	111
V.2.1.3. Studiul parametrilor termodinamici	116
V.2.1.4. Adsorbția ionului As(V) din sisteme binare și multicomponent	118
V.2.2. Studii de regenerare a adsorbantului	119
V.2.3. Caracterizarea sistemului clinoptilolit-poluant	123
V.3. Concluzii	124
CAPITOLUL VI. PLANTELE USCATE CA MATERIALE CU PROPRIETĂȚI ADSORBANTE ȘI APLICAȚIILE LOR ÎN ÎNDEPĂRTAREA UNOR COMPUȘI POLUANȚI DIN MEDII APOASE	125
VI.1. Studii privind caracterizarea structurală și texturală a materialelor de tip plante uscate	127
VI.1.1. Microscopia electronică de baleiaj	128
VI.1.2. Spectroscopia IR cu transformată Fourier	129
VI.2. Utilizarea materialelor de tip plante uscate în îndepărtarea ionului As(V) din medii apoase	130
VI.2.1. Studii cinetice privind adsorbția ionului As(V)	130
VI.2.1.1. Influența parametrilor de adsorbție	131
VI.2.1.2. Studiul izotermelor de adsorbție	132

VI.2.1.3. Studiul parametrilor termodinamici	140
VI.2.1.4. Adsorbția ionului As(V) din soluții binare și multicomponent	142
VI.2.2. Studii de regenerare a adsorbantului	143
VI.2.3. Caracterizarea sistemului poluant-adsorbant	144
VI.3. Concluzii	145
CAPITOLUL VII. CONCLUZII GENERALE	146
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADUL PROGRAMULUI DE DOCTORAT	149
BIBLIOGRAFIE	152

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografia selectivă. La rezumatul tezei de doctorat s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele și ecuații utilizate în teza de doctorat.

INTRODUCERE

Necesitatea de a îndepărta și distruge tipuri cât mai diferite de poluanți impune găsirea de soluții și proceduri noi – bazate pe folosirea unor materiale prietenoase mediului cu proprietăți de adsorbție ridicate.

Cercetările desfășurate pe parcursul elaborării actualei teze de doctorat au avut ca obiectiv principal studiul proprietăților fizico - chimice ale unor clase de materiale nepoluante – în relație cu proprietățile lor de adsorbție precum și a aplicațiilor acestora în procesul îndepărtării unor poluanți anorganici (As(V)) sau organici (coloranți textili industriali) din medii apoase.

S-au utilizat trei clase de materiale test:

- hidroxizii dublu lamelari care fac parte din clasa argilelelor anionice – ca și materiale cu proprietăți mezoporoase;
- zeoliții naturali de tip clinoptilolit – ca materiale cu proprietăți microporoase;
- plantele uscate – ca și materiale cu proprietati macroporoase.

Hidroxizii dublu lamelari (LDHs) se caracterizează printr-o structură lamelară stratificată, ca rezultat al substituției izomorfe a cationilor divalenți din straturile de tip brucit cu cationi trivalenți. Excesul de sarcină pozitivă fiind compensat de anionii localizați între straturile hidroxilice. Proprietățile mezoporoase ale acestor argile anonice dau naștere unor suprafețe specifice mari, motiv pentru care hidroxizii dublu lamelari pot fi utilizați cu succes în procese de adsorbție. Hidroxizii dublu lamelari pot fi sintetizați într-o diversitate de formulări compoziționale incluzând cationi divalenți de forma: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} cât și cationi trivalenți: Al^{3+} , Mg^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} . Proprietățile mezoporoase, suprafața specifică mare și diversitatea formulărilor compoziționale cuplată cu biocompatibilitatea acestor materiale, le conferă atributul de materiale mezoporoase cu proprietăți de adsorbție ridicate.

Din clasa zeoliților naturali s-a ales, ca probă test, clinoptilolitul. Zeoliții naturali de tip clinoptilolit sunt materiale cu proprietăți microporoase. Din punct de vedere structural sunt constituiți din tetraedre de $[SiO_4]^{-4}$ și $[AlO_4]^{-5}$. Datorită proprietăților unice, zeoliții sunt utilizați într-o varietate de aplicații precum catalizatori ai cracării petrochimice, schimbători de ioni în procesele de purificare și

dedurizare a apei, separarea și îndepărtarea gazelor din solvenți și în zootehnie sau agricultură. Proprietățile texturale ale acestor materiale stau la baza utilizării lor în procesele de adsorbție.

Plantele uscate au apărut ca o opțiune economică și eco-friendly, ca urmare a abundenței acestora și a regenerabilității periodice. Datorită compoziției chimice unice, biomasa inactivă din punct de vedere metabolic, captează ioni și complexii metalici din medii apoase. Constituenții de bază ai biomaselor din plante includ hemiceluloza, lignina, lipidele, proteinele, zaharurile simple, hidrocarburile saturate, amidonul cu o varietate de grupări funcționale, facilitând complexarea metalelor grele în vederea captării lor.

În acest context, **OBIECTIVELE CERCETĂRII** științifice desfășurate în cadrul tezei de doctorat sunt:

- studii și cercetări privind proprietățile texturale și de adsorbție ale argilelor anionice de tip hidroxizi dublu lamelari;
- studii asupra proprietăților de adsorbție ale materialelor de tip zeoliți naturali: clinoptilolit;
- cercetări privind proprietățile texturale și de adsorbție ale unor clase specifice de plante uscate;
- aplicații ca adsorbanți nepoluanti, ale hidroxizilor dublu lamelari, zeoliților naturali și plantelor uscate, prin studii privind îndepărtarea unor compuși poluanți din medii apoase. Ca și compuși poluanți test s-au folosit: compuși anorganici, de tip ioni As(V) sau și compuși organici, de tip coloranți textili industriali (Drimaren Red, Drimaren Navy, Nylosan Navy).
- studii de optimizare ale proprietăților de adsorbție (ca o funcție de modelarea parametrilor fizico-chimici caracteristici procesului de adsorbție) în relație cu îndepărtarea eficientă a compușilor poluanți test.

NOUȚATEA ȘI ORIGINALITATEA cercetărilor desfășurate prin teza de doctorat constau în:

- obținerea de cunoștințe noi cu privire la proprietățile de adsorbție ale unor clase de materiale nepoluante (micro, mezo sau macroporoase);

-
- stabilirea unor noi formulări compoziționale pentru materialele de tip hidroxizi dublu lamelari, în scopul creșterii capacității de adsorbție a acestora și a utilizării lor în îndepărtarea compusilor poluanți testați;
 - realizarea unor studii comparative privind îndepărtarea unor poluanți folosind diferite clase de materiale nepoluante și anume: argile anionice de tip hidroxizi dublu lamelari ca materiale mezoporoase, zeoliți naturali ca materiale microporoase și plante uscate ca materiale cu proprietăți macroporoase.

Valorificarea cercetărilor efectuate a fost realizată prin publicarea a 5 lucrări științifice (3 lucrări în reviste cotate ISI și 2 lucrări în reviste indexate BDI) și 9 participări la manifestări științifice naționale și internaționale.

Teza este structurată în două părți principale care includ șapte capitole.

Prima parte prezintă stadiul cunoașterii domeniului abordat în teza de doctorat. Ea este alcătuită din două capitole în care se face o analiză a datelor prezente în literatura de specialitate privind adsorbantii de tip hidroxizi dublu lamelari, zeoliți naturali și cele provenite din plante uscate. Partea a doua, prezintă contribuțiile proprii și cuprinde capitolele III-VII, în care sunt prezentate rezultatele proprii ale cercetării experimentale în corelație cu obiectivele tezei de doctorat.

Capitolul întâi al tezei de doctorat prezintă o sinteză de literatură cu privire la clasele de materiale studiate: hidroxizii dublu lamelari – ca materiale mezoporoase, zeoliții naturali de tip clinoptilolit – ca materiale microporoase și plantele uscate – ca materiale macroporoase, care conform literaturii de specialitate, prezintă o suprafață specifică ridicată. De asemenea, sunt prezentate o serie de aplicații ale acestor materiale în protecția mediului, mai exact în procesele de îndepărtare ale unor poluanți test din apele uzate.

În cel de-al doilea capitol sunt prezentate caracteristicile și teoriile care descriu procesul de adsorbție precum și abordarea matematică a modelelor specifice adsorbției, prin teoriile Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin Radushkevich .

Capitolul al treilea abordează procedeele de fabricație ale materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari precum și caracterizarea acestora prin tehnici de analiză fizico-chimice moderne: determinarea parametrilor structurali – prin metoda difracției de raze X (XRD), studiul morfologiei – prin microscopie electronică de baleiaj (FeSEM), – prin adsorbția azotului la 77K, determinarea suprafeței specifice folosind metoda BET (Brunauer – Emmett – Teller), a porozității și distribuției porilor

utilizând modelul BJH (Barret – Joyner – Halenda), natura anionului interstrat – prin spectroscopia IR cu transformată Fourier (FTIR), stabilitatea termică – prin analiza termogravimetrică/diferențială (TG/DTG/DTA) și microanaliza elementală a probei – prin tehnica EPMA (Electron probe microanalysis).

În capitolul IV sunt prezentate rezultatele obținute privind aplicațiile materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari, ca adsorbanți ai unor poluanți test prezenți în medii apoase. În acest scop au fost realizate studii cinetice de adsorbție a ionului arsenat As(V) din medii apoase folosind hidroxizi dublu lamelari de tipul MgLDH și FeLDH .

Adsorbția unor coloranți textili industriali de tip Drimaren Red, Drimaren Navy și Nylosan Navy din medii apoase s-a studiat folosind matrici mezoporoase de tip ZnLDH .

Capitolul V cuprinde rezultatele obținute în urma studiului proprietăților de adsorbție ale zeolitului natural de tip clinoptilolit în procesele de îndepărtare a ionului arsenat As(V) din medii apoase. Studiile s-au realizat în corelație cu proprietățile fizico-chimice, structurale și texturale ale clinoptilolitului analizate prin tehnici experimentale moderne: XRD, adsorbția N_2 la 77K, SEM, FTIR, EPMA.

Capitolul VI descrie rezultatele obținute în urma caracterizării morfologice și structurale a materialelor naturale de tip plante uscate precum și aplicațiile acestora în îndepărtarea ionului arsenat As(V) din medii apoase.

S-a studiat optimizarea parametrilor de adsorbție ca o funcție de doză de adsorbant, timpul de contact, concentrația inițială a soluției de compus poluant test, pH-ul și temperatura mediului de adsorbție. Datele experimentale obținute au fost prelucrate și interpretate folosind modelele matematice specifice izotermelor de adsorbție Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin Radushkevich. De asemenea s-a realizat și evaluarea parametrilor termodinamici caracteristici procedeele de adsorbție studiate.

Concluziile generale ale tezei de doctorat, desprinse în urma analizei și interpretării rezultatelor originale ale cercetărilor efectuate sunt cuprinse în capitolul VII.

PARTEA A II-A. CONTRIBUȚII PROPRII
CAPITOLUL III. MATERIALE DE TIP HIDROXIZI DUBLU
LAMELARI: METODE DE FABRICAȚIE ȘI STUDIUL
PROPRIETĂȚILOR FIZICO – CHIMICE

III.1. Prepararea materialelor de tip LDHs

Noi formulări compoziționale de tip hidroxizi dublu lamelari s-au sintetizat utilizând metoda coprecipitării directe menținând un pH constant al mediului de sinteză [100]. Materialele sintetizate au fost de tip MgLDH, ZnLDH și FeLDH. Pentru sinteză s-au folosit săruri precursorare de Mg, Zn și respectiv Fe, care s-au precipitat cu soluții de NaOH și NaCO₃, sub agitare magnetică energică. Variind parametrii de sinteză precum viteza de precipitare, temperatura de sinteză sau rapoartele molare M³⁺/M²⁺ s-au obținut noi formulări compoziționale de tip hidroxizi dublu lamelari cu proprietăți de adsorbție ridicate.



Figura III.1. Sinteza a materialelor de tip LDHs

III.2. Studii privind caracterizarea materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari prin metode de analiză fizico-chimice moderne

III.2.1. Determinarea cristalinității prin metoda difracției de raze X (XRD)

Difractogramele de raze X ale probelor de argile anionice de tip MgLDH, ZnLDHs și FeLDHs sintetizate sunt redată în figura III.4. Peak-urile de intensitate crescută indică o structură cristalină, caracteristică materialelor de tip LDHs. Acestea prezintă reflexiile caracteristice LDHs, cu o serie de peak-uri ascuțite și simetrice la valori scăzute ale unghiului 2θ (001), iar la valori crescute la ale unghiului 2θ prezintă reflexii largi și asimetrice (110 și 113).

Peak-urile de difracție obținute pentru probele de FeLDH sunt caracteristice structurii de tip LDHs cu reflexii ascuțite și simetrice ale planelor bazale (003), (006) și (009) și reflexii asimetrice, lățite, mai puțin intense pentru planele nonbazale (012), (015) și (018). Peak-urile situate în domeniul 2θ ($33 - 37^\circ$) sunt atribuite reflexiilor suprapuse (009) și (012).

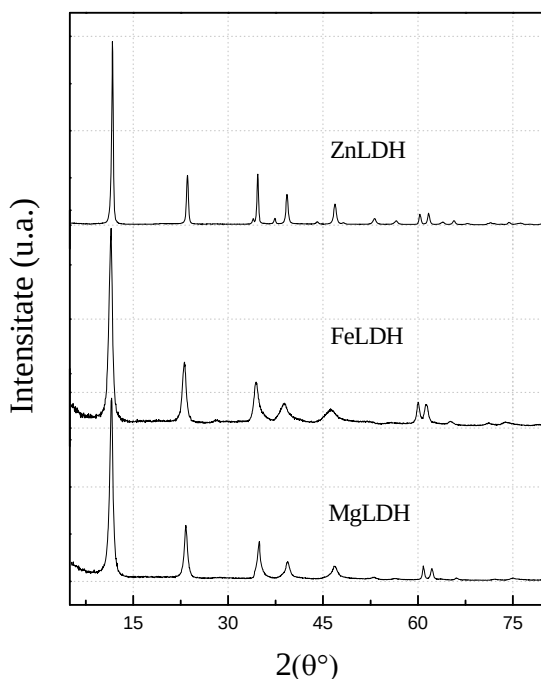


Figura III.4. Difractogramele de raze X ale argilelor anionice de tip MgLDH, ZnLDH și FeLDH

III.2.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Imaginile de microscopie electronică ale materialelor de tip LDHs sunt prezentate în figurile III.6., III.7. și III.8.

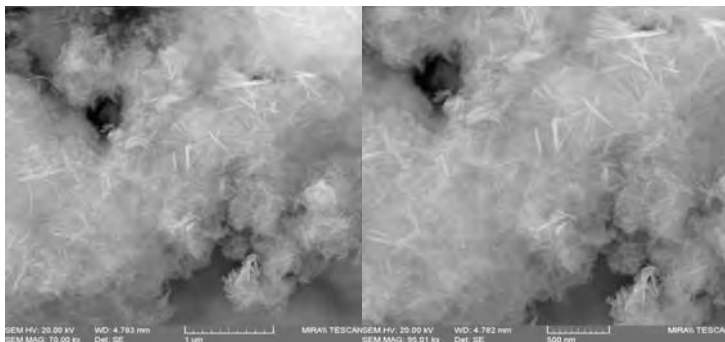


Figura III.6. Imagini de microscopie electronică ale materialelor de tip MgLDH

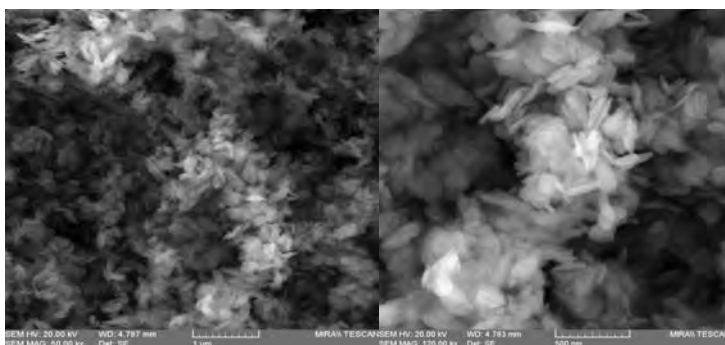


Figura III.7. Imagini de microscopie electronică ale materialelor de tip ZnLDH

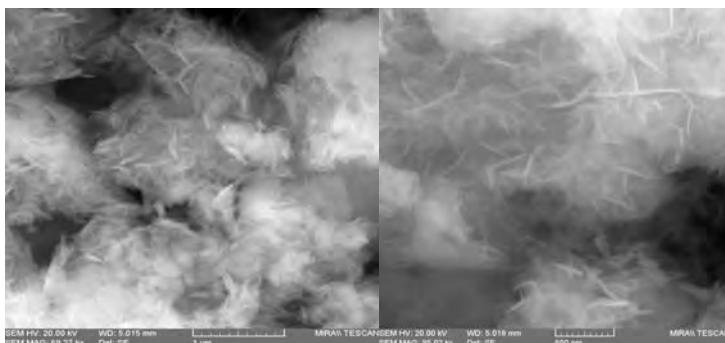


Figura III.8. Imagini de microscopie electronică ale materialelor de tip FeLDH

Se pot observa particule de formă hexagonală, intersectate și interconectate între ele. Diferențele sunt datorate modului diferit de interconectare și aglomerare al particulelor și, de asemenea, modificării dimensiunii particulelor.

III.2.3. Determinarea suprafeței specifice BET (Brauner-Emmett-Taylor) prin adsorbția N₂ la 77K

Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului la 77K corespunzătoare hidroxizilor dublu lamelari de tip MgLDH, ZnLDH și FeLDH sunt prezentate în figurile III.9, III.10 și respectiv III.11. Pentru toate probele analizate, izotermele de adsorbție prezintă alura unei izoterme de tipul IV în clasificarea IUPAC, cu un mic platou la presiuni relative mari, caracteristică materialelor mezoporoase. Bucla de histerezis de tip H₃ fără vreo limitare a adsorbției la valori p/p₀ apropiate de unitate. Valorile presiuni relative apropiate de 0 corespund unei adsorbții multistrat și implică prezența mezoporilor.

Tabel III.1. Ariile suprafețelor BET și caracteristicile de porozitate folosind metoda t-plot De Boer

Proba	S _{BET} (m ² /g)	Volumul total al porilor (mL/g)
MgLDH	154.3	0.90
ZnLDH	71.54	0.12
FeLDH	50.04	0.34

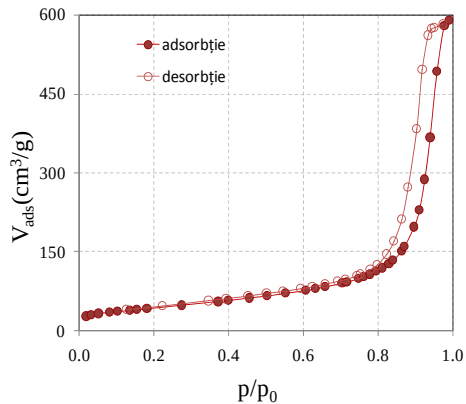


Figura III.9. Izoterma de adsorbție-desorbție a N₂ pe materialele de tip MgLDH

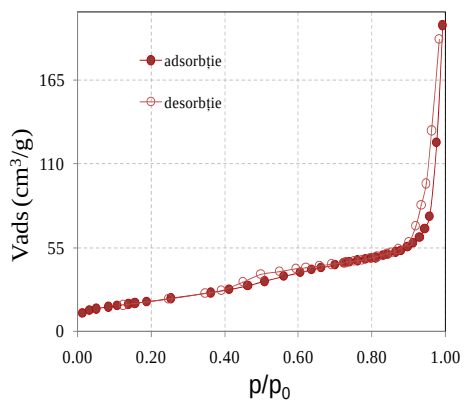


Figura III.10. Izoterma de adsorbție-desorbție a N₂ pe materialele detip ZnLDH

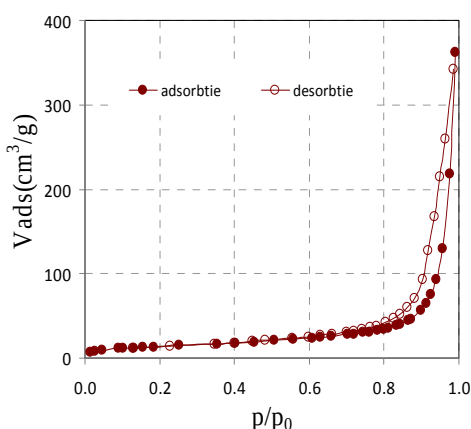


Figura III.11. Izoterma de adsorbție-desorbție a N_2 pe materialele de tip FeLDH

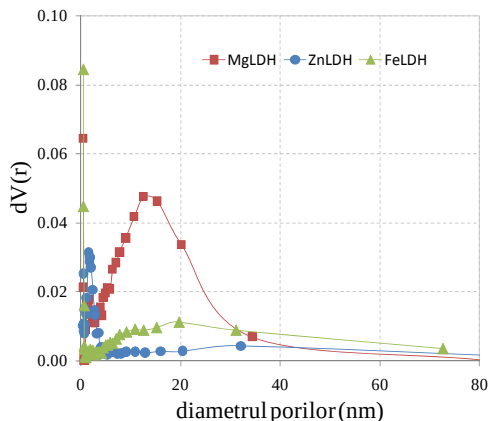


Figura III.12. Distribuția porilor în probele de MgLDH, ZnLDH și FeLDH

CAPITOLUL IV. STUDIUL PROPRIETĂȚILOR DE ADSORBȚIE ALE HIDROXIZILOR DUBLU LAMELARI ÎN ÎNDEPĂRTAREA UNOR COMPUȘI POLUANȚI DIN MEDII APOASE

IV.1. Utilizarea materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari în îndepărtarea ionului As(V) din medii apoase

IV.1.1. Studii cinetice privind adsorbția ionului As(V)

Sistemul folosit pentru adsorbția ionului As(V) pe hidroxizi dublu lamelari este redat în figura IV.4. Concentrațiile reziduale ale soluțiilor As(V) au fost analizate folosind un spectrofotometru UV-Vis Jasco V550 la o lungime de undă de 840 nm, folosind complexul colorat albastru de molibden.

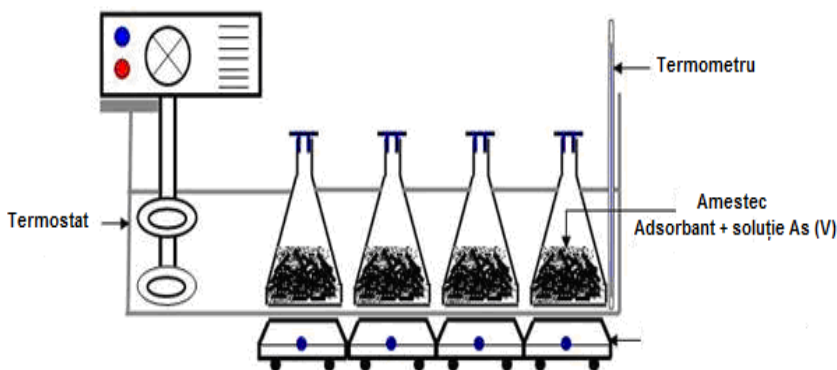


Figura IV.4. Schema instalației de adsorbție a ionului As(V) din medii apoase

IV.1.1.1. Influența parametrilor de adsorbție

Adsorbția ionului As(V) pe hidroxizi dublu lamelari de tip MgAlLDH și FeAlLDH ca o funcție a concentrației sorbentului

În vederea stabilirii dozei de adsorbant (C_{LDH}) optime s-a variat cantitatea de adsorbant (MgLDH și FeLDH) din contactul cu soluția de ioni As(V) de la 0,05 g la 0,6 g. Determinarea concentrației maxime de ioni As(V) adsorbite s-a realizat pentru o concentrație inițială (C_i) a compusului poluant de 100 mg/L și un timp de contact (T_c) = 12h. În figurile IV.4. și IV.5. sunt redată variațiile concentrației maxime de ioni As(V) adsorbite ca o funcție de doza adsorbantului. Se observă o creștere a cantității ionilor As(V) adsorbite pe argilele anionice de tip MgLDH și FeLDH proporțională cu creșterea dozei de adsorbant folosită în procesele de adsorbție. Echilibrul de adsorbție este atins mai repede în cazul adsorbției ionului As(V) pe argilele de tip MgLDH, la o valoare de aproximativ 1.75 g de adsorbant/L și la o valoare de 2.25 g adsorbant/L pentru adsorbția pe argilele de tip FeLDH, acestea fiind dozele fixate pentru a fi utilizate în restul proceselor de adsorbție.

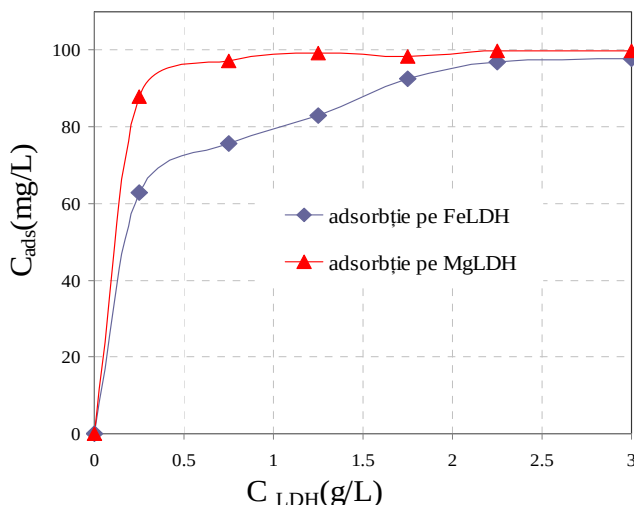


Figura IV.7. Influența cantității de adsorbant asupra adsorbției ionului de As(V) pe materiale de tip MgLDH și FeLDH ($C_i=0.1$ g/L, $T_c=720$ min, $T=25 \pm 3^\circ\text{C}$)

Adsorbția ionului As(V) pe hidroxizi dublu lamelari de tip MgLDH și FeLDH ca o funcție de timpul de contact și concentrația inițială a soluției de ioni As(V)

În cazul adsorbției ionului As(V) pe argile de tip MgLDH se poate observa din figura IV.8. o adsorbție rapidă în primele 300 minute după care cantitatea îndepărtată atinge un maxim care nu se modifică semnificativ până la 720 min. Putem astfel să stabilim un T_c de echilibru de 360 de min pentru experimentele de adsorbție ale ionului As(V) pe argilele anionice de tip MgLDH. În cazul adsorbției ionului As(V) pe argilele de tip FeLDH procesul decurge lent până la 400 minute, atingând maximum de adsorbție la $T_c = 480$ minute.

T_c al adsorbantului cu ioni As(V) a fost de asemenea studiat pentru diferite C_i ale compusului poluant, el manifestându-se la fel în cazul concentrațiilor din domeniul 0.1 g/L–1 g/L, pentru adsorbția ionului As(V) pe argile de tip MgLDH cât și pentru cele de tip FeLDH.

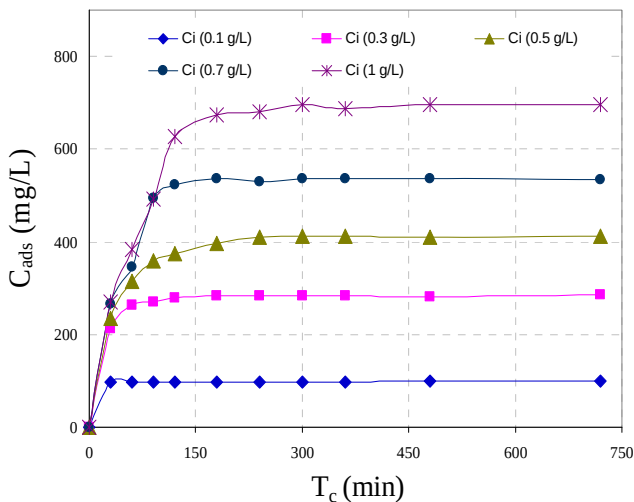


Figura IV.8. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale asupra adsorbției ionului As(V) pe MgLDH ($C_i=0.1-1$ g/L, $T_c=30-720$ min, $T=25 \pm 3^\circ\text{C}$)

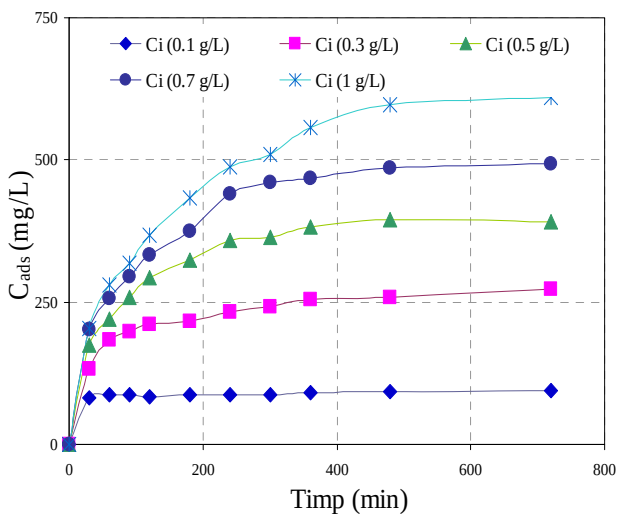


Figura IV.9. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale asupra adsorbției ionului As(V) pe FeLDH ($C_i=0.1-1$ g/L, $T_c=30-720$ min, $T=25 \pm 3^\circ\text{C}$)

Adsorbția ionului As(V) pe hidroxizi dublu lamelari de tip MgLDH și FeLDH ca o funcție de pH-ul mediului de adsorbție și variația acestuia la echilibru

Influența pH_i al mediului a fost investigat pentru adsorbția ionului As(V) pe argile anionice de tip MgLDH și FeLDH și este redată în figura IV.8. De asemenea, s-a determinat pH-ul mediului în urma proceselor de adsorbție ($pH_e = pH$ -ul la echilibru de adsorbție), studiind astfel variația acestuia la echilibru. Determinările s-au realizat folosind următorii parametri de adsorbție: pH_i variind de la 2 la 12, $C_i = 100 \text{ mg/L}$, $T_c = 12 \text{ h}$, $T = 25 \pm 3^\circ \text{C}$. Se poate observa o adsorbție favorabilă a ionului As(V) pentru valori ale pH-ului < 9 , după această valoare adsorbția scăzând brusc. Acest lucru se datora faptului că la valori mai ridicate ale pH-ului există o concurență la centrele de adsorbție între ionii hidroxil și speciile de arsen.

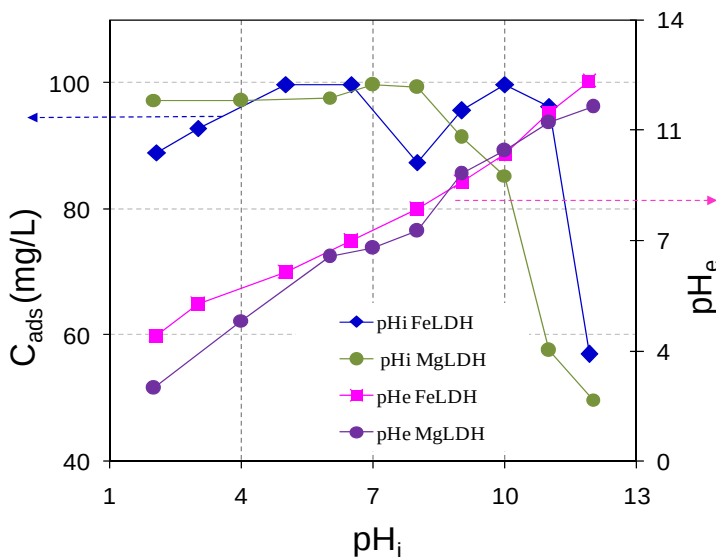


Figura IV.10. Adsorbția ionului As(V) pe MgLDH și FeLDH ca o funcție de pH-ul mediului și variația pH-ului la echilibru ($T = 25^\circ \text{C}$, $C_{LDH} = 2,5 \text{ g/L}$, $C_i = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25 \pm 3^\circ \text{C}$)

IV.1.1.2. Studiul izotermelor de adsorbție

Izotermele de adsorbție Langmuir, Freundlich și Temkin

Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul izotermelor Langmuir, Freundlich și Temkin.

Izoterma Langmuir descrie efectiv datele de adsorbție cu valori ale coeficienților de regresie de la 0.96 la 0.99 pentru materialele de tip MgLDH la diferite temperaturi. Putem spune că temperatura este un factor favorabil al adsorbției ionului As(V) pe MgLDH.

În cazul adsorbției ionului As(V) pe FeLDH valorile coeficienților de regresie scad liniar cu temperatura de la 0.99 la 0.98, în acest caz adsorbția fiind favorizată de temperaturi mai scăzute. Prin urmare, izoterma urmărește procesul de adsorbție pe întreg intervalul de concentrații studiat.

Valorile R_L s-au calculat pentru întreg intervalul de concentrații și temperaturi studiate pentru cele două materiale de tip hidroxizi dublu lamelari și s-au găsit a fi mai mari decât 0 și mai mici decât 1, acest lucru sugerând procese de adsorbție favorabile și reversibile.

O altă izotermă folosită pentru prelucrarea datelor experimentale obținute în urma adsorbției ionului As(V) pe hidroxizi dublu lamelari de tip MgLDH și FeLDH a fost izoterma Freundlich. Reprezentarea formei liniarizate a izotermei de adsorbție Freundlich pentru cei doi adsorbanți, la cele trei temperaturi studiate (25 °C, 35 °C și 45 °C) sunt redată în figurile IV.13. și IV.14. Valorile ridicate ale coeficienților de regresie indică o creștere a concentrației reținute pe MgLDH evidențiind și în acest caz că temperatura este un factor favorizant al adsorbției. În cazul modelării datelor experimentale ale adsorbției pe FeLDH s-au obținut coeficienți de regresie scăzuți; datele de adsorbție în acest caz nu urmăresc modelul izotermei Freundlich.

Izoterma Temkin s-a folosit de asemenea pentru descrierea adsorbției ionului As(V) pe cei doi adsorbanți. În cazul adsorbției pe argilele de tip FeLDH se observă o bună potrivire a datelor experimentale la modelul izotermei Temkin, valorile coeficienților de regresie pe întreg intervalul de temperaturi studiat fiind cuprinse între 0.982 și 0.984. În cazul adsorbției pe argilele anionice de tip MgLDH valorile coeficienților de regresie au fost mai scăzute, între 0.912 și 0.945, indicând o nepotrivire la acest model de izotermă.

*Capitolul IV. Studiul proprietăților de adsorbție ale hidroxizilor dublu lamelari în
îndepărtarea unor compuși poluanți din medii apoase*

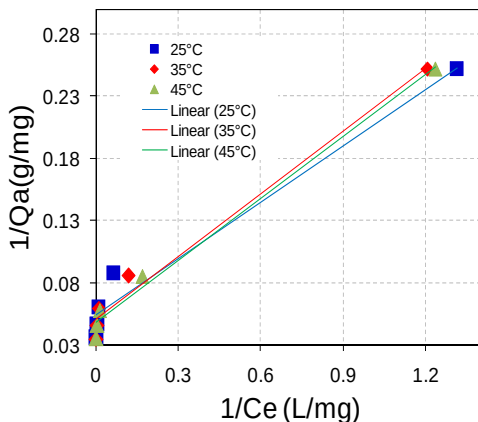


Figura IV.11. Liniarizarea izotermei Langmuir pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanti de tip MgLDH la diferite temperaturi 25 °C, 35 °C și 45 °C (CLDH =2,5g/L, T=25°C, 35°C și 45°C)

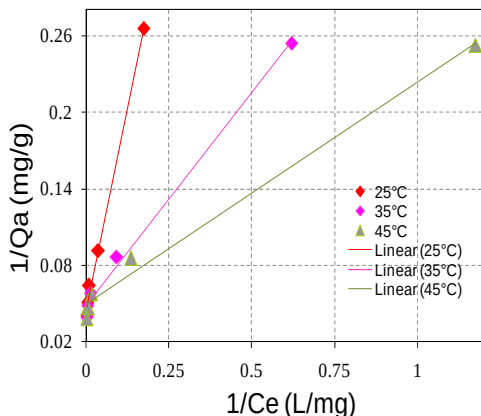


Figura IV.12. Liniarizarea izotermei Langmuir pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanti de tip FeLDH la diferite temperaturi 25 °C, 35 °C și 45 °C (CLDH=2,5g/L, T=25°C, 35°C și 45°C)

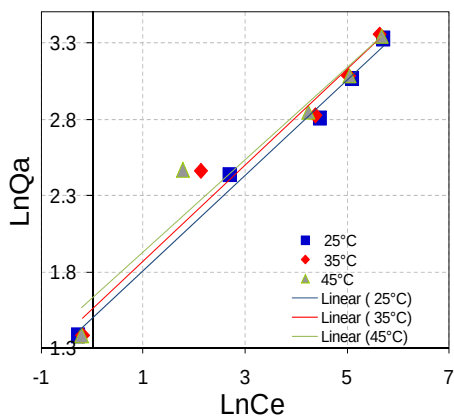


Figura IV.13. Liniarizarea izotermei Freundlich pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanti de tip MgLDH la diferite temperaturi 25 °C, 35 °C și 45 °C (CLDH =2,5g/L, T=25°C, 35°C și 45°C)

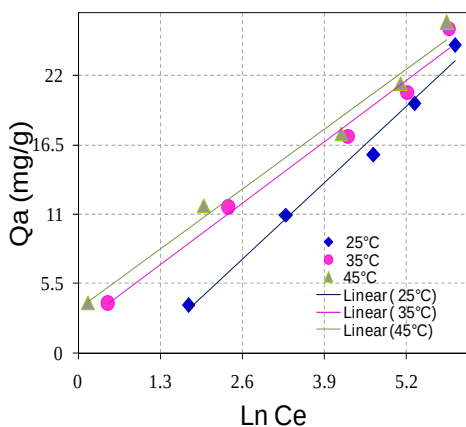


Figura IV.14. Liniarizarea izotermei Freundlich pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanti de tip FeLDH la diferite temperaturi 25 °C, 35 °C și 45 °C (CLDH = 2,5g/L, T=25°C, 35°C și 45°C)

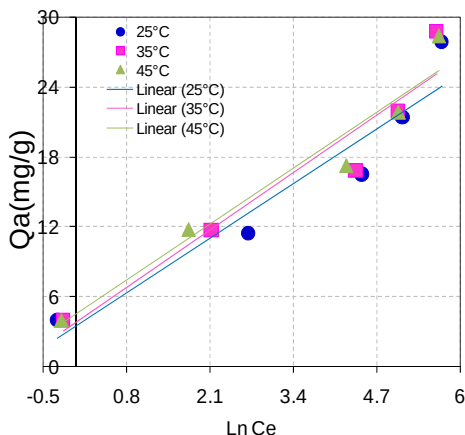


Figura IV.15. Liniarizarea izotermei Temkin pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbant de tip MgLDH la diferite temperaturi 25 °C, 35 °C și 45 °C ($C_{LDH}=2,5\text{g/L}$, $T=25^{\circ}\text{C}$, 35°C și 45°C)

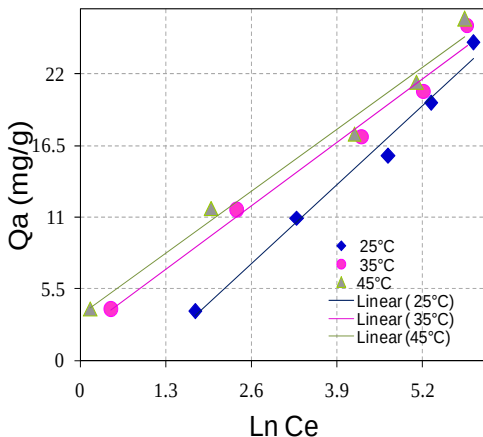


Figura IV.16. Liniarizarea izotermei Temkin pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbant de tip FeLDH la diferite temperaturi 25 °C, 35 °C și 45 °C ($C_{LDH}=2,5\text{g/L}$, $C_i=100\text{mg/L}$)

IV.1.1.3. Studiul parametrilor termodinamici

Parametrii termodinamici precum variația energiei libere Gibbs (ΔG^0), variația entalpiei (ΔH^0) și variația entropiei (ΔS^0) au fost studiați pentru a evalua fezabilitatea și natura procesului de adsorbție.

Valorile variațiilor entalpiei și entropiei au fost calculate din panta dependenței liniare $\ln K_L = f(1/T)$ acestea fiind redată în tabelul IV.1. Din tabelul IV.2. se poate observa că valorile variațiilor energiilor libere Gibbs sunt negative pentru adsorbantii de tip MgLDH și FeLDH la toate temperaturile, ceea ce indică fezabilitatea și natura spontană a procesului de adsorbție.

Tabel IV.1. Valorile parametrilor termodinamici ΔH^0 și ΔS^0 ai procesului de adsorbție a ionului As(V) pe adsorbant de tip LDHs

Parametrul termodinamic	ΔH^0	ΔS^0
FeLDH	83.110901	345.230536
MgALDH	-8.9483582	54.5498168

Tabel IV.2. Valorile energiei libere standard Gibbs ale procesului de adsorbție a ionului As(V) pe adsorbanti de tip MgLDH și FeLDH

ΔG^0 (kJ/mol)	
<i>FeLDH</i>	<i>MgALDH</i>
-19.50000867	-25.26233218
-23.79027484	-25.62628585
-26.36751352	-26.36135423

Pe baza valorilor negative ale lui ΔH^0 putem spune că procesul de adsorbție a ionului As(V) pe adsorbanti de tip hidroxizi dublu lamelari este favorabil și este de natură endotermică pentru adsorbantul de tip FeLDH și exotermică pentru adsorbantul de tip MgLDH.

IV.2. Utilizarea materialelor de tip hidroxizi dublu lamelari în îndepărtarea unor coloranți textili industriali din medii apoase

Pentru adsorbția coloranților textili industriali de tip Drimaren Red (DR), Drimaren Navy (DN) și Nylosan Navy (NN) din medii apoase s-au folosit hidroxizi dublu lamelari de tip ZnLDH. Studiile cinetice și de echilibru s-au realizat cu ajutorul unui agitator, în absența luminii. În figura IV.16 este redat sistemul de adsorbție al coloranților textili industriali pe hidroxizi dublu lamelari de tip ZnLDH.



Figura IV.20. Reprezentarea agitatorului utilizat în studiile de adsorbție ale coloranților textili industriali pe hidroxizi dublu lamelari de tip ZnLDH

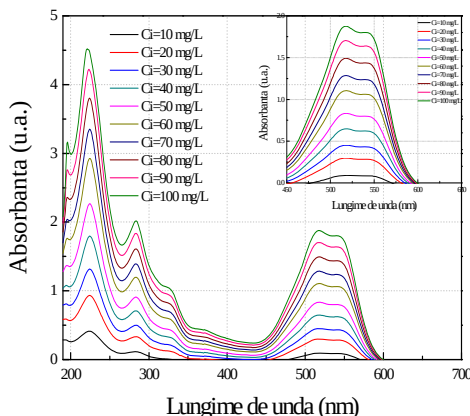


Figura IV.21. Spectrele de absorbție UV Vis ale soluțiilor de colorant DR de concentrații în domeniul [10-100 mg/L]

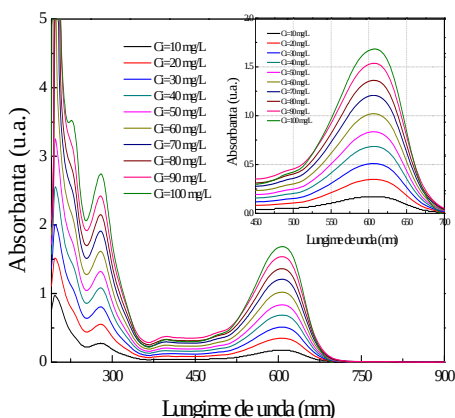


Figura IV.22. Spectrele de absorbție UV-Vis ale soluțiilor de colorant DN de concentrații în domeniul [10-100 mg/L]

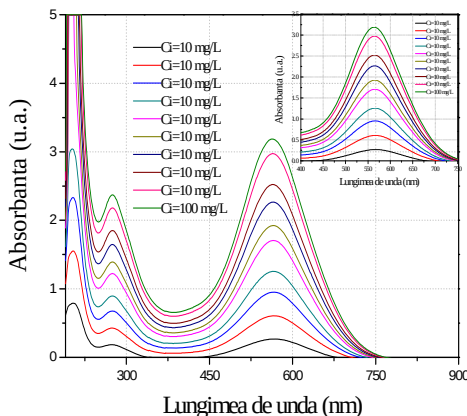


Figura IV.23. Spectrele de absorbție UV-Vis ale soluțiilor de colorant NN de concentrații în domeniul [10-100 mg/L]

IV.2.1. Studii cinetice privind adsorbția coloranților textili industriali DR, DN și NN pe hidroxizi dublu lamelari de tip ZnLDH

IV.2.1.1. Influența parametrilor de adsorbție

Influența dozei de adsorbant

În vederea stabilirii influenței dozei de adsorbant asupra adsorbției coloranților test s-a realizat variația cantității de adsorbant implicată în procesul de

adsorbție, de la 0.01 g până la 0.1 g de argilă. Pentru un volum de soluție de colorant, $V_s=30$ mL, o concentrație inițială, $C_i = 100$ mg/L și un timp de contact, $T_c = 12$ h, s-au determinat concentrațiile reziduale ale soluțiilor puse în contact cu diferitele doze de adsorbant. Experimentele s-au realizat la temperatură constantă, $25\pm 2^\circ\text{C}$ și în absența luminii.

Pentru colorantul DR și DN adsorbția maximă a fost atinsă la o concentrație a dozei de adsorbant de 3 g/L de, pentru un volum inițial de soluție colorant $V_s=30$ mL și o concentrație inițială a colorantului $C_i=100$ mg/L. Pentru colorantul NN, echilibrul adsorbției este atins mult mai repede, aceasta atingând valoarea la 95% pentru o cantitate de 0.04 g argilă iar pentru 0.09 g maximul de adsorbție a fost de 99.5%. Cantitatea de argilă utilizată pentru restul experimentelor de adsorbție a fost de 0.1g.

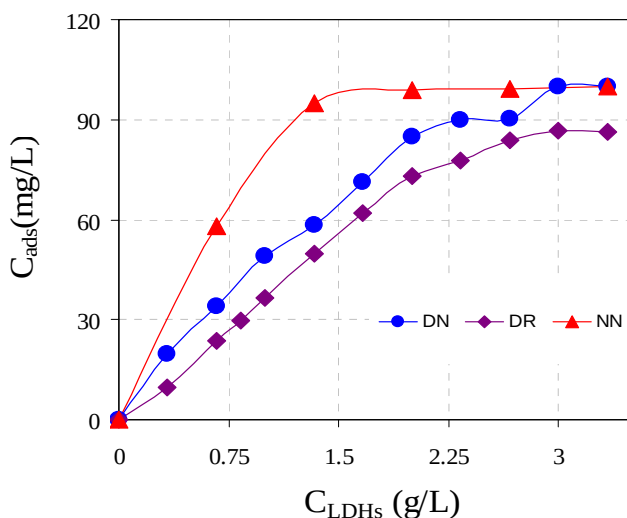


Figura IV.24. Dependența concentrației maxime de colorant DR, DN și NN adsorbite de cantitatea de argilă

Adsorbția ionului As(V) pe hidroxizi dublu lamelari de tip ZnLDH ca o funcție de timpul de contact și concentrația inițială a colorantului

În vederea stabilirii timpului de contact necesar atingerii echilibrului de adsorbție a coloranților DR, DN și NN pe argile anionice de tip ZnLDH s-a realizat studiul adsorbției unor soluții de colorant de concentrații inițiale 100 mg/L, 150 mg/L

și 200 mg/L, pentru diferiți timpi de contact, începând de la 15 min până la 300 min. Din figura V.23 se poate observa creșterea bruscă a concentrației de colorant DR adsorbită de argilă în primele 30 minute, urmată de o adsorbție mai lentă până la 300 min, unde este atins și maximum de adsorbție de 99.89 %, $Q_{\max} = 29.96$ mg/g, pentru o concentrație inițială $C_i = 100$ mg/L. La concentrații mai crescute ale colorantului, adsorbția este mai scăzută pentru același timp de contact, cinetica adsorbției neavând același traseu liniar. Concentrația inițială optimă a colorantului a fost de 100 mg/L iar timpul de contact de 240 min.

Pentru colorantul DN se poate observa o cantitatea maximă adsorbită de 99.56%, pentru o C_i de 100 mg/L și un T_c de 180 min care corespunde unei cantități maxime adsorbite de 29,86 mg/g. Concentrația de colorant adsorbită crește relativ repede, având un traseu liniar și atingând platoul după ~120 min.

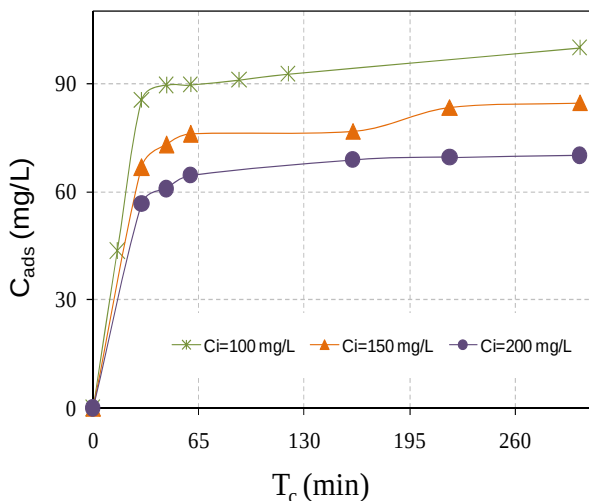


Figura IV.25. Dependența concentrației maxime de colorant DR adsorbite de timpul de contact și concentrația inițială a colorantului ($C_{LDH}=0.1$ g/L)

Pentru concentrații mai mari ale colorantului, concentrația maximă adsorbită scade cu creșterea concentrației inițiale, aceasta fiind de 87.63% pentru o C_i de 150 mg/L și 85.87% pentru o C_i a colorantului de 200 mg/L. Concentrația inițială optimă a colorantului a fost de 100 mg/L iar timpul de echilibru a fost de 180 min.

Din figura IV.26 se poate observa că pentru o concentrație inițială de 100 mg/L, cantitatea maximă adsorbită de NN este de 98.72% (29,6 mg/g) pentru un timp de contact de 180 min. Concentrația maximă de colorant adsorbită crește relativ repede, având un traseu liniar și atingând platoul după aproximativ 120 min.

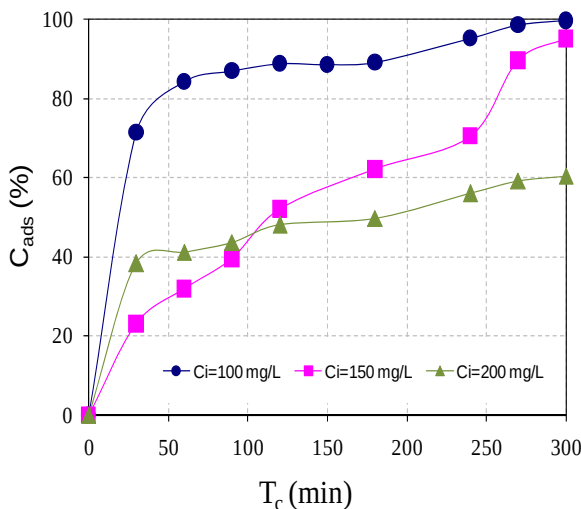


Figura IV.26. Dependenta concentrației maxime de colorant DN adsorbit de timpul de contact și concentrației inițiale a colorantului ($C_{LDH} = 0.1$ g/L)

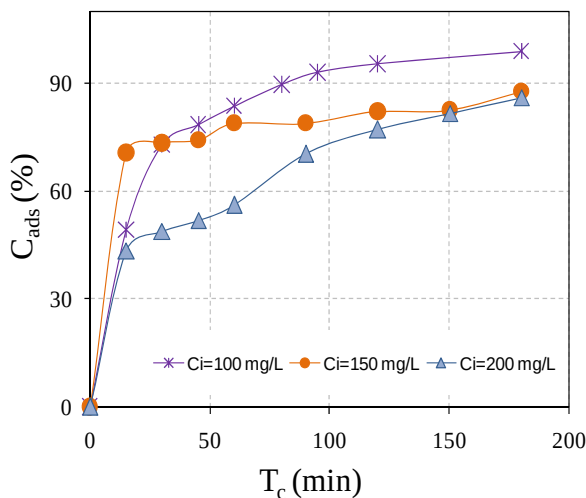


Figura IV.27. Dependenta concentrației maxime de colorant NN adsorbit de timpul de contact și concentrației inițiale a colorantului ($C_{LDH} = 0.1$ g/L)

Pentru concentrații mai mari ale colorantului, concentrația maximă adsorbită scade cu creșterea concentrației inițiale, aceasta fiind de 87.63% pentru o concentrație inițială de 150 mg/L și 85.87% pentru o concentrație inițială de 200 mg/L. Concentrația inițială a optimă a colorantului în soluție apoasă a fost de 100 mg/L iar timpul de echilibru de 180 min.

CAPITOLUL V. ZEOLIȚII NATURALI CA MATERIALE CU PROPRIETĂȚI ADSORBANTE ȘI APLICAȚIILE LOR ÎN ÎNDEPĂRTAREA UNOR COMPUȘI POLUANȚI DIN MEDII APOASE

V.2.1. Studii cinetice privind adsorbția ionului As(V)

V.2.1.1. Influența parametrilor de adsorbție

Adsorbția ionului As(V) pe clinoptilolit ca o funcție de concentrația adsorbantului

S-a variat cantitatea de adsorbant de la 0.05 g până la 0.5 g CT în contact cu o soluție de ioni As(V), $V_s=25$ ml, de concentrație inițială, $C_i=100$ mg/L și un timp de contact, $T_c = 24$ h. Din figura V.6 se poate observa o creștere a concentrației de As(V) adsorbite, cu creșterea cantității de adsorbant, până la o valoare de 0.25 g, peste această valoare, concentrația As(V) din soluție nu a mai crescut semnificativ. Astfel, cantitatea de adsorbant optimă, care a fost utilizată în restul experimentelor de adsorbție a fost de 0.25 g, pentru un volum de soluție de As(V) de 25 mL. Concentrația ionului As(V) adsorbită de o cantitate de adsorbant de 10 g/L pentru un $T_c= 24$ h, a fost de 55.75 mg/L.

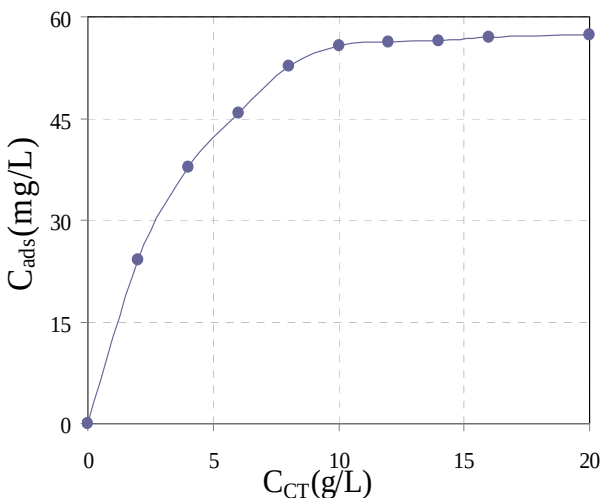


Figura V.6. Dependența concentrației adsorbite de As(V) de concentrația CT pentru un $T_c=12h$

Adsorbția ionului As(V) pe clinoptilolit ca o funcție de timpul de contact și concentrația inițială a ionului As(V) din soluție

După stabilirea dozei optime de adsorbant, s-a stabilit influența variației concentrației inițiale a compusului poluant test și a timpului de contact necesar atingerii echilibrului. În acest sens s-a studiat adsorbția unor soluții de As(V) de $C_i=40$ mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L și respectiv 100 mg/L, pentru diferiți timpi de contact, începând de la 1 h până la 34 h. Din figura V.7. se poate observa o creștere liniară a concentrației ionului As(V) reținute cu creșterea concentrației inițiale, precum și a timpului de contact. Această creștere atinge platoul la un timp de contact de aproximativ 24h, după acest timp de contact concentrația ionului As(V) reținută rămânând relativ constantă. Astfel, timpul de contact necesar atingerii echilibrului adsorbției a fost stabilit de 24h pentru restul experimentelor, cantitatea maximă de ioni As(V) reținută fiind de 83.8 mg/L pentru o concentrație inițială a soluției de As(V) de 100 mg/L.

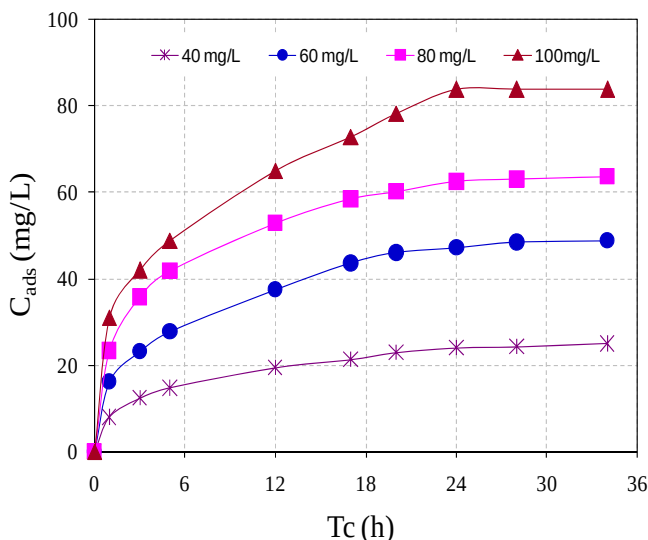


Figura V.7. Dependența concentrației ionului As(V) adsorbite de timpul de contact și de concentrația inițială a soluției

Adsorbția ionului As(V) pe clinoptilolit ca o funcție de pH-ul mediului de adsorbție și variația acestuia la echilibru

pH-ul inițial al soluției de ioni As(V) a fost variat în domeniul 2-12, la începutul experimentelor de adsorbție. Valorile pH-ului final (variația pH-ului inițial la sfârșitul procesului de adsorbție) precum și concentrațiile de ioni As(V) reținute C_r (mg/L), au fost măsurate iar rezultatele sunt redată în figura V.8. Astfel, se poate observa o creștere a cantității de ioni As(V) reținuți cu creșterea pH-ului până la o valoare a pH=6, urmată de o scădere lentă a cantității de ioni As(V) reținută cu creșterea pH-ului până la valoarea de pH=12. În schimb, pH-ul final crește aproape liniar cu creșterea pH-ului inițial. Cantitatea maximă de ioni As(V) adsorbită la valoarea optimă a pH-ului (pH=6) a fost de 67.68 mg/L.

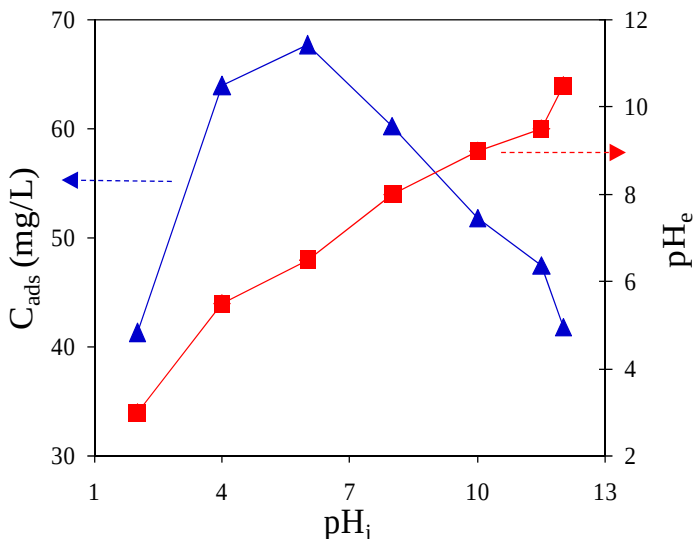


Figura V.8. Dependența concentrației de ioni As(V) adsorbite de pH-ului inițial și variația pH-ului la echilibru

V.2.1.2. Studiul izotermelor de adsorbție

Izotermele Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin-Radushkevich

Datele experimentale obținute în urma procesului de adsorbție a ionului As(V) pe clinoptilolit la diferite valori ale temperaturii (35°C, 45°C și 55°C) au fost prelucrate cu ajutorul izotermei Langmuir. Valorile capacității maxime de adsorbție q_{max} , a constantei Langmuir K_L și a coeficientului de regresie R^2 sunt prezentate în tabelul V.3.

Tabel V.3. Constantele izotermei de adsorbție Langmuir pentru studiul termodinamic al adsorbției ionului As(V) pe CT

Adsorbantul	Clinoptilolit		
T (°C)	35°C	45°C	55°C
Q_{max} (mg/g)	4.290	4.420	4.419
K_L	0.053	0.029	0.024
R^2	0.978	0.989	0.986

Din valorile prezentate în tabelul V.3., se poate observa o bună potrivire a datelor experimentale la modelul izotermei de adsorbție Langmuir pentru îndepărtarea ionului $As(V)$ prin adsorbție pe CT, datorită valorilor relativ crescute ale coeficienților de regresie (R^2), cantitatea maximă de ioni $As(V)$ adsorbită pe clinoptilolit s-a obținut la temperatura de $35^\circ C$, iar coeficientul de regresie cel mai ridicat, pentru temperatura de $45^\circ C$.

Prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul modelului izotermei de adsorbție Freundlich s-a realizat la trei temperaturi diferite ($35^\circ C$, $45^\circ C$ și $55^\circ C$) iar formele liniarizate sunt redată în figura V.10.

Valorile constantelor Freundlich precum și cele ale coeficienților de regresie (R^2) sunt prezentate în tabelul V.5. După cum se poate observa din acest tabel, valorile ridicate ale coeficienților de regresie indică faptul că izoterma Freundlich descrie procesul de adsorbție studiat.

Valori ale lui n_f situate între 1 și 10, indică faptul că adsorbția este favorabilă iar valoarea sa indică intensitatea adsorbției. În cazul aplicării modelului izotermei de adsorbție Freundlich pentru îndepărtarea ionului $As(V)$, s-au obținut valori situate între 1.24 și 1.54 pentru n_f la cele trei temperaturi studiate, ceea ce indică faptul că ionii de $As(V)$ sunt favorabil adsorbiți pe clinoptilolit.

Izoterma de adsorbție Temkin aplicate procesului de adsorbție al ionului $As(V)$ pe adsorbantă de tip clinoptilolit pentru cele trei temperaturi studiate, sunt ilustrate în figura V.11.

Tabel V.5. Valorile constantelor izotermei de adsorbție Freundlich			
T($^\circ C$)	35$^\circ C$	45$^\circ C$	55$^\circ C$
Constante			
1/n_f	0.8019	0.6465	0.6667
K_F	0.26979308	0.49708214	0.45762738
R^2	0.943	0.937	0.942

Din această figură se poate observa o bună potrivire a modelului izotermei de adsorbție Temkin la procesul studiat, coeficienții de regresie având valori de la 0.967 la 0.983, ele crescând cu temperatura, ceea ce indică faptul că temperatura favorizează procesul de adsorbție studiat.

Reprezentarea grafică a $\ln q_e$ funcție de $RT \ln(1+1/C_e)$ (figura V.12) este reprezentarea izotermei liniarizate Dubinin-Radushkevich.

Tabel V.6. Regresiile liniare ale ecuațiilor Dubinin-Radushkevich la cele trei temperaturi studiate, valorile constantelor q_D , B_D și E

Temperatura (K)	Regresia liniara	q_D	B_D	E
210K	$y=-0.0029x+1.5879$, $R^2=0.9300$	4.893	0.0029	13.130
220K	$y=-0.0033x+1.7478$, $R^2=0.9895$	5.741	0.0033	12.309
230K	$y=0.0035x+1.7628$, $R^2=0.9977$	5.828	0.0035	11.952

Cu cât valoarea lui q_D este mai mare, cu atât capacitatea de adsorbție este mai ridicată. Din tabelul V.6. se poate observa creșterea liniară a valorii lui q_D cu creșterea temperaturii (de la 4.89 pentru 210K până la 5.82 pentru 230K) ceea ce indică faptul că temperatura este un factor favorabil al adsorbției ionului As(V) pe clinoptilolit.

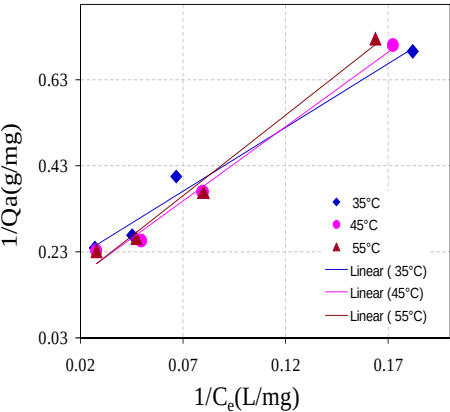


Figura V. 9. Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Langmuir pentru adsorbția ionului As(V) pe clinoptilolit

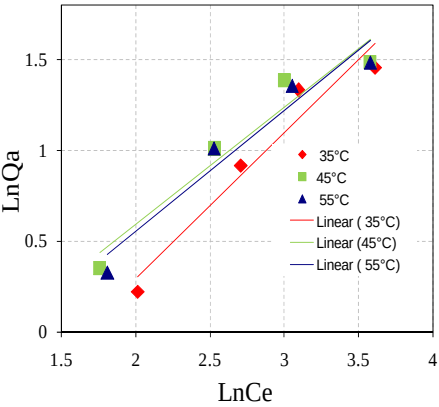


Figura V.10. Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Freundlich, pentru adsorbția ionului As(V) pe clinoptilolit

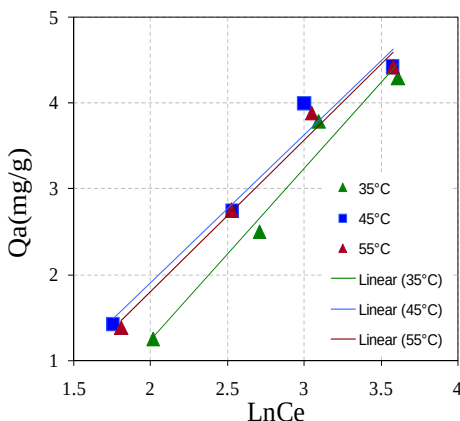


Figura V.11. Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Temkin, pentru adsorbția ionului As(V) pe clinoptilolit

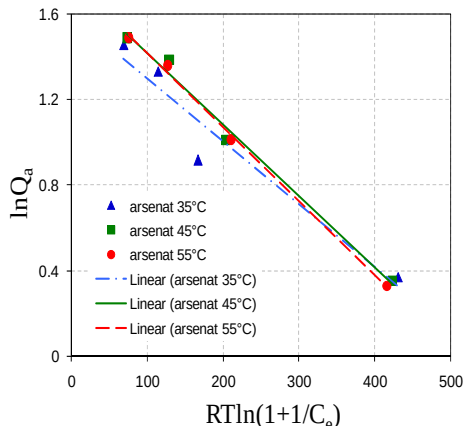


Figura V.12. Forma liniarizată a izotermei de adsorbție Dubinin-Radushkevich, pentru adsorbția ionului As(V) pe clinoptilolit

V.2.1.3. Studiul parametrilor termodinamici

Valorile parametrilor termodinamici precum variația energiei libere Gibbs (ΔG^0), variația entalpiei (ΔH^0) și variația entropiei (ΔS^0) au fost calculate și sunt prezentate în tabelele V.7. și V.8.

Din tabelul V.6. se poate observa ca valorile variațiilor energiilor libere Gibbs sunt negative la toate cele trei temperaturi studiate, ceea ce indică fezabilitatea și natura spontană a procesului de adsorbție.

Tabel V.7. Valorile energiei libere standard Gibbs

Temperatura (K)	ΔG^0 (kJ/mol)
308	-21.26632569
318	-20.38309704
328	-20.50889156

Variația invers proporțională a valorilor energiei libere Gibbs cu temperatura indică faptul că gradul de spontaneitate al procesului de adsorbție crește cu creșterea temperaturii. Pe baza valorilor pozitive ale lui ΔH^0 putem spune că procesul de adsorbție a ionului As(V) este unul endotermic.

Tabel V.8. Valorile parametrilor termodinamici ΔH^0 și ΔS^0 din procesul de adsorbție a ionului As(V) pe CT

Parametrul termodinamic	ΔH^0	ΔS^0
Clinoptilolit	33.09887	-38.9286

V.2.1.4. Adsorbția ionului As(V) din sisteme binare

S-a realizat studiul adsorbției ionului As(V) din sisteme binare prin prezența individuală unor anioni și cationi toxici, precum: sulfat, clorat, nitrat, fosfat, magneziu, cadmiu, cupru și zinc, prezenți în mod normal în apele reziduale. Valorile concentrațiilor de As(V) adsorbite în absența și în prezența acestor ioni, este prezentată în figura V.14.

Nu s-a observat o influență semnificativă a acestor anioni și cationi asupra adsorbției ionului As(V) cu excepția ionului fosfat a cărui influență se datorează proprietăților chimice similare ale fosfatului și arsenatului în soluții. Cantitatea de ioni As(V) adsorbită a scăzut în prezența ionului fosfat de la 67.24 mg/L la 50.59 mg/L.

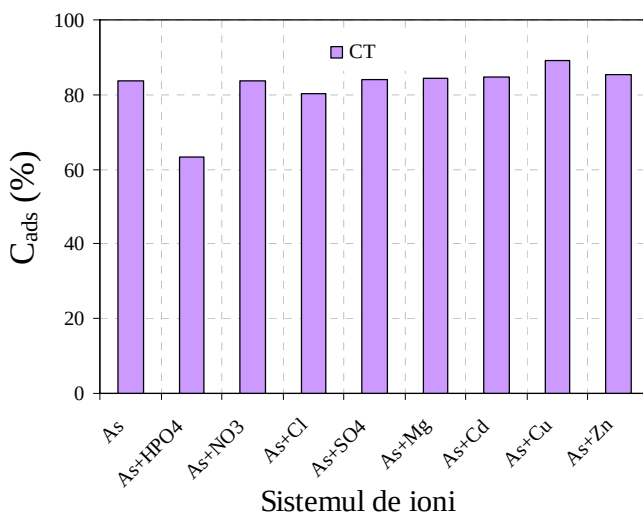


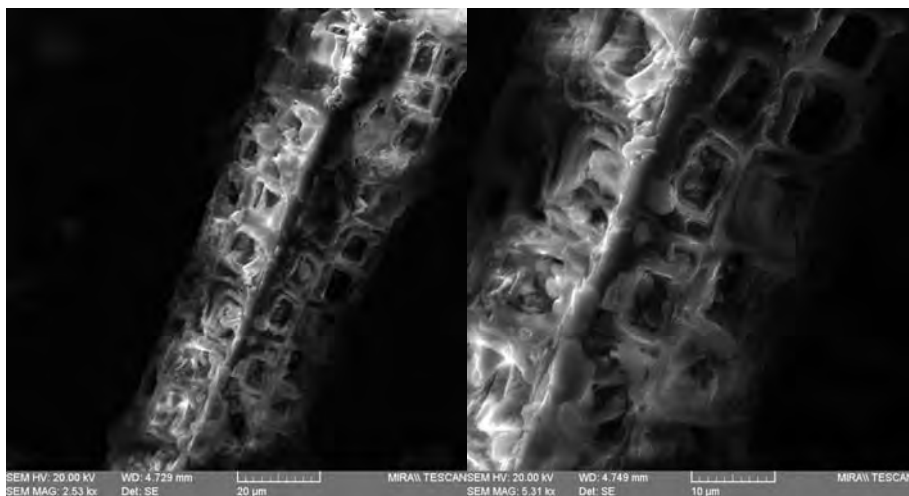
Figura V.14. Influența altor anioni și cationi asupra adsorbției ionului de As(V) pe materiale de tip CT

CAPITOLUL VI. PLANTELE USCATE CA MATERIALE CU PROPRIETĂȚI ADSORBANTE ȘI APLICAȚIILE LOR ÎN ÎNDEPĂRTAREA UNOR COMPUȘI POLUANȚI DIN MEDII APOASE

VI.1. Studii privind caracterizarea structurală și texturală a materialelor de tip plante uscate

VI.1.1. Studiul morfologiei plantelor uscate prin microscopia electronică de baleiaj

Imaginile de microscopie electronică ale plantei uscate de tip *Rhamus frangula* sunt redată în figura VI.1. Studiile morfologiei plantelor au relevat structuri poroase și prezența celulelor vegetale, de dimensiuni mari, aproximativ $5\mu\text{m}$ și forme regulate.



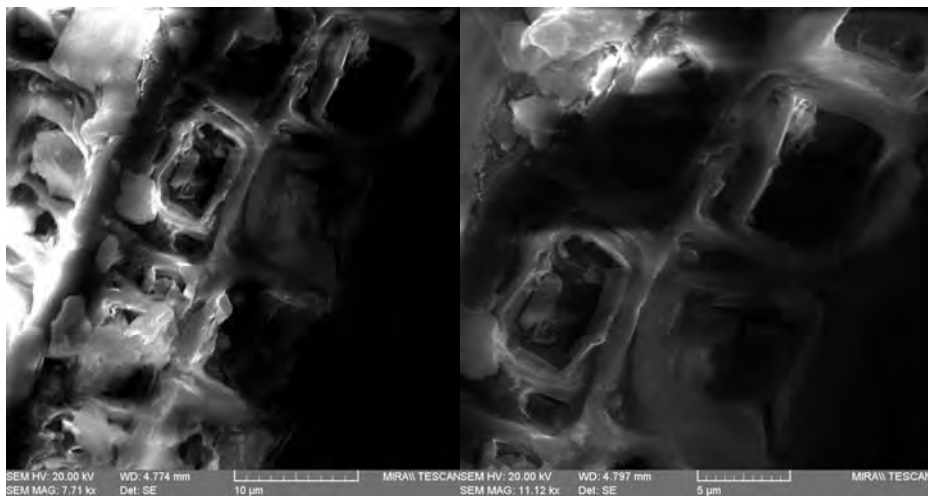


Figura VI.3. Imagini de microscopie electronică ale plantei uscate de tip *Rhamus frangula*

VI.1.2. Spectroscopia IR cu transformată Fourier (FTIR)

Spectrul FTIR al plantei uscate de tip *Rhamus frangula* este redat în figura VI.2. Se pot observa o serie de benzi de absorbție în regiunile:

- 3400 cm^{-1} și 1315 cm^{-1} , atribuite vibrațiilor de întindere ale grupărilor N-H/C-H/O-H din structura aminelor și amidelor, datorate prezenței aminoacizilor în structura plantelor uscate;
- 2920 cm^{-1} , datorate vibrațiilor de întindere ale grupărilor C-H din structura acizilor carboxilici;
- 1713 cm^{-1} , datorate vibrațiilor de alungire ale grupărilor C=O;
- 1619 cm^{-1} , datorate vibrațiilor de alungire ale grupărilor N-H din structura aminelor primare;
- 1450 cm^{-1} , datorate grupărilor amidice sau sulfamidice;
- 1055 cm^{-1} datorate vibrațiilor de alungire ale grupărilor C-O-C din structura polizaharidelor.

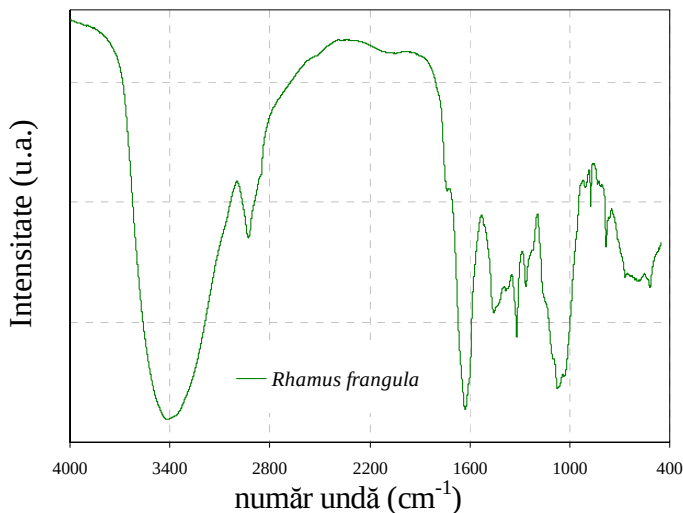


Figura VI.4. Spectrul FTIR al plantei uscate de tip *Rhamus frangula*

VI.2. Adsorbția ionului As(V) din medii apoase pe adsorbanți de tip plante uscate

VI.2.1.1. Influența parametrilor de adsorbție

Adsorbția ionului As(V) pe plante uscate de tip R.F. și C.R. ca o funcție de concentrația adsorbantului

Datele de echilibru au fost obținute prin adăugarea a 0.25-2.25 g de plantă uscată și mărunțită, într-o serie de pahare Erlenmayer, umplute cu 40 mL soluție de As(V), de concentrație 100 mg/L sub agitare timp de 12h. Rezultatele au indicat o creștere a cantității de ioni As(V) adsorbiți cu creșterea concentrației adsorbantului până la 25 g/L pentru o concentrație inițială a soluției de As(V) de 100 mg/L. Pentru realizarea experimentelor de adsorbție cantitatea de adsorbant utilizată este de 1 g. Cantitatea de As(V) adsorbită într-un timp de 12 h, a crescut de la 59.0% la 91.0% și de la 67% la 87% pentru o creștere a concentrației adsorbantului de la 6.25 g/L la 50 g/L C.R. și respectiv R.F.

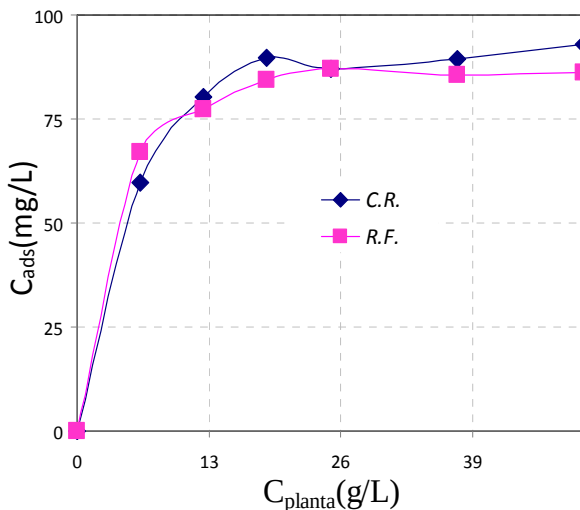


Figura VI.6. Adsorbția ionului As(V) pe adsorbanți nepoluanți de tip RF și CR ca o funcție a concentrației adsorbantului de tip plantă uscată ($T=25\pm 2^{\circ}\text{C}$, $C_i=100 \text{ mg/L}$, $T_c=12 \text{ h}$)

Adsorbția ionului As(V) pe plante uscate ed tip R.F. și C.R. ca o funcție de timpul de contact și concentrația inițială

În figurile următoare este reprezentat procesul de adsorbție al ionului As(V) ca o funcție de timpul de contact și concentrația inițială a soluției de ioni As(V), pentru concentrații inițiale ale soluțiilor ionului As(V) în domeniul 0.1 - 1 g/L, la temperatura camerei. Cantitatea de As(V) adsorbită a crescut rapid până la 120 minute atingând platoul după aproximativ 180 minute. Adsorbția ionului As(V) a rămas constantă după 180 minute ceea ce înseamnă că echilibrul a fost atins. Se mai poate observa din figurile care urmează că timpul de echilibru nu depinde de concentrația inițială a soluției de As(V). Cantitatea de As(V) adsorbită crește de la 3.6 mg/g (55%) până la 22.04 mg/g (91 %) și de la 26.4 mg/g până la 84 mg/g pentru C.R. și respectiv R.F.

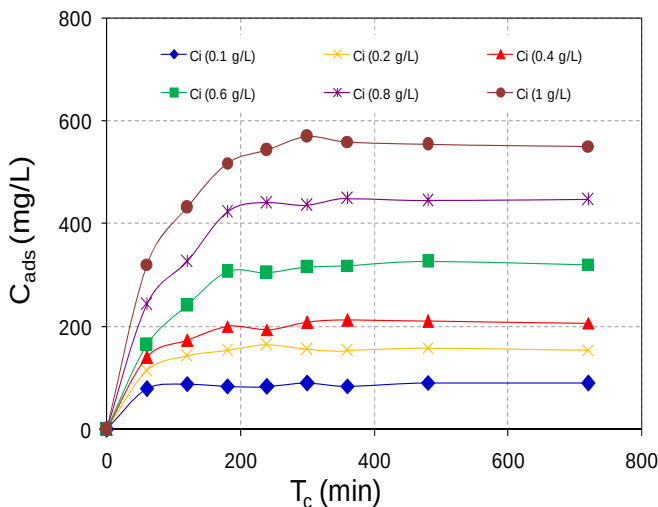


Figura VI.7. Adsorbția ionului As(V) pe plante uscate de tip CR ca o funcție de timpul de contact și concentrația inițială a soluției de As(V) ($T = 25^\circ\text{C}$, concentrația sorbentului = 25g/L)

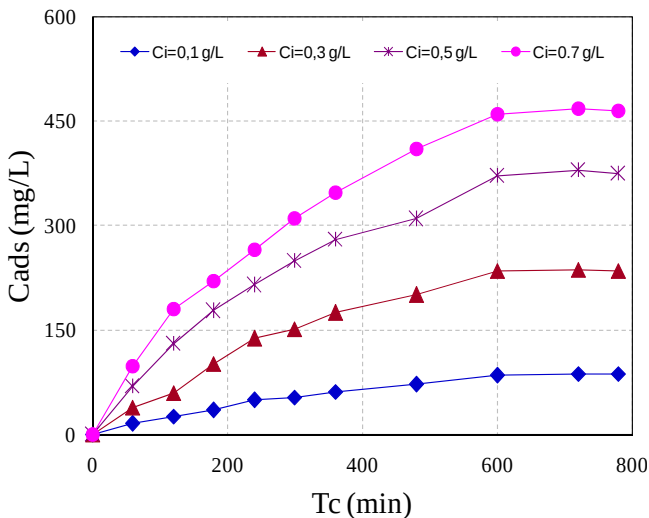


Figura VI.8. Adsorbția ionului As(V) pe plante uscate de tip RF ca o funcție de timpul de contact și concentrația inițială a soluției de As(V) ($T = 25^\circ\text{C}$, concentrația sorbentului = 25g/L)

Adsorbția ionului As(V) pe plante uscate de tip R.F. și C.R. ca o funcție de pH-ul inițial al mediului de adsorbție și variația sa la echilibru

Efectul pH-ului inițial a fost studiat la temperatura camerei iar domeniu de pH studiat a variat între 2 și 12 pentru o concentrație inițială a soluției de As(V) de 100 mg/L. Valorile pH-ului final (pH la echilibru de adsorbție) precum și concentrațiile ionului As(V) reținute (mg/L) au fost măsurate iar influența pH-ului ca o funcție de concentrația ionului As(V) reținută pe adsorbanții studiați sunt redată în figura VI.4.

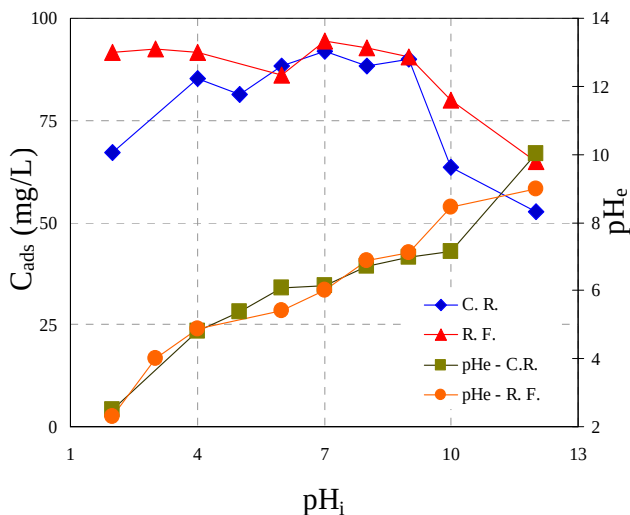


Figura VI.9. Influența pH-ului inițial al mediului asupra adsorbției ionului As(V) pe plante uscate de tip RF și CR și variația pH-ului la echilibru ($T=25^{\circ}C$, $C_{planta}=25\text{mg/L}$, $C_i=100\text{mg/L}$)

Este evident că pH-ul mediului afectează adsorbția ionului de As(V) pe adsorbanții naturali de tip plante uscate, domeniul optim de pH variind între 6 și 9. S-a constatat că, la valori ale pH-ului mai scăzute decât 9, adsorbția ionului As(V) a fost favorizată, în timp ce la valori ale pH-ului mai mari de 9, adsorbția a scăzut brusc. Pentru ambii adsorbanți, pH-ul la echilibru crește cu creșterea pH-ului inițial. Cu toate acestea, în cazul adsorbției pe plante uscate de tip C.R., pH-ul la echilibru rămâne constant până la o valoare a pH-ului inițial=6, după care începe să crească cu

creșterea valorii pH-ului inițial. La pH=6 procentul maxim de As(V) îndepărtat este de 89% pentru *C.R.* și 86% pentru *R.F.*

VI.2.1.2. Studiul izotermelor de adsorbție

Izoterma de adsorbție Langmuir, Freundlich și Temkin

Modelul izotermei de adsorbție Langmuir este un indicator al omogenității suprafeței adsorbantului. Capacitatea de adsorbție crește cu creșterea temperaturii. Din valorile coeficienților de regresie, și anume 0.98 pentru *C.R.* și 0.97 pentru *R.F.* se observă o bună potrivire a acestei izoterme la datele experimentale.

Tabel VI.1. Valorile coeficienților izotermei de adsorbție Langmuir pentru adsorbția ionului As(V) pe *R.F.* și *C.R.*.

Adsorbantul	<i>Rhamus frangula</i>			<i>Calami rhizoma</i>			
Temperatura	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
$Q_{\max}(\text{mg/g})$	30,624	30,336	27,246	35,971	33,333	35,971	34,722
K_L	0,003	0,007	0,011	0,004	0,0052	0,005357	0,006
R^2	0,970	0,982	0,997	0,979	0,981	0,9924	0,983

Valorile constantelor Freundlich și a coeficienților de determinare (R^2) sunt prezentate în tabelul VII.2. Valorile lui n sunt situate între 1.792 și 2.177 pentru toate temperaturile studiate, ceea ce indică faptul că ionii de As(V) sunt favorabil adsorbiți de către adsorbantii naturali studiați.

Tabel VI.2. Valorile coeficienților izotermei de adsorbție Freundlich pentru adsorbția ionului As(V) pe *R.F.* și *C.R.*

Adsorbantul	<i>Rhamus frangula</i>			<i>Calami rhizoma</i>			
Temperatura	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
$1/n_f$	0,713	0,584	0,531	0,715	0,664	0,649	0,631
K_f	0,677	0,734	1,193	0,361	0,499	0,586079	0,703
r^2	0,957	0,997	0,988	0,988	0,991	0,997	0,990

Modelul izotermei de adsorbție Freundlich, indică o bună potrivire la datele experimentale de adsorbție prin valorile ridicate ale lui $R^2 (> 9.7)$.

Valorile scăzute ale coeficienților de regresie pentru adsorbția ionului As(V) pe C.R. indică faptul că izoterma Temkin nu a urmat îndeaproape procesul de adsorbție.

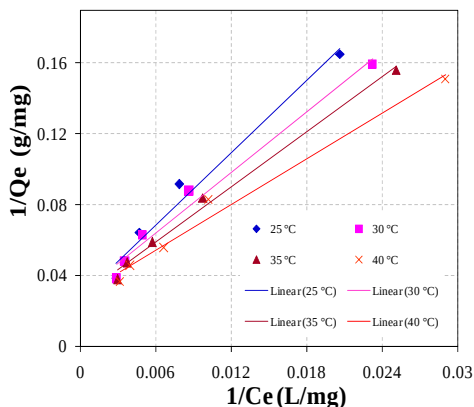


Figura VI.10. Formele liniarizate ale izotermei de adsorbție Langmuir pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanti de tip C.R.

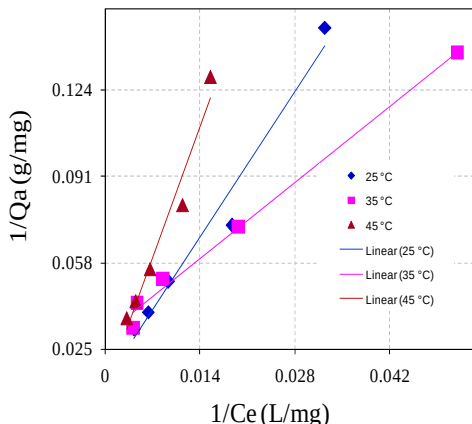


Figura VI.11. Formele liniarizate ale izotermei de adsorbție Langmuir pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanti de tip R.F.

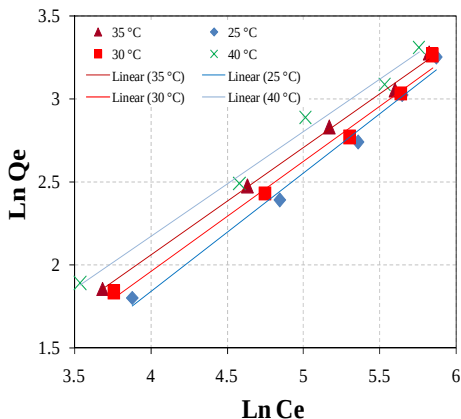


Figura VI.12. Formele liniarizate ale izotermei de adsorbție Freundlich pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanti de tip C.R.

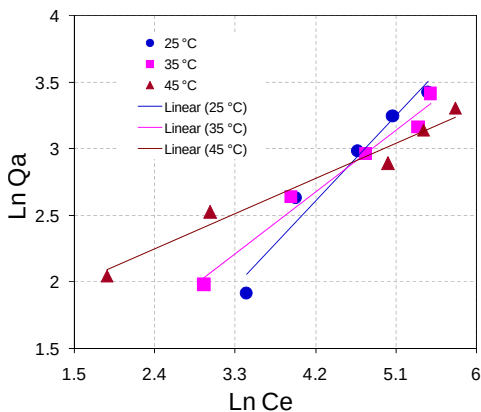


Figura VI.13. Formele liniarizate ale izotermei de adsorbție Freundlich pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanti de tip R.F.

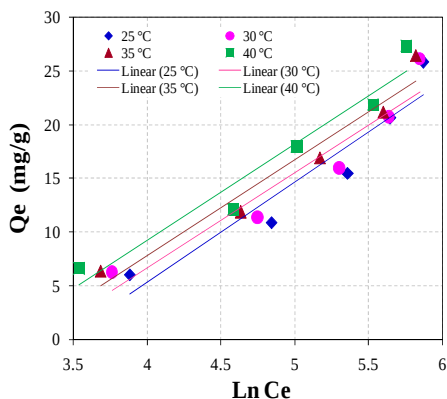


Figura VI.14. Formele liniarizate ale izotermei de adsorbție Temkin pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanți de tip C.R.

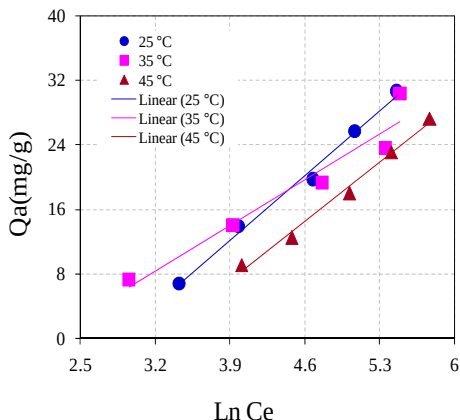


Figura VI.15. Formele liniarizate ale izotermei de adsorbție Temkin pentru adsorbția ionului As(V) pe adsorbanți de tip R.F.

În cazul adsorbției ionului As(V) pe R.F. acesta prezintă o bună potrivire la datele experimentale de adsorbție la temperaturi scăzute, valoarea coeficientului de regresie la temperatura de 25 °C fiind 0.99.

Tabel VI.3. Valorile coeficienților izotermei de adsorbție Temkin pentru adsorbția ionului As(V) pe R.F. și C.R.

Adsorbantul	<i>Calami rhizoma</i>				<i>Rhamus frangula</i>		
Temperatura	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	25 °C	35 °C	45 °C
B	9,337	8,863	8,918	8,950	11,462	7,654	7,599
K_T	0,032	0,039	0,044	0,051	0,058	0,487	0,076
r²	0,900	0,910	0,948	0,944	0,992	0,946	0,911

VI.2.1.3. Studiul parametrilor termodinamici

Parametrii termodinamici precum, variația energiei libere Gibbs (ΔG^0), variația entalpiei (ΔH^0) și variația entropiei (ΔS^0) au fost studiați pentru a evalua fezabilitatea și natura procesului de adsorbție; valorile acestor parametri sunt prezentați în tabelele

VI.4. și VI.5. Valorile variațiilor entalpiei și entropiei au fost calculate din panta dependenței liniare $\ln K_L = f(1/T)$ și sunt redată în tabelul VI.4.

Tabel VI.4. Valorile parametrilor termodinamici ΔH^0 și ΔS^0 din procesul de adsorbție al ionului As(V)

Parametrul termodinamic	ΔH^0	ΔS^0
<i>Calami rhizoma</i>	23.271	125.915
<i>Rhamus fragula</i>	83.472	326.407

Din tabelul VI.5. se poate observa că valorile variațiilor energiilor libere Gibbs sunt negative pentru toți adsorbanții la toate temperaturile, ceea ce indică fezabilitatea și natura spontană a procesului de adsorbție.

De asemenea, se observă o creștere a valorilor energiilor standard Gibbs cu creșterea temperaturii, ceea ce indică o creștere a energiei de transport și prin urmare o capacitate de adsorbție crescută.

Tabel VI.5. Valorile energiei libere standard Gibbs pentru cei doi adsorbanți naturali studiați

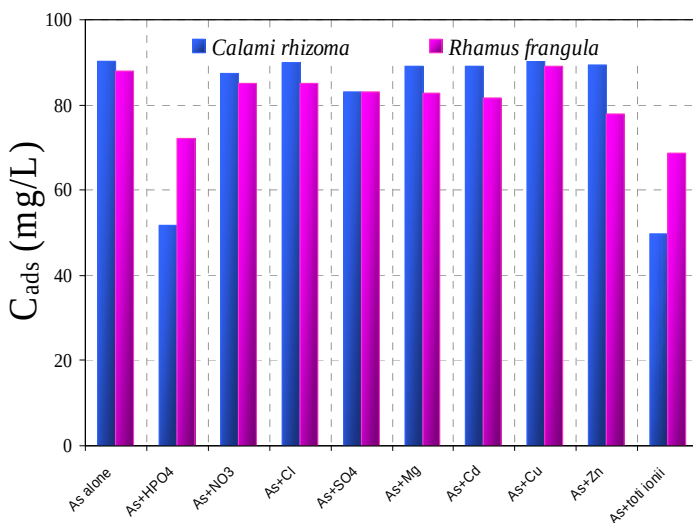
ΔG^0 (kJ/mol)	
<i>R. calami</i>	<i>R. fragula</i>
-14.1818	-13.4321
-15.0634	-17.8835
-15.3510	-19.9090

Variația invers proporțională a valorilor energiei libere Gibbs cu temperatura indică faptul că gradul de spontaneitate al procesului de adsorbție crește cu creșterea temperaturii. Pe baza valorilor pozitive ale lui ΔH^0 putem spune că procesul de adsorbție al ionului de As(V) pe adsorbanții naturali studiați este unul endotermic.

VI.2.1.4. Adsorbția ionului As(V) din soluții binare și multicomponent

Până acum am discutat rezultatele obținute în adsorbția ionului As(V) din medii apoase, dar în realitate apele reziduale conțin și alți ioni (anioni și cationi) care pot afecta adsorbția ionului de As(V). S-a realizat astfel, studiul adsorbției ionului As(V) din ape uzate de laborator, în prezența individuală și simultană a unor anioni și

cationi precum: sulfat, clorat, nitrat, fosfat, magneziu, cadmiu, cupru și zinc. Valorile concentrațiilor de ioni As(V) îndepărtate în absența sau în prezența acestor anioni și cationi este prezentată în figura VI.17. Din această figură putem observa că prezența acestor ioni nu au influențat semnificativ adsorbția ionului As(V) pe adsorbantii de tip plante uscate. S-a înregistrat o scădere a cantității maxime adsorbite în prezența ionului fosfat, datorată proprietăților chimice similare ale fosfatului și As(V)ului în soluție, cantitatea maximă adsorbită scăzând de la 90.22 mg/g la 51.73 mg/g pentru *C.R.* și de la 88 mg/g la 72 mg/g pentru *R.F.*



Sistemul de ioni

Figura VI.17 Influența altor anioni și cationi asupra adsorbției ionului As(V) pe adsorbantii de tip plante uscate de tip *C.R.* și *R.F.*

CAPITOLUL VII. CONCLUZII GENERALE

Studiile efectuate în cadrul tezei de doctorat au abordat o tematică de larg interes în domeniu și anume studiul proprietăților fizico-chimice ale unor clase de materiale nepoluante, în corelație cu proprietățile lor de adsorbție aplicate în procesul îndepărtării unor poluanți-test anorganici (As(V)) sau organici (coloranți textili industriali) din medii apoase.

Rezultatele investigațiilor și cercetărilor proprii incluse în teza de doctorat au permis conturarea următoarelor concluzii generale:

Caracteristicile fizico-chimice și în special cele structurale și texturale ale materialelor testate ca adsorbanți microporoși (zeoliții naturali), mezoporoși (hidroxizii dublu lamelari) și macroporoși (plantele uscate) au fost studiate prin tehnici experimentale moderne precum: difracția de raze X (XRD), microscopia electronică de baleiaj (FeSEM), adsorbția/desorbția azotului la 77K, spectroscopia IR cu transformată Fourier (FTIR), analiza termogravimetrică/termică diferențială (TG/DTA), microanaliza elementală (EPMA).

- Rezultatele arată că toate probele studiate au o cristalinitate bună, o structură specifică clasei de materiale din care fac parte și proprietăți poroase caracteristice și anume: materialele de tip hidroxizi dublu lamelari posedă proprietăți mezoporoase, care au fost studiate prin adsorbția azotului la 77K. S-au obținut izoterme de adsorbție de tipul IV, cu bucle de histerezis de tipul H_3 caracteristice materialelor mezoporoase de tip hidroxizi dublu lamelari. Pentru zeolitul natural de tip clinoptilolit s-au obținut izoterme de adsorbție de tipul IV cu buclă de histerezis de tip H_1 care descriu caracteristicile microporoase ale acestei clase de materiale; forma izotermei indică de asemenea formarea multistratului de adsorbție și condensarea capilară, care are loc în mezopori, așadar, prezența unei porozități secundare.

- S-au obținut rezultate și cunoștințe noi privind procesul de îndepărtare a unor compuși poluanți din medii apoase. Mai precis, s-a studiat procesul de îndepărtare a ionului As(V) din medii apoase, folosind următoarele clase de materiale nepoluante: hidroxizii dublu lamelari – ca materiale mezoporoase, zeolitul natural de tip clinoptilolit – ca material cu proprietăți microporoase și plantele uscate cu proprietăți

macroporoase. Rezultatele obținute arată că proprietățile cele mai performante privind îndepărtarea ionului As(V) s-au obținut pentru argilele anionice de tip MgLDH, capacitatea de adsorbție maximă obținută fiind de 99.58%. Pentru proba de FeLDH, capacitatea maximă de adsorbție a fost mai scăzută, de 94.5%.

- Variația compozițională a probelor de argile anionice de tip hidroxizi dublu lamelari au condus la următoarele rezultate: pentru proba de MgLDH, capacitatea de adsorbție a crescut cu creșterea temperaturii, cu cantitatea de adsorbant luată în studiu și cu scăderea concentrației de compus poluant. Pentru proba de FeLDH, capacitatea de adsorbție scade cu creșterea temperaturii și a concentrației compusului poluant și crește cu cantitatea de adsorbant. Aceste rezultate subliniază dependența dintre formularea compozițională a argilelor anionice de tip hidroxizi dublu lamelari și capacitatea lor maximă de adsorbție.

- Caracteristicile de textură și suprafața specifică a argilelor anionice de tip hidroxizi dublu lamelari au fost utilizate de asemenea ca parametri de studiu, privind influența lor asupra proprietăților de adsorbție ale acestor materiale.

- Creșterea suprafeței specifice BET de la valoarea de 50.04 m²/g, pentru proba de FeLDH, la valoarea de 154.3 m²/g, pentru proba de MgLDH conduce la creșterea capacității de adsorbție a ionului As(V) din medii apoase, de la 37.8 mg/g până la 39.83 mg/g.

- Hidroxizii dublu lamelari de tip ZnLDH s-au folosit pentru îndepărtarea unor coloranți industriali (Drimaren Red, Drimaren Navy și Nylosan Navy) din medii apoase. S-au obținut capacități maxime de adsorbție de: 29.96 mg/g de argilă pentru colorantul Drimaren Red, care corespunde unui procent de îndepărtare de 99.89%, 29.86 mg/g (99.56%) pentru Drimaren Navy și pentru Nylosan Navy, care corespunde unui procent de îndepărtare de 98.72%.

- Rezultatele obținute, pentru materialele de tip hidroxizi dublu lamelari au fost comparate cu proprietățile de adsorbție, ale materialelor cu caracteristici microporoase, mai precis zeolitul natural de tip clinoptilolit. În urma studiilor experimentale de adsorbție ale ionului As(V) din medii apoase folosind zeolitul natural de tip clinoptilolit s-a obținut o capacitate maximă de adsorbție de 83.8%, cu 16% mai scăzută decât cea a hidroxizilor dublu lamelari.

- S-a realizat studiat proprietăților de adsorbție ale plantelor uscate (*Rhamus frangula* – Crușin și *Calami rhizoma* – rizomi de obligeănă), ca materiale nepoluante. Plantele uscate au proprietăți macroporoase, care se datorează caracteristicilor lor de textură, caracterizate structural prin microscopie electronică de baleiaj (FeSEM).

- Rezultatele experimentale arată că plantele uscate, ca materiale cu textură macroporoasă, au proprietăți de adsorbție bune, prin îndepărtarea unor poluanți din medii apoase și anume a ionului As(V). Capacitățile maxime de adsorbție ale celor doi adsorbânți naturali studiați au fost de 84 mg/g (87%) pentru *Rhamus frangula* și de 22.04 mg/g (91%) pentru *Calami rhizoma*.

- Comparativ cu celelalte două clase de materiale studiate putem spune că plantele uscate de tip *Rhamus frangula* și *Calami rhizoma* au manifestat o capacitate de adsorbție mai ridicată decât cea a zeolitului natural de tip clinoptilolit și mai scăzută decât cea a hidroxizilor dublu lamelari studiați (MgLDH, FeLDH și ZnLDH).

- Rezultatele obținute privind proprietățile de adsorbție ale hidroxizilor dublu lamelari, zeoliților naturali și plantelor uscate au fost studiate compilând datele experimentale obținute, pe modele matematice tipice, și anume: modelul izotermei de adsorbție Langmuir, Freundlich, Temkin și Dubinin Radushkevich. În urma analizei datelor experimentale obținute putem spune că: izoterma de adsorbție Langmuir descrie toate procesele de adsorbție studiate în timp ce izoterma Freundlich descrie selectiv procesele de adsorbție ale ionului As(V) pe MgLDH, clinoptilolit și cele două plante uscate, izoterma Temkin procesele de adsorbție ale ionului As(V) pe FeLDH, clinoptilolit și *Rhamus frangula* iar izoterma Dubinin Radushkevich descriu procesul adsorbției ionului As(V) pe clinoptilolit.

- Studiul parametrilor termodinamici precum variația entalpiei, a entropiei și a energiei libere Gibbs au evidențiat fezabilitatea și natura spontană a tuturor proceselor de adsorbție studiate.

- Rezultatele prezentate în această teză de doctorat aduc cunoștințe noi, privind modelarea proprietăților de adsorbție ale unor clase de materiale poroase nepoluante și arată că acestea pot fi utilizate cu succes în îndepărtarea unor compuși poluanți (organici sau anorganici) din medii apoase.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Carja, G., Kameshima, Y., Okada, K., Nanoparticles of iron and vanadium oxides supported on iron substituted LDHs: Synthesis, textural characterization and their catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **115**, 2008, 541–547.

Carja, G., Vieru, A., Dranca, S., Ciobanu, G., Husanu, E., Uptake of anionic surfactants from aqueous medium by using porous anionic clays with tailored properties, *Desalination and Water Treatment*, **26**, 2011, 211–214.

Carja, G., Dranca, Lehotu, G., Stabilization of Cefotaxime in Hydrotalcite - Like Anionic Clay Matrix and its Controlled Release, *Revista de Chimie, București*, **61**, 2010, 27-30.

Chiban, M., Lehotu, G., Sinan, F., Carja, G., Arsenate Removal by *Withania Frutescens* Plant from the South–Western Morocco, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 2009, 1377-1383.

Chiban, M., Amezghal, A., Benhima, H., Sinan, F., Tahrouch, S., Seta. P., Etude phytochimique de certaines plantes inertes du sud marocain, *Reviews in Biology and Biotechnology*, **6**, 2007, 40-43.

Chiban, M., Carja, G., Lehotu, G., Sinan, F., Equilibrium and thermodynamic studies for the removal of As(V) ions from aqueous solutions using dried plants as adsorbents, *Arabian Journal of Chemistry*, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.10.002.

Forgacs, E., Cserhatia, T., Oros, G., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, **30**, 2004, 953– 971.

Keskin, O., Goksu, M.Z.L., Basibuyuk, M., Forster, C.F., Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*), *Bioresource Technology*, **92**, 2004, 197–200.

Taty-Costodes, C.V., Fauduet H., Porte, C., Ho, Y.-S., Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials B*, **123**, 2005, 135–144.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL PROGRAMULUI DE DOCTORAT

I. ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI

1. Chiban, M., **Lehutu, G.**, Sinan, F., Carja, G., Arsenate Removal by *Withania Frutescens* Plant from the South–Western Morocco, Environmental Engineering and Management Journal, **8**, 6, 2009, 1377-1383.
2. Carja, G., Dranca, S., **Lehutu, G.**, Stabilization of Cefotaxime in Hydrotalcite - Like Anionic Clay Matrix and its Controlled Release, Revista de Chimie, **61**, 1, 2010, 27-30.
3. Chiban, M., Carja, G., **Lehutu, G.**, Sinan, F., Equilibrium and thermodynamic studies for the removal of As(V) ions from aqueous solutions using dried plants as adsorbents, Arabian Journal of Chemistry, 2011, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.10.002, in press.
4. **Lehutu, G.**, Cool, P., Dartu, L., Carja, G., Nanosized calcium on layered double hydroxides intercalated with glutamate as a complex delivery system, 2011, sent to publication – under evaluation.

II. ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE RECUNOSCUTE CNCIS

1. Carja, G., Ratoi, S., Ciobanu, G., Dranca, S., **Lehutu, G.**, Micromorphology Characteristics of Hybrid Materials type Layered Double Hydroxides - Antibiotics Studied by SEM Analysis, *Buletinul Științific al Universității Politehnice din Timisoara*, 2008, 53, 67, 1-2, 196-168, ISSN 1224-6018.
2. **Lehutu, G.**, Carja, G., Apostolescu, N., Arsenate removal from aqueous solutions by using *Rhamnus frangula* and Calami rhizoma, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi*, 2010, Tomul LVI (LX), Fasc. 4. ISSN: 0254-7104.

III. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE INTERNAȚIONALE

1. **Lehutu, G.**, Ciobanu, G., Onyango, M., Mureseanu, M., Carja, G., Nanoparticles of Iron Oxides on Iron Containing Anionic Clays as Self Assembled Nanostructures: Studies of Their Surface Characteristics, IVth International Conference on Molecular Materials, 5-8 Iulie 2010, Montpellier – France.
2. Chiban, M., **Lehutu, G.**, Sinan, F., Carja, G., Arsenate Removal by *Withania Frutescens* Plant from the South–Western Morocco, 5th International Conference

on Environmental Engineering and Management, 15 – 19 Septembrie, 2009, Tulcea.

IV. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE

1. Carja, G., Ratoi, S., Balasanian, I., **Lehutu, G.**, The Role of Promoters in the Structural Transition: Iron Substituted Hydrotalcite – Iron Containing Mixed Oxides – MgFe_2O_4 Spinel Ferrites Studied by Using XRD Analysis, Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, Editia a-V-a „Materiale si Procese Inovative”, 19-21 noiembrie 2008, Iasi.
2. Husanu, E., Apostolescu, N., **Lehutu, G.**, Carja, G., Degradation of Anionic Clays by Thermogravimetric and FTIR Analysis, Zilele Universitatii Studies on the "Al. I. Cuza", Facultatea de Chimie, 30 - 31 octombrie 2009, Iasi.
3. Dranca, S., Ciobanu, G., Apostolescu, G., Balasanian, I., **Lehutu, G.**, Carja, G., The Optical Properties of Ag – Anionic Clays Ensembles Studies by UV–Vis Spectroscopy, Zilele Facultatii de Inginerie Chimica si Protectia Mediului editia a-VI-a „Noi frontiere in Chimie si Inginerie Chimica”, 18-20 noiembrie, 2009, Iasi.
4. **Lehutu, G.**, Ciobanu, G., Carja, G., Hibrizi pe Baza de Compusi cu Calciu-Argile Anionice, Sesiunea Stiintifica Studenteasca, Universitatea Tehnica „Gh. Asachi”, Facultatea de Inginerie Chimica si Protectia Mediului, 12–14 Mai, 2010, Iasi.
5. **Lehutu, G.**, Bulgariu, L., Carja, G., Hybrid Nanostructures Based on LDH Anionic Clays Incorporated with Calcium Glutamate, Sesiunea Jubiliara de Comunicari Stiintifice a Studentilor, Masteranzilor si Doctoranzilor „Chimia - Frontiera Deschisa spre Cunoastere”, Universitatea „Al. I. Cuza”, Facultatea de Chimie, 2-3 iulie 2010, Iași.
6. **Lehutu, G.**, Gherasim, C., Carja, G., Uptake of As(V) From Aqueous Media by Using Environmentally Friendly Materials, The XXI-st Romanian Chemistry Conference, 6-8 octombrie 2010, Ramnicu Valcea.
7. **Lehutu, G.**, Moise, A., Gherasim, C., Carja, G., Iron Containing Anionic Clays: XPS Studies of Their Surface Properties, Nanostructured Multifunctional Materials, 4-5 noiembrie 2010, Iasi.

V. ALTE ACTIVITĂȚI

Stagiu de cercetare la Universitatea din Antwerp, Departamentul de Adsorbție și Cataliză, februarie-iunie 2011.