

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

Teză de doctorat – Rezumat pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

autor ing. Oana-Alexandra Grad (căs. Buriac)

conducător științific Conf.univ.dr.ing. Elvira Mihaela CIOPEC

28 Ianuarie 2022

Teza de doctorat este structurată în două părți, conținând un număr de 8 capitole și 231 pagini.

În prima parte a tezei de doctorat (2 capitole) pentru a pune în evidență stadiul actual al cunoașterii în domeniul sintezei, caracterizării și aplicării unor materiale noi menite să recupereze PGEs din soluții apoase.

Elementele din grupul platinei, PGEs (Platinum Group Elements), sau metalele din grupul platinei, PGMs (Platinum Group Metals), sunt șase elemente metalice grupate împreună în sistemul periodic situate în grupele 8, 9 și 10, perioadele 5 și 6 din sistemul periodic al elementelor [1]. Aceste metale sunt concentrate la adâncimi mari ale Pământului, dar și în mantaua lui, tinzând să apară împreună în aceleași zăcăminte minerale, având și proprietăți fizice și chimice similare [2].

Rezervele naturale de PGEs-uri sunt rare și răspândite, fiind de aproximativ 31.000 tone. Din rezervele totale, 81 tone conțin paladiu, 14.000 tone platină [3] iar 3000 t conțin ruteniu [4]. Concentrația PGEs-urilor în scoarța terestră este de aproximativ 0,001% și se găsesc în mare parte în țări ca Africa de Sud, Rusia și Zimbabwe [5].

Datorită proprietăților lor fizice și chimice unice PGEs-urile sunt utilizate într-o varietate de produse industriale (fabricarea sistemelor de conversie catalitică utilizate în vederea reducerii emisiilor de monoxid de carbon, hidrocarburi sau oxizi de azot din gazele de eșapament a autovehiculelor) și reactivi chimici (site catalitice din platină sau aliaje platină-rodium pentru obținerea oxizilor de azot în procesul de obținere a acidului azotic, materie primă utilizată pentru fabricarea îngrășămintelor și a explozivilor, rafinarea țițeiului și pentru a produce compuși aromatici și benzine cu cifră octanică ridicată) [6]. De asemenea, PGEs sunt necesare într-o varietate de aplicații comerciale, industriale, medicale și militare, dar și pentru o serie de tehnologii existente și emergente, cum ar fi: hard disk-uri de calculator, circuite integrate hibride, condensatori ceramici multistrat, termocuple, termorezistențe etc.

Disponibilitatea și accesibilitatea PGEs ar putea fi perturbate de evenimente economice, politice, de mediu și sociale [7]. Cu toate acestea, producția la nivel mondial de PGEs a crescut constant începând cu anii '70, acestea fiind utilizate din ce în ce mai mult în diverse aplicații [8].

Datorită creșterii exponențiale în ultimele decenii ale utilizării PGEs, ciclul lor bio-geo-chimic este deseori perturbat de acțiunile antropice [9]. Numeroase studii au arătat că PGEs-urile se acumulează în țesuturile organismelor vii, constituind un mare risc pentru acestea (poluarea resurselor de apă, drenarea acidă a apei, degradarea mediului, reacții alergice, dermatite, astm, greață, pierderea auzului, nefrotoxicitate etc.) [10].

Producția primară a metalelor din grupul platinei generează o cantitate mare de deșeuri miniere, consumă o cantitate mare de energie și apă, producând și gaze potențial periculoase ca CO₂ și SO_x. Separarea și rafinarea fiecărui element din grupul platinei consumă cantități semnificative de apă și substanțe acide care poluează, atât apa, cât și solul [11]. În prezent, din

producția globală de PGEs, 40% Pt, 58% Pd și 83% Rh sunt utilizate în industria automobilelor pentru fabricarea convertorilor catalitici [12].

PGEs-urile prezintă, de asemenea, unele dezavantaje, cum ar fi prețul ridicat, cât și neregenerarea lor, ceea ce provoacă un impact negativ asupra mediului. Datorită acestor cauze, a crescut interesul recuperării acestor elemente din deșeuri, cum ar fi catalizatorii uzați, dar chiar și din soluții diluate [13].

Reciclarea/ Recuperarea PGEs-urilor este importantă pentru asigurarea lor în lanțul de producție și menținerea unei economii circulare [14].

Recuperarea PGEs din produse secundare, deșeuri sau soluții industriale se poate realiza prin topire, clorinare, dizolvare în acizi, preconcentrare cu ajutorul solvenților, co-precipitare, schimb ionic, adsorbție etc. Cercetarea avansată se concentrează asupra aplicării pe scară largă a diverselor materiale cu proprietăți absorbante, în vederea recuperării/ preconcentrării PGEs prin adsorbție. Dintre acești adsorbanți cei mai utilizați sunt cărbunele activ, alumina, silicea, oxizi/hidroxizi ai metalelor, zeoliții, spuma poliuretanică, polimeri comerciali sau naturali modificați chimic, biopolimeri etc.

Prin modificarea fizico-chimică a suprafeței interne și externe a materialelor adsorbante naturale/ sintetice se pot îmbunătăți proprietățile adsorbante ale acestora [15]. În decursul ultimilor 50 de ani, cercetători au descoperit mai multe tipuri de extractanți utilizați pentru îmbunătățirea materialelor adsorbante, însă numai câțiva dintre aceștia sunt utilizați și la scară largă. Extractantul trebuie să fie un agent bun de separare pentru metalele din grupul metalelor platinice, să aibă cost mic și să satisfacă cerințele industriale.

Selectarea extractantului trebuie să îndeplinească mai multe cerințe. Cea mai importantă cerință este aceea că, extractantul trebuie să prezinte cel puțin o grupare funcțională și un lanț relativ lung de hidrocarburi sau un nucleu aromatic substituit/ benzen. Grupările funcționale, care conțin P, N, O sau S, acționează ca un agent de complexare cu metalele, lanțul de carbon fiind utilizat pentru a intensifica solubilitatea extractantului în solventul ales. În plus, un extractant bun trebuie să prezinte selectivitate bună față de metalele din PGEs, stabilitate chimică excelentă, densitate și vâscozitate scăzută, precum și tensiune superficială mare. Unele dintre aceste proprietăți sunt importante pentru a preveni emulsionarea în procesul de extracție [16].

Conform literaturii de specialitate se cunoaște faptul că eterii coroană pot fi utilizați pentru eliminarea sau recuperarea ionilor metalici datorită faptului că permit chelatizarea și înglobarea acestora în interior sau la interfață [17-19].

În cea de a doua parte a tezei de doctorat (6 capitole) sunt prezentate cercetările originale.

Pornind de la dorința de a obține o serie de materiale cu proprietăți adsorbante dirijate și cunoscând faptul că este necesar ca materialul considerat suport să fie inert, cu o bună stabilitate chimică pentru a putea fi funcționalizat cu diferite grupări pendante, în acest studiu, s-au avut în vedere, utilizarea eterilor coroană ca și extractanți. Aceștia sunt compuși chimici, ciclici, care au un inel format din mai multe grupări eterice. Eterii coroană leagă puternic anumiți cationi, formând chelați. Atomii de oxigen sunt bine poziționați pentru a se coordina cu un cation situat în interiorul inelului, în timp ce exteriorul inelului este hidrofob.

În cadrul acestei teze de doctorat s-au sintetizat 75 materiale. Acestea au fost obținute prin funcționalizare prin impregnare utilizând metoda uscată - SIR (Solvent Impregnated Resin), a 3 suporturi solide: (i) o rășină polimerică de forma esterilor acrilici, polară, macroporoasă (Amberlite XAD7); (ii) o matrice de silice cu structură tridimensională rigidă (silicatul de magneziu - $MgSiO_3$) și (iii) un biopolimer obținut prin N-deacetilarea alcalină a chitinei (chitosanul) cu 5 eteri coroană (eter dibenzo-18-coroană-6, DB18C6; eter dibenzo-30-coroană-10, DB30C10; dibenzo-24-coroană-8, DB24C8; 1-aza-15-coroană-5, 1-Aza15C5 și 1-aza-18-coroană-6, 1-Aza18C6), variindu-se raportul suport solid: extractant

(10:0,5; 10:1, 10:1,5, 10:2 și 10:2,5). Dizolvarea extractanților s-a efectuat în nitrobenzen.

Scopul obținerii acestor materiale a fost de a recupera cu eficiență cât mai bună trei dintre elementele din grupul platinei (PGEs), ionii de paladiu, Pd(II), de platină, Pt(IV) și de ruteniu, Ru(III). Aceste metale sunt prețioase din punct de vedere economic și importante din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice.

S-a variat rapoartele suport: extractant pentru fiecare material sintetizat pentru a stabili condițiile optime de sinteză a materialelor cu proprietăți adsorbante, urmărindu-se capacitatea de adsorbție și eficacitatea pe care o au pentru recuperarea celor 3 ioni metalici, Pd(II), Pt(IV) și Ru(III). În acest sens s-a determinat concentrația reziduală de ioni metalici din soluție prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS), spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) și spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES). S-a constatat faptul că materialele obținute prin funcționalizarea suporturilor cu DB24C8, 1-Aza15C5 și 1-Aza18C6 se comportă asemănător cu materialele obținute prin funcționalizarea suporturilor cu DB18C6 și DB30C10, fapt pentru care studiile ulterioare s-au realizat pentru 6 dintre materiale obținute și anume: XAD7-DB18C6; XAD7-DB30C10; Ch-DB18C6; Ch-DB30C10; MgSiO₃-DB18C6 și MgSiO₃-DB30C10. Acești eteri coroană au fost aleși și din considerentul că, DB18C6 este coroana cu cel mai mic număr de atomi de oxigen, iar DB30C10 cu cel mai mare număr.

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

Pentru a pune în evidență performanțele adsorbative ale celor șase materiale XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10, MgSiO₃-DB18C6 și MgSiO₃-DB30C10, în ceea ce privește recuperarea ionilor Pd(II), Pt(IV), Ru(III) din soluții apoase, prin procesul de adsorbție în regim static și dinamic, s-a studiat influența unor parametri specifici precum: raportul solid:lichid dintre adsorbant și adsorbit, pH-ul soluției cu conținut de ioni de Meⁿ⁺ (Pd(II), Pt(IV), Ru(III)), timpul de contact dintre adsorbant și adsorbit, temperatura la care are loc procesul de adsorbție, concentrația inițială a ionilor de Meⁿ⁺, asupra capacității de adsorbție a materialelor obținute, cât și comportarea materialelor în cazul proceselor succesive de adsorbție-desorbție, stabilindu-se numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialelor obținute.

În vederea stabilirii mecanismului de recuperare prin adsorbție a Pd(II), Pt(IV), Ru(III), au fost efectuate studii cinetice, termodinamice și de echilibru.

Studiile cinetice permit înțelegerea mecanismului de desfășurare a procesului de adsorbție, a reacțiilor chimice, a vitezei de reacție și a coeficientului de transfer de masă, precum și stabilirea condițiilor optime de adsorbție.

Modelele cinetice cele mai comune sunt modelul cinetic de pseudo-ordin-unu (modelul Lagergren), pseudo-ordin-doi (modelul Ho și McKay) [20] și modelul Weber și Morris pentru a distinge difuzia intraparticulă [21].

Parametri termodinamici implicați în procesul de adsorbție sunt variația standard a entalpiei ΔH° , variația standard a energiei libere Gibbs ΔG° și variația standard a entropiei ΔS° . Acești parametri dau informații despre schimbările energetice, care au loc în timpul procesului de adsorbție [22].

Stabilirea capacității de adsorbție la echilibru, reprezintă un parametru important pentru analiza și proiectarea corespunzătoare a sistemului adsorbant-adsorbit [23]. Descrierea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor Meⁿ⁺, s-a realizat prin modelarea matematică a datelor experimentale, utilizând trei izoterme de adsorbție și anume izoterma Langmuir care se bazează pe adsorbția monostrat [24], izoterma Freundlich conform căreia adsorbția are loc

pe o suprafață heterogenă [24] și izoterma Sips care este o combinație între izoterma Langmuir și Freundlich [25].

Aplicațiile unui material în procese de adsorbție depinde, nu numai de capacitatea acestuia de adsorbție, ci și de capacitatea materialului de a se regenera în vederea reutilizării. Pentru a îndeplini această proprietate este necesar să poată fi ușor desorbit ionul metalic de pe suprafața materialului cu obținerea unei concentrații mai ridicate în eluent, astfel încât să fie eficientă valorificarea acestuia. În acest sens, s-au efectuat cicluri de adsorbție –desorbție.

Un rol important în planificarea, conducerea, analiza și interpretarea datelor rezultate în urma determinărilor experimentale îl au metodele statistice. Când mai multe variabile influențează o anumită caracteristică a unui proces, cea mai bună strategie este aceea de a proiecta un experiment, astfel încât la finalul acestuia să se poată trage concluzii fiabile și eficiente din punct vedere economic [26].

Pentru a determina parametrii care au o influență semnificativă asupra procesului de adsorbție (pH, timpul de contact, concentrația inițială de Me^{n+} și temperatura) în vederea stabilirii rezultatelor procesului (capacitate de adsorbție maximă) la valorile dorite, s-a efectuat optimizarea procesului de recuperare prin adsorbție a ionilor Me^{n+} prin design factorial.

S-au efectuat de asemenea și propuneri pentru mecanismele de sinteză a materialelor, cât și a mecanismelor proceselor de recuperare a ionilor Me^{n+} . Mecanismul de sinteză are loc în două etape. În prima etapă a are loc funcționalizarea prin punți de hidrogen create la suprafața suportului (XAD7, Ch, sau $MgSiO_3$) și O din eterul coroană (DB18C6 sau DB30C10). În cea de a doua parte a mecanismului are loc formarea unui chelat între Me^{n+} și eterul coroană.

Concluzii și contribuții originale:

Noutatea acestei teze de doctorat a fost de a obține materiale cu proprietăți dirijate în vederea recuperării unor ioni metalici din grupul platinei (Pd(II), Pt(IV) și Ru(III)) prin adsorbție. Astfel, prin funcționalizarea suporturilor solide inerte (XAD7, Ch și $MgSiO_3$) prin impregnarea cu eterii coroană (DB18C6, DB30C10, DB24C8, 1-Aza15C5, 1-Aza18C6) la 5 rapoarte suport: extractant s-au constatat următoarele:

- s-au obținut 75 de materiale;
- metoda utilizată pentru funcționalizarea materialelor a fost metoda uscată (SIR), care constă în punerea în contact a extractantului dizolvat în solvent, cu suportul solid, la temperatura ambiantă (298K), timp de 24 h. Suspensia obținută a fost filtrată, spălată, uscată timp de 24 de ore, la temperatura de 323K;
- solventul utilizat pentru dizolvarea extractantului a fost nitrobenzenul;
- indiferent de natura suportului și a ionului metalic studiat odată cu creșterea raportului masic suport: extractant crește eficiența procesului de adsorbție a ionilor Me^{n+} , însă această creștere nu este foarte mare, din acest motiv s-a stabilit că raportul optim solid: extractant = 10:1 (g/g);
- pe baza rezultatelor obținute pentru fiecare tip de eter coroană utilizat pentru funcționalizare și ținându-se cont de structura acestora, s-a constatat faptul că eficiențele în ceea ce privește recuperarea ionilor metalici sunt asemănătoare, studiile fiind continuate cu 6 dintre materiale și anume: XAD7-DB18C6; XAD7-DB30C10; Ch-DB18C6; Ch-DB30C10; $MgSiO_3$ -DB18C6 și $MgSiO_3$ -DB30C10.

S-au urmărit proprietățile morfologice și texturale ale materialelor obținute prin funcționalizare în vederea îmbunătățirii capacității de adsorbție a materialelor studiate prin atribuirea prezenței grupărilor pendante ale extractanților pe suprafața suporturilor, astfel materialele au fost caracterizate prin:

- microscopie electronică de baleiaj (SEM)- în care apar modificări ale morfologiei suprafeței materialului, confirmând prezența eterilor coroană pe suprafața suportului inert;

- spectrometrie de raze X cu dispersie de energie (EDX)- prin care s-a pus în evidență semi-cantitativ prezența atomilor corespunzători grupărilor pendante ale eterilor coroană;
- spectrometrie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)- în care au fost evidențiate vibrațiile specifice legăturilor prezente în grupările pendante ale eterilor coroană;
- metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET), stabilindu-se dimensiunea suprafeței specifice, volumul și dimensiunea porilor.

În cazul materialului MgSiO_3 - DB18C6 dimensiunea porilor, suprafața specifică, cât și volumul porilor scade sugerând că, eterul coroană DB18C6 poate bloca porii suportului. În cazul MgSiO_3 -DB30C10, dimensiunea porilor crește, ceea ce înseamnă că, eterul coroană DB30C10 este mai mare, ne mai putând pătrunde în pori, fixându-se la suprafața suportului. Pentru rășina polimerică de tip Amberlite XAD7 și chitosan, comportarea este diferită, întrucât cele două materiale nefuncționalizate au o suprafață specifică semnificativă, dar după funcționalizare aceasta scade semnificativ, ceea ce poate fi pusă pe seama faptului că în timpul procesului de funcționalizare grupările pendante ale eterului coroană au intrat în porii suportului blocându-i.

- stabilirea potențialului de sarcină nulă (pH_{pZc}) pentru a cunoaște proprietățile acido-bazice ale suprafeței materialelor.

Astfel, pentru orice valoare a pH-ului inițial din intervalul 3-8, toate materialele obținute ating starea de echilibru, iar pH_{pZc} a fost de ~ 7 pentru XAD7-DB18C6 și XAD7-DB30C10, $\sim 7,5$ pentru Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10 și ~ 9 pentru MgSiO_3 -DB18C6 și MgSiO_3 -DB30C10.

Performanțele adsorbative ale celor șase materiale (XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10, MgSiO_3 -DB18C6 și MgSiO_3 -DB30C10) în ceea ce privește recuperarea Pd(II), Pt(IV), Ru(III) din soluții apoase, prin procesul de adsorbție în regim static, au fost puse în evidență prin studierea parametrilor specifici precum: raportul solid:lichid dintre adsorbant și adsorbit, pH-ul soluției cu conținut de ioni de Me^{n+} , timpul de contact dintre adsorbant și adsorbit, temperatura la care are loc procesul de adsorbție și concentrația inițială a Me^{n+} , asupra capacității de adsorbție a materialelor preparate.

Din datele experimentale obținute s-au constatat următoarele:

- eficiența procesului de adsorbție a Me^{n+} , crește odată cu raportul solid:lichid, indiferent de natura materialului și a ionului metalic studiat, însă această creștere nu este foarte mare, astfel s-a stabilit că raportul optim solid:lichid este 0,1:25 (g/mL);
- odată cu creșterea pH-ului în intervalul 1-10, capacitatea de adsorbție a materialelor crește, atingând valoarea maximă la $\text{pH}=3$, indiferent de natura ionului metalic. Prin urmare pH-ul optim privind adsorbția ionilor Pd (II), Pt(IV) și Ru(III) din soluție apoasă pe materialele XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10, MgSiO_3 -DB18C6 și MgSiO_3 -DB30C10 a fost $\text{pH}<3$;
- timpul de contact dintre adsorbant și adsorbit, la care capacitatea de adsorbție a materialelor este maximă a fost de 180 minute;
- în intervalul de temperatură 298-318K, procesul de adsorbție este influențat pozitiv de temperatură, capacitatea de adsorbție a materialelor având o ușoară creștere, astfel, din motive economice studiile s-au efectuate la temperatura de 298K;

Pentru a avea o mai bună vizibilitate asupra datelor obținute privind capacitatea de adsorbție a materialelor, acestea sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Capacitățile de adsorbție a PGEs pe materialele obținute

Materialul	Capacitatea maximă de adsorbție (mg/g)		
	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
Suport Amberlite XAD7			
XAD7-DB18C6	6,50	6,60	10,7
XAD7-DB30C10	12,7	12,3	18,3
Suport Chitosan (Ch)			
Ch-DB18C6	17,6	22,4	30,4
Ch-DB30C10	30,0	40,0	52,1
Suport MgSiO₃			
MgSiO ₃ -DB18C6	21,1	21,1	19,9
MgSiO ₃ -DB30C10	34,8	29,2	32,7

Din datele prezentate în Tabelul 1, se observă faptul că materialele XAD7-DB30C10, Ch-DB30C10 și MgSiO₃-DB30C10 prezintă pentru toți ionii metalici studiați capacități de adsorbție semnificativ mai mari decât materialele XAD7-DB18C6, Ch-DB18C6 și MgSiO₃-DB18C6.

Pentru a evalua mecanismul cinetic al procesului de adsorbție a ionilor Meⁿ⁺ pe materialele studiate, datele experimentale au fost modelate, utilizând 3 modele cinetice diferite și anume: modelul cinetic de pseudo-ordin unu (Modelul Lagergren), modelul cinetic de pseudo-ordin doi (Modelul Ho-McKay) și difuzia intraparticulă (Modelul Weber și Morris) la trei temperaturi de lucru (298, 308 și 318K).

Cu cât coeficientul de corelare R² este cât mai aproape de 1, cu atât procesul de adsorbție se modelează mai bine pe unul dintre cele două modele prezentate. Un alt factor ce influențează alegerea modelului cinetic care descrie procesul de adsorbție, este capacitatea de adsorbție obținută experimental ($q_{e,exp}$), care trebuie să fie apropiată de cea calculată cu ajutorul modelului cinetic ($q_{e,calc}$). Analizând datele experimentale obținute, s-a observat că factorul de corelare R² pentru cele trei temperaturi, în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin doi, este cel mai apropiat de 1, iar $q_{e,exp}$ este apropiat de $q_{e,calc}$. Datorită acestui deziderat se poate spune că modelul cinetic de pseudo-ordin doi descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor Meⁿ⁺ pe toate materialele studiate.

Pentru a distinge dacă difuzia prin film sau intraparticulă reprezintă etapa determinantă de viteză, datele cinetice experimentale au fost prelucrate conform modelului lui Weber și Morris, la cel 3 temperaturi de lucru. S-a observat că mecanismul de adsorbție a ionilor Meⁿ⁺ se realizează în mai multe etape, deoarece dreptele obținute prin reprezentarea grafică a dependenței lui $q_t = f(t^{1/2})$, la diferite temperaturi, nu trec prin origine ($C = 0$). Astfel s-a constatat că atât difuzia intraparticulă, cât și difuzia prin film influențează cinetica procesului de adsorbție.

De asemenea, s-a observat faptul că odată cu creșterea temperaturii crește și valoarea K_{diff} . Constantele de difuzie pentru etapa 1 sunt mai mari decât constantele de difuzie pentru etapa 2, ceea ce ne permite să afirmăm faptul că determinantă de viteză este etapa 2, procesul fiind mai lent.

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

În cazul utilizării materialelor XAD7-DB30C10, Ch-DB30C10 și MgSiO₃-DB30C10 E_a necesară este mai mică, decât în cazul utilizării materialul XAD7-DB18C6, Ch-DB18C6 și MgSiO₃-DB18C6, ceea ce poate fi pus pe seama funcționalizării suporturilor Amberlite XAD7,

chitosan și a MgSiO_3 mult mai bine, nefiind necesară căldură foarte multă pentru inițierea interacțiunilor.

Știind faptul că valoarea E_a ne poate da informații despre natura procesului de adsorbție, din datele experimentale, s-a constatat faptul că recuperarea prin adsorbție a ionilor Me^{n+} pe cele 6 materiale este de natură fizică sau fizico-chimică.

În vederea stabilirii informațiilor referitoare la modificările energetice asociate procesului de adsorbție, s-au efectuat studii termodinamice în intervalul de temperatură 298-318K. Astfel, s-au determinat variațiile entalpiei libere, ΔH^0 , a energiei libere Gibbs, ΔG^0 și a entropiei libere, ΔS^0 .

Valorilor pozitive ale entalpiei libere, ΔH^0 , demonstrează faptul că energia necesară procesului de adsorbție este energia care se utilizează pentru punerea în contact a ionilor Me^{n+} cu suprafața materialului cu proprietăți adsorbante. Afinitatea față de ionii Me^{n+} generează interacțiuni electrostatice și poate da complexare printr-un proces endoterm, care este în concordanță cu abilitățile pe care le are adsorbția la temperaturi ridicate.

Valorile variației energiei libere, Gibbs, ΔG^0 , calculate din datele experimentale, sunt negative, care în valoare absolută cresc odată cu temperatura, indicând faptul că adsorbția ionilor Me^{n+} pe toate materialele studiate, este un proces spontan, natural. Creșterea energiei libere odată cu temperatura, poate fi atribuită creșterii efective a suprafeței de contact dintre materialul adsorbant și Me^{n+} .

Valorile pozitive ale variației entropiei libere, ΔS^0 , sugerează faptul că procesul de adsorbție se intensifică la interfața material/soluție și faptul că gradul de dezordine al particulelor crește odată cu creșterea temperaturii, ceea ce poate fi atribuită schimbării de la suprafața a materialului. Astfel, adsorbția ionilor Me^{n+} pe suprafața materialelor studiate este un proces endoterm și spontan.

S-a stabilit efectul concentrației inițiale a ionilor Me^{n+} asupra capacității de adsorbție a materialelor funcționalizate.

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

S-a observat faptul că materialele XAD7-DB30C10, Ch-DB30C10 și MgSiO_3 -DB30C10 prezintă pentru toți ionii metalici studiați capacități de adsorbție semnificativ mai mari decât materialele XAD7-DB18C6, Ch-DB18C6 și MgSiO_3 -DB18C6.

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

În cazul materialelor studiate pentru recuperarea celor trei ioni metalici, valoarea coeficientului de corelație R^2 cea mai apropiată de 1 a fost în cazul izotermei Sips. Acest fapt ne permite să afirmăm că datele experimentale s-au corelat cel mai bine conform acestei izoterme.

Comparând capacitățile de adsorbție obținute pentru izoterma Sips cu cele obținute experimental, s-a observat că valorile sunt apropiate, fapt care a contribuit la alegerea acestei izoterme ca fiind izoterma care descrie procesul de adsorbție.

Analizând valoarea factorului de heterogenitate, n_s , ($n_s < 1$), putem afirma că există probabilitatea ca procesul de adsorbție să aibă loc prin migrarea ionilor metalici din faza apoasă

pe suprafața materialului adsorbant, procesul fiind unul heterogen.

De asemenea, se poate afirma faptul că: (i) procesul de adsorbție este unul eterogen; (ii) adsorbția are loc prin interacțiunea dintre o moleculă de solut cu un centru activ de pe suprafața sorbentului; (iii) suprafața unui sorbent conține un număr limitat de centri activi; (iv) la echilibru numai o parte dintre aceștia sunt ocupați, restul rămânând liberi, indiferent de temperatura la care are loc adsorbția; (v) adsorbția decurge la suprafața sorbentului, rezultând un monostrat, moleculele de solut fiind reținute numai pe suprafața liberă a adsorbantului; (vi) nu toți centrii activi de pe suprafața sorbentului sunt egali din punct de vedere energetic; (vii) între moleculele de solut pot exista anumite interacțiuni și prin urmare odată ce suprafața sorbentului este acoperită, molecule suplimentare de solut pot fi încă adsorbite; (viii) poate fi utilizat pentru descrierea proceselor de adsorbție a moleculelor de solut în multistrat.

Pentru studiile de recuperare a PGEs prin adsorbție în regim dinamic, în coloană cu strat fix, s-a dorit să se stabilească selectivitatea materialelor (XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10, MgSiO₃-DB18C6 și MgSiO₃-DB30C10), dar și competiția dintre cei trei ioni PGEs. În acest scop s-a variat înălțimea stratului de material adsorbant, cantitatea de material adsorbant, debitul soluției cu Meⁿ⁺, cât și timpul de contact adsorbant-adsorbit.

Performanța procesului de adsorbție în regim dinamic este redată de către curbele de străpungere a coloanei, reprezentate de dependența concentrației ionului metalic din coloana cu strat fix funcție de timp.

Datorită proprietăților morfologice a suprafeței, a structurii și a faptului că sunt sub formă de pulbere, materialele Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10, au dus la colmatarea coloanei, fapt pentru care, studiile de adsorbție în regim dinamic nu au putut fi efectuate.

Prin creșterea înălțimii stratului de material în coloană, crește timpul și volumul necesar procesului de adsorbție a ionilor metalici Pd(II), Pt(IV) și Ru(IV) până în momentul străpungerii, când raportul dintre concentrația reziduală (C_{rez}) la momentul t și concentrația inițială (C_0) a soluției funcție de volumul de soluție introdus nu mai este egal cu zero. Zona în care raportul dintre C_{rez}/C_0 este nul, corespunde zonei transferului de masă - MTZ (Mass Transfer Zone), în care procesul de adsorbție este complet. Această zonă de adsorbție se extinde pe întreaga înălțime a coloanei, în funcție de timpul de contact.

După un timp, coloana este complet saturată, nemaivând loc adsorbția ionilor metalici din soluție, iar raportul dintre C_{rez}/C_0 este egal cu 1.

În urma datelor experimentale s-a constatat următoarele:

- volumul de străpungere este mai mare pentru cazul în care se utilizează materialele XAD7-DB30C10 și MgSiO₃-DB30C10, decât în cazul utilizării materialelor XAD7-DB18C6 și MgSiO₃-DB18C6;
- Ru(III) este ionul metalic cel mai puțin afectat în competiție, deoarece s-a observat că în cazul acestuia, concentrația reziduală începe să crească după o cantitate mai mare de soluție trecută prin coloană;
- în urma efectuării ciclurilor de adsorbție-desorbție a materialelor pentru cei trei ioni Pd(II), Pt(IV) și Ru(III), s-a observat faptul că volumul de eluent până în momentul străpungerii coloanei scade odată cu creșterea numărului de cicluri de adsorbție-desorbție; capacitatea de adsorbție a materialului în ciclul de adsorbție scade, coloana fiind străpunsă mai repede.

În vederea unei posibile reutilizări a materialelor epuizate în urma procesului de adsorbție, s-au efectuat studii de adsorbție-desorbție:

- numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru materialele XAD7-DB30C10 și MgSiO₃-DB30C10 este mai mare decât în cazul materialelor XAD7-DB18C6 și MgSiO₃-DB18C6, pentru toți cei trei ioni metalici studiați;
- numărul de cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Ru(III) a fost de 4 cicluri, 3 cicluri pentru ionii Pt(IV) și 2 cicluri pentru ionii Pd(II) în cazul materialului XAD7-DB18C6;
- în cazul materialului XAD7-DB30C10 se poate efectua un număr de 7 cicluri de

adsorbție-desorbție pentru ionii Ru(III), 5 cicluri pentru ionii Pt(IV) și 3 cicluri pentru ionii Pd(II);

- numărul de cicluri de adsorbție-desorbție a materialului MgSiO₃-DB18C6 pentru ionii Ru(III) a fost de 8 cicluri, 6 cicluri pentru ionii Pt(IV) și 5 cicluri pentru ionii Pd(II);

- în cazul materialului MgSiO₃-DB30C10 se poate efectua un număr de 11 cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Ru(III), 8 cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Pt(IV) și 6 cicluri de adsorbție-desorbție pentru ionii Pd(II);

Optimizarea și proiectarea design-ului procesului de adsorbție în regim dinamic a fost dificilă, ca urmare a faptului că în timpul procesului de adsorbție se pot forma trasee, aceasta fiind neuniformă. Rezultatele obținute pentru cele patru materiale, sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Dependența concentrației reziduale a Meⁿ⁺ de parametrii specifici procesului de adsorbție în regim dinamic

Materialul	Înălțimea stratului, H(cm)	Volumul de soluție de Me ⁿ⁺ trecut (mL)			Timpul de staționare în coloană (min)		
		Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(III)
XAD7-DB18C6	4,5	40	110	150	6,67	18,33	25,00
	2,5	80	70	70	13,33	11,67	11,67
	1,5	40	10	50	6,67	1,67	8,33
XAD7-DB30C10	4,5	80	140	200	13,33	23,33	33,33
	2,5	60	100	170	10,00	16,67	28,33
	1,5	30	50	80	5,00	8,33	13,33
MgSiO ₃ -DB18C6	4,5	40	100	130	6,67	16,67	21,67
	2,5	40	70	100	6,67	11,67	16,67
	1,5	10	10	30	1,67	1,67	5,00
MgSiO ₃ -DB30C10	4,5	80	140	200	13,33	23,33	33,33
	2,5	60	100	170	10,00	16,67	28,33
	1,5	30	50	80	5,00	8,33	8,33

De asemenea în această teză de doctorat s-a prezentat și o metodă statistică, o tehnică avansată de design și proiectare a experimentelor, respectiv a proceselor industriale, prin care se optimizează variabilele controlabile ale procesului de adsorbție.

Scopul efectuării studiului de modelare prin design factorial a fost de a determina parametri care au o influență semnificativă asupra procesului de adsorbție (pH, timpul de contact, concentrația inițială de Meⁿ⁺ și temperatura) în vederea obținerii unei capacități de adsorbție maximă. Studiile au fost efectuate pentru materialele obținute prin funcționalizarea celor trei suporturi Amberlite XAD7, chitosan și MgSiO₃ cu DB30C10, pentru recuperarea ionilor Pt(IV) din soluții apoase.

Prin optimizarea procesului de adsorbție, în cazul utilizării celor trei materiale, a fost obținut un maxim al capacității de adsorbție de:

- 15,03 mg Pt(IV)/g XAD7-DB30C10 la o setare a factorilor de control - timp de contact de 190 minute și o concentrație inițială de 141,06 mg/L Pt(IV);

- 44,64 mg Pt(IV)/g Ch-DB30C10 la o setare a factorilor de control - timp de contact de 208 minute și o concentrație inițială de 225 mg/L Pt(IV);

- 33,2 mg Pt(IV)/g MgSiO₃-DB30C10 la o setare a factorilor de control - timp de contact de 240 minute și o concentrație inițială de 200 mg/L Pt(IV).

Planificarea experimentelor au ajutat la stabilirea setărilor optime ale unor procese

chimice, cu un consum minim de timp și costuri.

În ultima parte a tezei, au fost propuse mecanismele de recuperare a Me^{n+} (Pd(II), Pt(IV) și Ru(III)) prin adsorbție pe cele 6 materiale (XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, Ch-DB18C6, Ch-DB30C10, $MgSiO_3$ -DB18C6 și $MgSiO_3$ -DB30C10).

Datorită diferenței mari de concentrații dintre ionii metalici țintă și ionii care interferează în matrice, extracția selectivă a ionilor metalici la nivel de urme din surse neconvenționale este o provocare de lungă durată.

Materialele XAD7-DB18C6, XAD7-DB30C10, $MgSiO_3$ -DB18C6 și $MgSiO_3$ -DB30C10 favorizează adsorbția selectivă a ionilor Me^{n+} dintr-o soluție apoasă, datorită faptului că au structuri cu suprafețe specifice mari și un volum mare al porilor. În cazul materialelor Ch-DB18C6 și Ch-DB30C10, acestea au structuri cu suprafețe mici, porii fiind umpluți cu eterul coroană utilizat pentru funcționalizarea materialelor. Această funcționalizare are loc la suprafața suportului (XAD7, Ch, sau $MgSiO_3$) prin crearea de punți de hidrogen și O din eterul coroană (DB18C6 sau DB30C10), fiind considerată etapa I a mecanismului.

Selectivitatea eterului coroană este influențată de compatibilitatea dintre mărimea ionilor Me^{n+} și dimensiunea cavității coroanei (numărul atomilor de O ai coroanei), care oferă randamente bune pentru recuperarea ionilor Me^{n+} din soluții apoase, formând complecși.

În etapa a II-a a mecanismului are loc între eterul coroană și Me^{n+} formarea unui chelat. Astfel, materialele suport funcționalizate cu eterul coroană DB30C10, care are un număr mai mare, de atomi de O și C, față de eterul coroană DB18C6, permite ca doi ioni Me^{n+} să intre în cavitatea coroanei DB30C10, spre deosebire de DB18C6 unde intră doar un ion Me^{n+} .

Cercetările originale prezentate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea și/sau comunicarea în total a 12 lucrări științifice în reviste indexate în Web of Science, Clarivate Analytics sau Baze de date internaționale, 1 lucrări științifice fiind în curs de publicare. Dintre acestea:

- 10 lucrări publicate în reviste indexate în Web of Science, Clarivate Analytics (H-index = 2);
- 1 lucrări în curs de publicare în reviste indexate în Web of Science, Clarivate Analytics;
- 2 lucrări publicate în volumul unei manifestări științifice indexate Web of Science, Clarivate Analytics;
- 2 lucrări comunicate la manifestări științifice internaționale;
- 6 lucrări de licență și 2 lucrări de disertație.

Bibliografie

- [1]. ***, <https://bgroyalty.io/2018/05/01/the-platinum-group/> ;
- [2]. S.Rauch, G.M.Morrison, The environmental relevance of the platinum group elements, *Elements*, 4 (4), 259-263, 2008;
- [3]. Z.Xiao, A.R.Laplante, Characterizing and recovering the platinum group minerals: a review, *Minerals Engineering*, 17(9–10), 961–979, 2004;
- [4]. ***, <https://www.lenntech.com/periodic/elements/rh.htm#ixzz6a4D5A7jC>
- [5]. F.Crundwell, M.Moats, V.Ramachandran, T.Robinson, W.G.Davenport, *Extractive metallurgy of nickel, Cobalt and platinum group metals*, 1st Edition, Elsevier, ISBN: 9780080968094, 2011;
- [6]. B.J.Glaister, G.M.Mudd, The environmental costs of platinum–PGM mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty?, *Minerals Engineering*, 23, 438–450, 2010;
- [7]. D.R.Wilburn, *Global exploration and production capacity for platinum-group metals from 1995 through 2015*, U.S. Geological Survey, 2012;
- [8]. S.Rauch, G.M.Morrison, Environmental relevance of the platinum group elements, *Elements*, 4(4), 259-263, 2008;
- [9]. J.Pawlak , E.Lodyga-Chruscinska , J.Chrustowicz , Fate of platinum metals in the environment, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 28(3), 247-254, 2014;
- [10]. K.Ravindra, L.Bencs, R.Van Grieken, Platinum group elements in the environment and their health risk, *Science of the Total Environment*, 318(1-3), 1–43, 2004;
- [11]. P.Nuss, M.J.Eckelman, Life cycle assessment of metals: a scientific synthesis, *PloS One*, 9(7), 2014;
- [12]. A.Fornalczyk, Industrial catalysts as a source of valuable metals, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 55(2), 864-869, 2012;70. T.N.Angelidis, E.Skouraki, Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 142, 387-395, 1996;
- [13]. C.Nowotny, W.Halwachs, K.Schürgerl, Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction, *Separation and Purification Technology*, 12, 135–144, 1997;
- [14]. M.Yamada, M.R.Gandhi, A.Shibayama, Rapid and selective recovery of palladium from platinum group metals and base metals using a thioamide-modified calix[4]arene extractant in environmentally friendly hydrocarbon fluids, *Scientific Reports*, 2018;
- [15]. R.Ullah, S.Haider, N.Bukhari, Y.Al-Zaghauer, A.Haider, Z.Ullah, Ion exchange materials and its pharmaceutical applications, in *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*, Nova Science Publisher, 1–14, 2012;
- [16]. J.Zhang, B.Zhao, B.Schreiner, *Separation hydrometallurgy of rare earth elements*, Springer, Cham, ISBN: 978-3-319-28235-0, 2016;
- [17]. A.Negrea, A.Popa, M.Ciopec, L.Lupa, P.Negrea, C.M.Davidescu, M.Motoc, V.Mînzatu, Phosphonium grafted styrene–divinylbenzene resins impregnated with Iron (III) and crown ethers for arsenic removal, *Pure and Applied Chemistry*, 86(11), 1729-1740, 2014;
- [18]. A.Gabor, C.M.Davidescu, A.Negrea, M.Ciopec, L.Lupa, Behaviour of silica and florisil as solid supports in the removal process of As(V) from aqueous solutions, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2015(2), 1-10, 2015;
- [19]. M.Ciopec, A.Negrea, N.Duteanu, C.M.Davidescu, I.Hulka, M.Motoc, P.Negrea, O.Grad, D.Berceanu Vaduva, As(III) Removal by dynamic adsorption onto Amberlite XAD7 functionalized with crown ether and doped with Fe(III) ions, *Revista de chimie*, 70(7), 2330-2334, 2019;
- [20]. G.Crini, E.Lichtfouse, L.D.Wilson, N.Morin-Crini, Adsorption-oriented processes using

- conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, 18, Springer Nature, 23–71, 2018;
- [21]. A.E.Ofomaja, Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust, *Bioresource Technology*, 101(15), 5868–5876, 2010;
- [22]. O.O.Namal, E.Kalipci, Adsorption kinetics of methylene blue using alkali and microwave-modified apricot stones, *Separation Science and Technology*, 54(11), 1–17, 2019;
- [23]. L.Zhang, Y.Zeng, Z.Cheng, Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175–191, 2016;
- [24]. A. Dabrowski, Adsorption -from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224, 2001;
- [25]. N.Ayawei, A.N.Ebelegi, D.Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry*, 1–11, 2017;
- [26]. M.Ciopec, C.M.Davidescu, A.Negrea, I.Grozav, L.Lupa, C.Muntean, P.Negrea, A.Popa, Statistical optimization of chromium ions adsorption on DEHPA-impregnated Amberlite XAD7, *Environmental Engineering & Management Journal*, 11(3), 525-531, 2012;

