

**Materiale modificate chimic cu lichide ionice aplicate în tratarea apelor reziduale**

**Teză de doctorat – Rezumat**

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

**autor ing. Țolea Nick Samuel**

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Rodica Pode

luna 09 anul 2023

## Cuprinsul rezumatului tezei de doctorat

<b>Capitolul I. Hidroxizi dubli stratificați</b> .....	3
I.1. Structură și proprietăți.....	3
I.2. Metode de obținere.....	3
I.3. Metode de caracterizare .....	4
I.4. Utilizări ale LDH <sub>s</sub> .....	5
<b>Capitolul II. Lichide ionice</b> .....	5
II.1. Generalități .....	5
II.2. Proprietățile lichidelor ionice .....	5
II.3. Metode de sinteză a lichidelor ionice .....	6
II.4. Clasificarea lichidelor ionice.....	7
II.5. Aplicațiile lichidelor ionice .....	7
<b>Capitolul III. Rezultate experimentale</b> .....	7
III.1. Sinteza și caracterizarea hidroxidului dublu stratificat de tip Mg <sub>3</sub> Al brut și funcționalizat cu clorură de metiltrialchilamoniu .....	8
III.2. Aplicarea materialelor sintetizate în procesul de tratare a apelor cu conținut de diclofenac prin adsorbție .....	9
III.3. Aplicarea materialelor sintetizate în procesul de tratare a apelor cu conținut de paladiu prin adsorbție.....	11
III.4. Recuperarea și valorificarea materialelor adsorbante epuizate cu conținut de Pd ca materiale fotocatalitice.....	12
<b>Capitolul IV. Concluzii finale</b> .....	14
<b>Capitolul V. Bibliografie</b> .....	15

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

## I. Hidroxizi dubli stratificați

### I.1. Structură și proprietăți

Hidroxizii dubli stratificați (LDH<sub>S</sub>) sunt substanțe anorganice bidimensionale, solide repartizate pe straturi distincte, fiind cunoscute și sub numele de argile anionice. Se găsesc atât sub formă naturală, dar pot fi și sintetizați. LDH<sub>S</sub> formați sintetic au o natură foarte hidrofilă, cu o structură hexagonală amorfă sau semicristalină. Structura LDH se bazează pe straturile de brucit Mg(OH)<sub>2</sub>, compuse din unități octaedrice Mg(OH)<sub>6</sub> cu margini comune în care cationii metalici sunt plasați în centrul octaedrului; fiecare cation este astfel înconjurat de șase ioni OH<sup>-</sup> care sunt îndreptați spre colțuri și formează straturi infinite [1,2].

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

- ✓ Anioni anorganici: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NiCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CoCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> etc;
- ✓ Anioni organici: carboxilați, fosfonați, sulfați alchil, benzoați etc;
- ✓ Complecși anionici: fero și fericianură, (PdCl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> etc;
- ✓ Biomolecule: ADN, aminoacizi, vitamine, peptide, nucleozide, etc.

### I.2. Metode de obținere

S-au dezvoltat multe metode pentru sinteza LDH<sub>S</sub>. Tipul de metodă folosită depinde de caracteristicile și aplicațiile necesare ale materialului rezultat. Cele mai frecvent utilizate metode/tehnici sunt: co-precipitarea, sinteza hidrotermală, hidroliza ureei, metoda sol-gel, schimbul de ioni și rehidratarea/reconstrucția. Există, de asemenea, alte metode adesea folosite, cum ar fi metoda de autooxidare, metoda de sinteză a șablonului și metoda de sinteză a suprafeței. Numeroasele studii legate de sinteza materialelor pe bază de LDH au abordat metode simple și ieftine de sinteză atât în laborator, cât și pe scară industrială [3].

Metoda co-precipitării este una dintre cele mai simple și cele mai frecvent utilizate metode de obținere a LDH<sub>S</sub> pe de-o parte datorită faptului că se pot obține LDH<sub>S</sub> cu o varietate mare de cationi divalenți și trivalenți și anioni diferiți, și pe de altă parte pentru că se poate aplica pentru fabricarea pe scară largă a compușilor [4]. Metoda co-precipitării se bazează pe cele trei procese de nucleație (dezvoltare), creștere și coagulare sau pe procesul de floculare (procesul de maturare Ostwald) [5].

În cazul hidrolizei ureei, ureea este utilizată ca agent de precipitare în sinteza LDH<sub>S</sub>, la temperaturi specifice. Gradul de cristalinitate al LDH<sub>S</sub> depinde de temperatura de sinteză și viteza de descompunere [6].

În cazul obținerii LDH<sub>S</sub> prin metoda hidrotermală sinteza se realizează de obicei în

autoclave, sigilate cu înveliș de Teflon, exploatând presiunea autogenă generată de încălzirea la temperaturi cuprinse între 60 și 300°C și pornind de la soluția de precursori metalici ( $M^{2+}$  și  $M^{3+}$ ), soluția cu conținut de  $A^{n-}$ , și soluția alcalină care vor forma LDH<sub>S</sub>. Amestecul este menținut în condiții hidrotermale un interval de timp care poate varia de la ore până la mai multe zile, apoi precipitatul format este separat prin centrifugare și spălat. Procesul de "îmbătrânire", de maturare a precipitatului se realizează la temperaturi mai scăzute ~60°C [7].

Metoda sol-gel este cunoscută pentru obținerea nanoparticulelor cu o suprafață specifică mare, puritate și omogenitate ridicate într-un timp scurt și cu costuri reduse. Această metodă permite controlul proprietăților structurale ale produselor finale prin modificarea naturii chimice a reactanților și a timpului de maturare prin eliminarea sau adăugarea de reactanți [8].

Procesul de schimb ionic este utilizat atunci când anionii preferați din stratul intermediar, nu pot fi regăsiți folosind ca metodă de sinteză hidroliza ureei, metoda hidrotermală sau metoda co-precipitării. Anionul prezent inițial în LDH (de obicei unul anorganic) este înlocuit, prin schimb ionic, cu un alt anion, anorganic sau organic pentru a obține compusul intercalat dorit [9].

O altă metodă de a obține LDH<sub>S</sub> cu anionul interstrat dorit se bazează pe "efectul de memorie" al acestor compuși. Această metodă constă în două etape principale: (1) obținerea unor oxizi metalici micști prin calcinarea LDH<sub>S</sub> în intervalul de temperatură 450-600°C; (2) reconstrucția LDH<sub>S</sub> prin dispersia oxizilor metalici obținuți într-o soluție ce conține anionul dorit. Prin rehidratare datorată "efectului de memorie" are loc reconstrucția LDH<sub>S</sub>, iar anionii sunt încorporați în regiunile interstrat ale LDH<sub>S</sub> [10].

Obținerea LDH<sub>S</sub> prin reacții în stare solidă poate fi considerată o alternativă valoroasă pentru tehnicile pe bază de soluții și suspensii. În cazul acestei metode, materiile prime (precursorii ionilor metalici și sarea alcalină, care conține anionul dorit pentru a fi intercalat) sunt măcinate fie cu ajutorul unui mojar cu pistil prin intermediul unor mori (mori cu bile și mori planetare). Datorită forțelor mecanice exercitate poate avea loc reacția de formare a LDH<sub>S</sub> [11].

### **I.3. Metode de caracterizare**

Flexibilitatea și reactivitatea LDH<sub>S</sub> sunt caracteristicile cheie ale acestor compuși, deoarece oferă nenumărate posibilități de aplicare, reprezintă o provocare serioasă atunci când se examinează structura lor detaliată, deoarece pot duce la defecte semnificative din perspectivă cristalografică. Din acest motiv, o varietate de tehnici de caracterizare și metodologii de ultimă oră au fost utilizate pentru a înțelege complet proprietățile structurale și asociate ale LDH<sub>S</sub> ca alternative sau completări la difracția cu raze X. Pe lângă difracția cu raze X (XRD) utilizate frecvent sunt: spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, microscopia electronică de scanare (SEM) cuplată cu spectroscopie cu raze X cu dispersie energetică (EDX), spectroscopie Raman, studiul de adsorbție-desorbție a N<sub>2</sub> (suprafața și analiza porozității) și metode de investigare termică, cum ar fi analiza termică diferențială (DTA), analiza termogravimetrică (TGA) și calorimetria de scanare diferențială (DSC). Alte metode fizico-chimice includ analiza elementală, analiza CHN, și spectroscopie de corelație fonică [12].

### **I.4. Utilizări ale LDH<sub>S</sub>**

Versatilitatea compozițională în straturi și în anionii între straturi duce la o diversitate funcțională care permite utilizarea LDH<sub>S</sub> pentru o varietate de aplicații științifice ca de exemplu: materiale utilizate în protecția mediului (adsorbanti, schimbători de ioni), materiale antiacide, stabilizatori pentru polimeri, produse farmaceutice și agricole, materiale electrofotoactive, catalizatori / precursori catalizatori etc. Dintre acestea, aplicațiile în ceea ce privește remedierea mediului cu ajutorul LDH<sub>S</sub> (materiale adsorbante și catalizatori / fotocatalizatori în tratarea și epurarea apelor) sunt cele mai intensive și cele mai dezvoltate [13-15].

## II. LICHIDE IONICE

### II.1. Generalități

În prezent, lichidele ionice sunt definite ca fiind compuși chimici constituiți dintr-un cation și un anion, caracterizați de o temperatură de topire sub 100 °C și care prezintă structuri cristaline ionic-covalente [16]. Structura moleculară a lichidelor ionice constă din diferiți cationi și anioni. Anionii sunt substanțial mai mici ca volum decât cationii și au o structură anorganică, în timp ce cationul este reprezentat de obicei de un complex organic mare (cu o sarcină pozitivă). Lichidele ionice sunt lichide la temperaturi mai mici de 100°C din cauza legăturii slabe dintre cei doi constituenți, dată fiind diferența de dimensiune dintre ei [17]. Fiecare dintre acești ioni pot încorpora covalent o grupare funcțională (proiectată pentru a le dota cu proprietăți particulare, fie fizice, fie chimice sau în termeni de reactivitate) ca parte a structurii ionice, unică în moleculă [18].

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

### II.2. Proprietățile lichidelor ionice

Densitatea lichidelor ionice, la temperatura ambientală este în general mai mare decât densitatea apei. Una dintre cele mai semnificative proprietăți fizice este vâscozitatea. Vâscozitatea lichidelor ionice variază larg de la 10 la 500 mPa/s. Lichidele ionice sunt de obicei vâscoase în comparație cu solvenții moleculari, ceea ce le limitează aplicabilitatea în procesele industriale datorită costurilor ridicate de manipulare și pompare [19].

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

Lichidele ionice sunt considerate solvenți eficienți pentru o gamă largă de compuși anorganici, organici și polimerici. Prin modificarea structurilor cationice și anionice, este posibil să se controleze cu precizie cât de solubile sunt lichidele ionice în solvenți organici și solvenți pe bază de apă. Două lucruri pot fi utilizate pentru a explica modul în care structura cationică afectează miscibilitatea: (a) asemănarea polarității dintre lichidul ionic și celălalt lichid; și (b) spațiul liber dintre moleculele aduse de lanțurile laterale lungi.

Lichidele ionice prezintă interes ca intermediari în reacțiile organice și alte procese chimice datorită punctului lor de topire scăzut. În timp ce lichidele ionice au adesea puncte de topire sub 100 °C și multe dintre ele sunt doar lichide la temperatura ambiantă, sărurile în formă topită au, de obicei, puncte de îngheț foarte mari. Această caracteristică a punctului de topire scăzut poate fi explicată prin înlocuirea cationilor anorganici simpli cu cationi organici nesimetrice [20]. De asemenea, anionul anorganic este responsabil pentru punctul de topire scăzut al unui lichid ionic, iar în unele cazuri are chiar cea mai semnificativă contribuție la scăderea punctului de topire.

Lichidele ionice se încadrează în categoria „compuși verzi”, deoarece prezintă o presiune de vapori neglijabilă. Lichidele ionice câștigă popularitate ca înlocuitori noi pentru compușii organici volatili (COV), care au fost utilizați în mod tradițional ca solvenți industriali, în parte datorită acestei proprietăți favorabile.

În cazul lichidelor ionice, tensiunea de suprafață crește pe măsură ce crește concentrația contaminanților (precum halogenii), iar tensiunea superficială scade atunci când este prezentă o cantitate semnificativă de apă [21]. Tensiunea superficială a lichidelor ionice scade odată cu prelungirea lanțului alchilic pentru lanțurile alchilice scurte. Pe de altă parte, tensiunea superficială a lanțurilor alchilice mai mari nu a variat odată cu creșterea numărului de grupări alchilice. Odată cu creșterea lanțului alchilic, forțele Van der Waals au compensat interacțiunile Coulomb și, prin urmare, nu s-a observat o modificare a tensiunii de suprafață.

### II.3. Metode de sinteză a lichidelor ionice

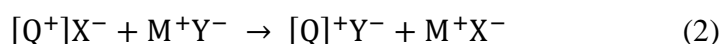
Lichidele ionice sunt frecvent produse pornind de la ioni de amoniu, fosfoniu sau sulfonați. Există două metode principale de preparare a IL: metateză și neutralizare acido-bazică [22].

Primii ani de studiu cu privire la lichidele ionice s-au bazat pe simpla reacție de amestecare dintre sărurile de halogenuri cuaternare și acizi Lewis (cel mai des utilizat fiind  $\text{AlCl}_3$ ) conform reacției (1):



unde:  $[\text{Q}^+]\text{X}^-$  - halogenură cuaternară,  $\text{MX}_\text{n}$  - halogenură metalică

Obținerea lichidelor ionice prin reacții de metateză presupune reacția dintre o halogenură cuaternară și o serie de săruri de Ag ( $\text{Ag}[\text{NO}_3]$ ,  $\text{Ag}[\text{NO}_2]$ ,  $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{CO}_2]$  și  $\text{Ag}_2[\text{SO}_4]$ ), sau săruri ale metalelor din grupa I, în metanol sau în soluție apoasă de metanol, conform reacției (2):



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

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

### II.4. Clasificarea lichidelor ionice

Lichidele ionice sunt clasificate folosind o varietate de criterii flexibile din literatura de specialitate, inclusiv starea fizică sau proprietățile fizico-chimice, precum și structurile chimice ale constituenților cationici și anionici. Imidazoliu, sulfoniu, fosfoniu, piridiniu,

amoniu și morfoliniu sunt unele dintre cele mai populare elemente cationice. Clorura ( $\text{Cl}^-$ ), bromura ( $\text{Br}^-$ ), iodura ( $\text{I}^-$ ), tetrafluoroboratul ( $\text{BF}_4^-$ ), hexafluorofosfatul ( $\text{PF}_6^-$ ), nitratul ( $\text{NO}_3^-$ ), bis(trifluorometilsulfonil)imida ( $\text{NTf}_2$ ), dicianamida (DCA,  $\text{N}(\text{CN})_2$ ), salicilatul (Sal), trifluorometilsulfatul (TfO), zaharinatul (Sacc), sunt toate exemple de compuși anionici. Datorită numărului mare de constituenți și a combinațiilor posibile, pot fi proiectate teoretic un număr de până la  $10^{18}$  lichide ionice. Prin încorporarea ionilor relevanți în compuși cu structură specifică, se poate obține o funcționalitate adecvată. Proiectarea lichidelor ionice pentru anumite utilizări deschide practic nenumărate opțiuni structurale, așa cum demonstrează combinațiile de cationi și anioni. IL au fost clasificate în mai multe tipuri, pe măsură ce varietatea lor chimică a crescut, ca de exemplu: IL-uri la temperatura camerei (RTIL) [23], IL-uri cu aplicații specifice (TSIL) [24], lichide poli-ionice (PIL) [25], și IL susținute pe membrane (SILM) [26], care includ compozite de IL susținute pe structuri metal-organice (MOF) [27].

## II.5. Aplicațiile lichidelor ionice

Ca urmare a unui număr considerabil de combinații de ioni și a posibilității de a proiecta fluide specifice unei anumite aplicații, IL au fost recunoscute ca "solvenți de proiectare" pentru a depăși limitarea solvenților organici volatili obișnuiți [28]. Datorită stabilității termice, chimice și electrochimice excelente, a neinflamabilității și a volatilității neglijabile, IL au fost utilizate într-o serie de aplicații: electrochimie, ca solvent, extracții lichid-lichid, în chimia analitică, etc. [28-30].

## III. REZULTATE EXPERIMENTALE

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

Obiectivul principal al tezei de doctorat a constat în dezvoltarea unor materiale performante pe bază de hidroxid dublu stratificat de tip  $\text{Mg}_3\text{Al}$  funcționalizat cu clorură de metil trialchil amoniu cu aplicabilitate în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

Cercetările s-au dezvoltat pe următoarele direcții:

- A. Sinteza și caracterizarea hidroxidului dublu stratificat de tip  $\text{Mg}_3\text{Al}$  brut și respectiv funcționalizat cu clorura de metil trialchil amoniu;
- B. Utilizarea materialelor sintetizate și caracterizate în tratarea apelor cu conținut de poluanți organici (DCF), respectivi anorganici ( $\text{Pd}(\text{II})$ ) prin procese de adsorbție;
- C. Recuperarea adsorbanților epuizați din procesul de adsorbție a  $\text{Pd}(\text{II})$  și valorificarea acestora ca materiale fotocatalitice în procesul de degradare a DCF din soluții apoase.

Pe baza obiectivelor specifice fiecărei direcții de cercetare a fost detaliat planul de lucru experimental care a cuprins sinteza și caracterizarea structurală și morfologică a hidroxidului dublu stratificat  $\text{Mg}_3\text{Al}$ , respectiv a hidroxidului dublu stratificat funcționalizat cu clorura de metil trialchil amoniu. S-a urmărit de asemenea corelarea caracteristicilor compușilor sintetizați și caracterizați cu eficiențele acestora în procesele de adsorbție și degradare fotocatalitică.

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

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

#### a) Analiza prin difracție de raze X

Spectrele de difracție RX ale celor 3 compuși sintetizați au prezentat modele de difracție tipice pentru hidroxizii dubli stratificați cu structură de tip hidrotalcit cu o stivuire romboedrică 3R a straturilor principale. Spectrele RDX ale compușilor  $Mg_3Al$  și  $Mg_3Al$ -IL-US au prezentat picuri ascuțite și intense specifice materialelor bine cristalizate, ceea ce sugerează că funcționalizarea hidroxidului dublu stratificat cu clorura de metil trialchil amoniu prin metoda ultrasonării nu a generat dezordine în structura  $Mg_3Al$ . Valorile parametrului de rețea  $c$  au fost 23,58 Å pentru  $Mg_3Al$ , respectiv 23,52 Å pentru  $Mg_3Al$ -IL-US, specifice pentru intercalarea  $CO_3^{2-}$  în spațiile interstrat ale LDH<sub>s</sub>. În spectrul RDX al compusului  $Mg_3Al$ -IL-COS s-a observat o deplasare a maximelor datorate reflexiilor planurilor (003) și (006) la unghiuri  $2\theta$  mai mici, respectiv o aplatizare a acestor picuri, picuri de intensitate mai mică, sugerând obținerea unui compus cu cristalinitate mai mică. Parametrul de rețea  $c$  a crescut de la 23,58 Å la 24,39 Å, sugerând că în procesul de funcționalizare prin co-sinteză are loc intercalarea interstrat a clorurii de trimetil alchil amoniu. S-a observat de asemenea o ușoară scădere a dimensiunii cristalitelor, de la 4,86 nm la 3,38 nm [31-33].

#### b) Analiza prin spectrometrie FTIR

Spectrele FTIR ale compușilor sintetizați au evidențiat prezența anionilor carbonat și a apei din spațiul interstrat, precum și tipul de legături formate. Spectrul FTIR al clorurii de metil-trialchil-amoniu a prezentat două benzi de absorbție situate la 2920  $cm^{-1}$  și 2852  $cm^{-1}$ , atribuite grupărilor -  $CH_2$  și, respectiv, -  $CH_3$ . Benzile de absorbție observate la 1462  $cm^{-1}$  și 1377  $cm^{-1}$  sunt caracteristice grupării amoniu [34].

Spectrul FTIR al compusului  $Mg_3Al$  conține benzile de absorbție specifice hidroxizilor dubli stratificați care au intercalat anionul carbonat. În spectrul FTIR al compusului  $Mg_3Al$ -IL-US au fost prezente toate benzile caracteristice compusului  $Mg_3Al$ ; în plus, au fost observate benzi de absorbție atribuite grupărilor -  $CH_2$  și -  $CH_3$  din IL (2926  $cm^{-1}$  și 2856  $cm^{-1}$ ) care se suprapun cu banda atribuită  $CO_3^{2-}$  -  $H_2O$  (modul de punte al carbonatului și apei în regiunea interstrat) cât și deplasarea benzii atribuite modului de curbura al moleculelor de apă de la 1641  $cm^{-1}$  (observată în spectrul probei de  $Mg_3Al$ ) la 1628  $cm^{-1}$  [35].

Datorită modului diferit de sinteză, spectrul FTIR al compusului  $Mg_3Al$ -IL-COS a prezentat mai multe modificări, ca o consecință a intercalării lichidului ionic în spațiul dintre straturi. Banda de la aproximativ 3500  $cm^{-1}$  a fost mai largă, probabil din cauza interacțiunii dintre IL și stratul de hidroxid, determinând modificarea lungimii legăturilor Mg-OH și Al-OH. Dubletul atribuit grupărilor -  $CH_2$  și -  $CH_3$  din IL a apărut la 2932  $cm^{-1}$  și 2864  $cm^{-1}$ . Din cauza acestui dublet, banda atribuită modului de legătură carbonat - apă nu a fost vizibilă. În plus, banda atribuită modului de flexiune al moleculelor de apă a fost deplasată la 1628  $cm^{-1}$ , în spectru apărând un nou umăr situat la 1759  $cm^{-1}$ . Prezența acestui nou umăr poate fi atribuită prezenței unor cantități mici de molecule de apă coordonate la un cation [35].

#### c) Analiza structurală prin adsorbție-desorbție de $N_2$

Suprafețele specifice ale materialelor sintetizate au scăzut în ordinea:  $Mg_3Al > Mg_3Al$ -IL-US  $> Mg_3Al$ -IL-COS. Independent de metoda de sinteză, toate izotermele au fost de tip IV în conformitate cu clasificarea IUPAC și aparțin buclei de histereză de tip H<sub>3</sub>. Compușii  $Mg_3Al$  și  $Mg_3Al$ -IL-US prezintă mezopori cu dimensiuni între 10 și 20 nm, iar compusul



Mg<sub>3</sub>Al-IL-COS prezintă mezopori mari și macropori, cu dimensiuni între 30 și 70 nm.

*d) Caracterizarea morfologică*

Morfologia compusului Mg<sub>3</sub>Al s-a prezentat sub forma unor hexagoane așezate ordonat în straturi suprapuse, aspect specific hidroxizilor dubli stratificați. Morfologia compusului preparat prin co-sinteză a fost diferită, în sensul că s-a observat o modificare de rețea, straturile tip brucit fiind dezordonate datorită pătrunderii lichidului ionic interstrat. Suprafața probei a avut aspectul unor flori de bumbac. În cazul funcționalizării prin ultrasonare s-a observat doar atașarea lichidului ionic la suprafața suportului solid sub forma unei pelicule ceea ce conduce la o omogenizare a acesteia. Spectrele EDX ale materialelor sintetizate au confirmat funcționalizarea Mg<sub>3</sub>Al cu clorura de metil trilachil amoniu, fiind prezente picurile specifice Cl și N, elemente caracteristice lichidului ionic studiat.

*e) Analiza termică*

Pentru compusul Mg<sub>3</sub>Al, principalele procese de descompunere termică (deshidratare, dehidroxilare și decarbonizare) au avut loc în intervalele de temperatură: 20 - 300, 300 - 700 și peste 700 °C. Umărul endotermic de la 85 °C observat pe diagrama DSC a probei Mg<sub>3</sub>Al, a fost atribuit pierderii apei adsorbite; picul endotermic la 188 °C a apărut ca o consecință a proceselor de deshidratare și dehidroxilare parțială. Pierdere totală de masă datorată descompunerii probei Mg<sub>3</sub>Al a fost de 45,7 %.

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

Comportamentul curbelor termoanalitice ale probei Mg<sub>3</sub>Al IL-COS a fost ușor diferit de al celorlalte două probe. Datorită faptului că lichidul ionic este plasat în spațiul dintre straturi, acesta a înlocuit probabil moleculele de apă și a interacționat cu anionii de carbonat plasați în spațiul interstrat și cu anionii hidroxil de pe stratul de tip brucit. Astfel, în primul interval de temperatură (20 - 200 °C), pe curba DSC s-a evidențiat un singur pic endotermic cu maximum la 129 °C, în loc de două sau trei picuri endotermice, așa cum s-a observat la celelalte probe. Picul exotermic datorat combustiei lichidului ionic s-a deplasat la o temperatură ușor mai mare decât în cazul probei Mg<sub>3</sub>Al -IL-US (256 °C față de 251 °C), sugerând că a fost nevoie de o energie mai mare pentru a rupe anumite interacțiuni dintre IL și LDH. Pierdere totală de masă a acestui material este de 47,9 % [36].

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

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

*a) Influența pH-ului*

Studiul influenței pH-ului asupra capacității de adsorbție a DCF pe materialele sintetizate a indicat valoarea 7 pentru pH-ul optim. La valoarea 8 a pH-ului a avut loc o

scădere atât a gradului de eliminare a DCF din soluție cât și a capacității de adsorbție a materialelor studiate. La valori mai mari ale pH-ului s-a constatat creșterea capacității de adsorbție, acest aspect fiind atribuit unui proces de agregare a DCF și nu procesului de adsorbție [37].

*b) Studii cinetice privind adsorbția DCF pe materialele sintetizate*

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

Dintre modelele cinetice studiate s-a pus în evidență o bună concordanță a modelului cinetic de pseudo-ordin doi cu datele experimentale. Coeficienții de corelare rezultați din reprezentările liniare au avut valori mai mari de 0,98 pentru toate situațiile studiate. De asemenea, valorile capacității de adsorbție obținute pe cale experimentală au fost foarte apropiate de valorile obținute prin modelare. Acest lucru indică faptul că procesul de adsorbție corespunde unei chemosorbții, etapa determinantă de viteză fiind partajarea sau schimbul de electroni între DCF și locurile active/grupările funcționale ale materialelor adsorbante studiate [37, 38].

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

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

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

Studiul echilibrului procesului de adsorbție a indicat faptul că prin procesele de funcționalizare s-a obținut o creștere a capacității de adsorbție, care s-a dublat în cazul ultrasonării, respectiv s-a triplat în cazul co-sintezei. Această creștere este dovada faptului că grupările funcționale din lichidul ionic contribuie la procesul de îndepărtare a DCF din soluțiile apoase. Comparând parametrii izotermelor utilizate pentru modelarea datelor experimentale, se poate concluziona că adsorbția DCF pe materialele studiate este cel mai bine descrisă de modelul Sips. În acest caz s-au obținut coeficienți de corelare apropiați de unitate și capacități maxime de adsorbție calculate din model apropiate de cele obținute experimental. Aceste aspecte indică faptul că adsorbția DCF pe materialele studiate are loc ca un proces heterogen, și nu ca o acoperire monostrat. Prin spectrometria FTIR înainte și după adsorbția DCF, s-a pus în evidență mecanismul de reținere a acestuia pe materialele sintetizate [39, 40].

Din compararea capacităților de adsorbție dezvoltate de materialele sintetizate cu capacitatea de adsorbție dezvoltată de alți adsorbânți prezentați în literatura de specialitate, au rezultat valori similare și chiar mai mari, în special  $Mg_3Al$  funcționalizat cu clorura de metil

trialchil amoniu prin co-sinteză. Acest aspect indică faptul că materiale sintetizate de noi pot fi utilizate cu performanțe ridicate în procesul de tratare a apelor cu conținut de diclofenac [41-43].

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

Compușii  $Mg_3Al$ ,  $Mg_3Al-IL-US$  și  $Mg_3Al-IL-COS$  au fost utilizați ca materiale adsorbante în procesul de recuperare a ionilor de Pd din soluții apoase. Eficiența materialor fost determinată prin studiul dependenței capacității de adsorbție dezvoltate de acestea în funcție de timpul de agitare, temperatură și de concentrația inițială a ionilor Pd din soluțiile apoase [44].

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

Din studiile de adsorbție efectuate la durate de timp diferite s-a concluzionat că indiferent de temperatura de lucru, echilibrul adsorbant-adsorbit a fost atins în 60 de minute. Capacitatea de adsorbție a prezentat o creștere ușoară cu creșterea temperaturii de lucru, creștere ne semnificativă, care nu justifică operarea procesului de adsorbție la temperaturi mai ridicate. Cinetica adsorbției Pd(II) pe materialele sintetizate a fost descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi. Aplicarea acestui model a condus la valori ale coeficienților de corelare apropiate de 1, iar capacitatea de adsorbție la echilibru rezultată din modelare a fost apropiată de valoarea determinată pe cale experimentală. Aceste constatări sugerează că etapa determinantă de viteză poate fi adsorbția chimică sau chemosorbția, procese care implică forțe de valență prin partajarea sau schimbul de electroni între adsorbant și adsorbit [44].

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

Din valorile obținute pentru energia de activare s-a constatat că adsorbția Pd pe  $Mg_3Al$ , corespunde unui proces de fizisorbție în porii materialului adsorbant ( $E_a=2,97\text{kJ/mol}$ ), în timp ce adsorbția pe materialele funcționalizate se datorează unor procese de chemosorbție ( $E_a=14,72\text{ kJ/mol}$  pentru  $Mg_3Al-IL-COS$ , respectiv  $E_a=10,68\text{ kJ/mol}$  pentru  $Mg_3Al-IL-US$ ). Valorile pozitive ale entalpiei indică natura endotermă a adsorbției Pd(II). Valorile obținute pentru energia liberă Gibbs sunt negative și cresc în modul odată cu creșterea temperaturii, sugerând că adsorbția Pd(II) pe LDH-urile studiate este un proces spontan. Pentru entropie s-a obținut o valoare pozitivă care sugerează o creștere a interacțiunilor aleatorii la interfața solid/lichid în timpul adsorbției ionilor Pd(II) pe materialele studiate [45].

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

Din izotermele de echilibru se poate observa creșterea capacității de adsorbție odată cu concentrația de echilibru a ionilor de Pd(II) din soluțiile apoase. Capacitatea de adsorbție dezvoltată de  $Mg_3Al$  funcționalizat este de aproape două ori mai mare (în special în cazul co-sintezei -  $Mg_3Al-IL-COS$ ) decât capacitatea de adsorbție dezvoltată de  $Mg_3Al$  brut. Dintre izotermele studiate, izoterma Langmuir descrie cel mai bine procesul de adsorbție a ionilor Pd(II) pe materialele studiate, obținându-se coeficienți de corelare aproape unitari. Mai mult, capacitatea maximă de adsorbție obținută din izoterma Langmuir este foarte apropiată de cea obținută experimental. Datorită faptului că izoterma Langmuir se pliază cel mai bine cu datele experimentale, putem menționa că ionii Pd(II) sunt adsorbiți uniform pe suprafața adsorbantului studiat, urmare a distribuției omogene a site-urilor active pe suprafață [46-47].

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

Prin corelarea rezultatelor obținute în procesul de caracterizare a materialelor adsorbante cu rezultatele obținute în urma studiilor cinetice, termodinamice și de echilibru, putem concluziona că în cazul probei  $Mg_3Al$  brut, recuperarea Pd-ului are loc printr-un mecanism de fizisorbție, acesta fiind adsorbit în porii materialului. În cazul probelor funcționalizate cu IL (clorură de metil-tri-alchil-amoniu), recuperarea Pd-ului se datorează

unui proces de chemosorbție, ceea ce indică faptul că gruparea funcțională a lichidului ionic conferă o influență benefică materialului adsorbant.

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

Cea mai bună capacitate de adsorbție a fost dezvoltată de proba funcționalizată prin co-sinteză, la adsorbția ionilor de paladiu contribuind efectul sinergic între lichidul ionic și Mg<sub>3</sub>Al-LDH. Considerăm că în acest caz, lichidul ionic este intercalat în stratul intermediar al Mg<sub>3</sub>Al-LDH, favorizând interacțiuni de perechi de ioni cât și interacțiuni electrostatice cu IL; în plus, poate avea loc și un proces de sorbție fizică pe suprafața LDH. În cazul materialului sintetizat prin ultrasonare lichidul ionic se găsește pe suprafața Mg<sub>3</sub>Al-LDH și nu în spațiul interstrat. Ca atare, ionii de Pd(II) sunt reținuți prin interacțiunea cu IL, dar procesul de sorbție fizică este diminuat deoarece prezența IL pe suprafața LDH scade locurile disponibile pentru sorbția fizică [48].

#### *e) Influența ionilor competitivi*

Pentru a determina influența ionilor străini în procesul de recuperare a Pd din soluții apoase s-a utilizat ca material adsorbant materialul care a dezvoltat cea mai bună performanță în procesul de recuperare a ionilor de Pd din soluții apoase și anume, hidroxidul dublu stratificat de tip Mg<sub>3</sub>Al funcționalizat prin co-sinteză cu clorura de metiltrialchil amoniu. Creșterea tăriei ionice și a ionilor competitivi a determinat scăderea capacității de adsorbție a Pd pe materialele studiate [49, 50].

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

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

#### *a) Eficiența procesului de degradare fotocatalitică a DCF*

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

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

Materialul Mg<sub>3</sub>Al-IL-COS încărcat cu 30 mg/g Pd a fost utilizat cu succes în 4 ciluri de fotodegradare a apelor cu conținut de 250 mg/L DCF, eficiența acestuia menținându-se aproape constantă;

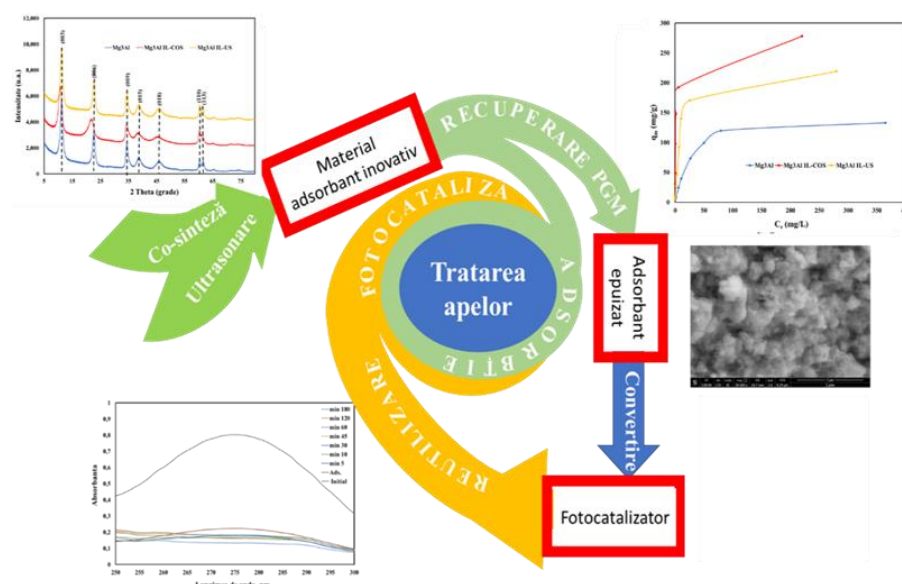
#### *b) Studiul cinetic al procesului de degradare fotocatalitică a DCF din soluții apoase*

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

Constanta de viteză a crescut cu creșterea cantității de Pd din structura catalizatorului. În cazul materialelor funcționalizate cu IL constantele de viteză corespunzătoare procesului fotocatalitic au fost mai mari comparativ cu cele obținute la aplicarea fotocatalizatorului Mg<sub>3</sub>Al [51, 52].

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

S-a propus o soluție de valorificare a materialelor adsorbante epuizate rezultate în urma procesului de adsorbție a Pd din soluții apoase, sub formă de fotocatalizatori în procesul de degradare a DCF din ape. Sistemul conceput de noi asociază atât avantajele catalizei omogene cât și ale catalizei heterogene, combinând proprietățile catalitice ale tuturor componentelor implicate: LDH, IL și Pd și minimizând toate dezavantajele utilizării lor individuale în procesele fotocatalitice. Pd adsorbit pe LDH impregnat cu IL reprezintă componentul activ, lichidul ionic imobilizat pe LDH se comportă ca o fază omogenă cu proprietăți de transfer de masă îmbunătățite și activitate mai mare, în timp ce imobilizarea pe LDH permite o separare ușoară a produsului, potențiala reciclare a fotocatalizatorului și dezvoltarea pentru procese continue. Acest concept permite minimizarea cantității de IL și Pd utilizate și rezistența la transferul de masă, optimizarea schimburilor de suprafață și recuperarea catalitică.



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

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

#### IV. Contribuții originale

Principalele contribuții originale de natură teoretică și experimentală sunt:

- ✓ A fost realizat un studiu bibliografic bine sistematizat cu privire la definirea hidroxizilor dubli stratificați, respectiv a lichidelor ionice, structura și proprietățile acestora cât și a numeroaselor domenii aplicative;
- ✓ S-au proiectat experimente pentru sinteza unui nou material cu proprietăți adsorbante și fotocatalitice, prin funcționalizarea hidroxidului dublu stratificat de tip  $Mg_3Al$  cu clorura de metil trilachil amoniu;
- ✓ S-au dezvoltat două tehnici de funcționalizare a  $Mg_3Al$ -LDH cu IL studiat: co-sinteza și ultrasonarea;
- ✓ S-a utilizat o plajă largă de tehnici de caracterizare specifice din punct de vedere structural și morfologic a celor 3 compuși sintetizați;
- ✓ S-au determinat proprietățile adsorbitive ale materialelor sintetizate în tratarea apelor cu compuși organici (diclofenacul), respectiv cu compuși anorganici (ionul Pd(II));
- ✓ S-au stabilit parametrii operaționali optimi (concentrația inițială a poluantului, pH, durata procesului și temperatura) și de control (concentrația reziduală a poluantului) ai procesului de adsorbție;
- ✓ S-au realizat studii de echilibru, cinetice și termodinamice în vederea identificării modelelor ce stau la baza proceselor de adsorbție și calcularea tuturor parametrilor corespunzători.
- ✓ Prin corelarea caracteristicilor materialelor sintetizate cu preformanțele proceselor de adsorbție s-a identificat și discutat mecanismele de adsorbție a poluanților vizați pe materialele studiate.
- ✓ S-au avut în vedere cerințele Uniunii Europene cu privire la dezvoltarea durabilă; în acest sens s-a propus o metodă de valorificare a adsorbantilor epuizați, rezultați în urma procesului de reținere a ionilor Pd(II) din soluții apoase, sub formă de materiale fotocatalitice.
- ✓ A fost stabilită eficiența fotocatalitică a materialelor în procesul de degradare a DCF din soluții apoase.
- ✓ S-a modelat cinetica proceselor de oxidare fotocatalitică pentru identificarea mecanismelor de proces.
- ✓ S-a evidențiat rolul benefic și efectul sinergic al tuturor componentelor din structura compozitelor studiate (LDH, IL, respectiv Pd) atât în procesele de tratare a apelor prin adsorbție cât și prin fotocataliză heterogenă.
- ✓ S-a propus o tehnologie cu ciclu închis de tratare a apelor prin dezvoltarea materialelor pe bază de hidroxid dublu stratificat de tip  $Mg_3Al$  funcționalizat cu clorură de metil trilachil amoniu.

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

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

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

## V. BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catal. Today*, 11(2), 173–301, (1991).
2. M. J. Mochane, S. I. Magagula, J. S. Sefadi, E. R. Sadiku, T. C. Mokhena, Morphology, Thermal Stability, and Flammability Properties of Polymer-Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: A Review, *Crystals*, 10(7), 612, (2020).
3. J. Kameliya, A. Verma, P. Dutta, C. Arora, S. Vyas, R.S. Varma, Layered Double Hydroxide Materials: A Review on Their Preparation, Characterization, and Applications, *Inorganics*, 11(3), 121, (2023).
4. M. Mamat, M.A.A. Abdullah, M.A. Kadir, A.M. Jaafar, E. Kusriani, Preparation of Layered Double Hydroxides with Different Divalent Metals for the Adsorption of Methyl Orange Dye from Aqueous Solutions, *Int. J. Technol.*, 9(6), 1103-1111, (2018).
5. Y. Xiang, J. Song, G. Hu, Y. Liu, Synthesis of  $\text{CaMoO}_4$  hierarchical structures via a simple slow-release co-precipitation method, *Appl. Surf. Sci.*, 349, 374–379, (2015).
6. P. Yang, J. Yu, Z. Wang, Q. Liu, T. Wu, Urea method for the synthesis of hydrotalcites, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 83, 275–282, (2004).
7. S.H. Feng, G.H. Li, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*, second ed., Elsevier, 73–104, (2017).
8. D. Chaillot, S. Bennici, J. Brendle, Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28(19), 24375–24405, (2021).
9. M. Mohapi, J.S. Sefadi, M.J. Mochane, S.I. Magagula, K. Lebelo, Effect of LDHs and Other Clays on Polymer Composite in Adsorptive Removal of Contaminants: A Review, *Crystals*, 10(11), 957, (2020).
10. S. Omwoma, W. Chen, R. Tsunashima, Y.-F. Song, Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications, *Coord. Chem. Rev.*, 258–259, 58–71, (2014).
11. P. Zhang, S. Dai, Mechanochemical synthesis of porous organic materials, *J. Mater. Chem. A.*, 5(31), 16118–16127, (2017).
12. E. Conterposito, G. Croce, L. Palin, C. Pagano, L. Perioli, D. Viterbo, E. Boccaleri, G. Paul, M. Milanese, Structural characterization and thermal and chemical stability of bioactive molecule/hydrotalcite (LDH) nanocomposites, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(32), 3418–13433, (2013).
13. Y. Huang, C. Liu, S. Rad, H. He, L. Qin, A Comprehensive Review of Layered Double Hydroxide-Based Carbon Composites as an Environmental Multifunctional Material for Wastewater Treatment, *Processes*, 10(4), 617, (2022).
14. A.-L. Johnston, E. Lester, O. Williams, R.L. Gomes, Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9(4), 105197, (2021).
15. Y. Zong, S. Ma, J. Xue, J. Gu, M. Wang, Bifunctional NiAlFe LDH-coated membrane for oil-in-water emulsion separation and photocatalytic degradation of antibiotic, *Sci. Total Environ.*, 751, 141660, (2021).
16. R. L. Vekariya, A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations, *J. Mol. Liq.*, 227, 44–60, (2017).
17. E. Kianfar, S. Mafi, Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis, *Fine Chem. Eng.*, 2, 22-31, (2020).

18. K. Dong, X. Liu, H. Dong, X. Zhang, S. Zhang, Multiscale studies on ionic liquids, *Chem. Rev.*, 117(10), 6636–6695, (2017).
19. M.A.R. Martins, C.M.S.S. Neves, K.A. Kurnia, P.J. Carvalho, M.A.A. Rocha, L.M.N. B.F. Santos, S.P. Pinho, M.G. Freire, Densities, viscosities and derived thermophysical properties of water-saturated imidazolium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.*, 407, 188–196, (2016).
20. M.J. Earle, K.R. Seddon, Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.*, 72(7), 1391–1398, (2000).
21. M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions, *Chem. Soc. Rev.*, 41(2), 829–868, (2012).
22. S.K. Singh, A.W. Savoy, Ionic liquids synthesis and applications: An overview, *J. Mol. Liq.*, 297, 112038, (2020).
23. T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, 99(8), 2071–2084, (1999).
24. K. N. Ruckart, R.A. O'Brien, S.M. Woodard, K.N. West, T.G. Glover, Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents, *J. Phys. Chem. C*, 119(35), 20681–20697, (2015).
25. W. Qian, J. Texter, F. Yan, *Frontiers in Poly(ionic liquid)s: Syntheses and Applications*, *Chem. Soc. Rev.*, 46(4), 1124–1159, (2017).
26. S. Wickramanayake, D. Hopkinson, C. Myers, L. Hong, J. Feng, Y. Seol, D. Plasynski, M. Zeh, D. Luebke, Mechanically Robust Hollow Fiber Supported Ionic Liquid Membranes for CO<sub>2</sub> Separation Application, *J. Membr. Sci.*, 470, 52–59, (2014).
27. N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung, Ionic Liquids Supported on Metal-Organic Frameworks: Remarkable Adsorbents for Adsorptive Desulfurization, *Chem. Eur. J.*, 20(2), 376–380, (2014).
28. G.M. Merone, A. Tartaglia, E. Rosato, C. D'Ovidio, A. Kabir, H.I. Ulusoy, F. Savini, M. Locatelli, Ionic liquids in analytical chemistry: applications and recent trends, *Curr. Anal. Chem.*, 17, 1340–1355, (2021).
29. A.J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre, Industrial applications of ionic liquids, *Molecules*, 25(21), 5207, (2020).
30. E.K. Ardakani, E. Kowsari, A. Ehsani, S. Ramakrishna, Performance of all ionic liquids as the eco-friendly and sustainable compounds in inhibiting corrosion in various media: a comprehensive review, *Microchem. J.*, 165, 106049, (2021).
31. L. Cochechi, L. Lupa, N.S. Tolea, C. Muntean, P. Negrea, Sequential use of ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide as adsorbent and photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.*, 250, 117104, (2020).
32. K. M. Dietmann, T. Linke, M. del Nogal Sánchez, J. L. Pérez Pavón, V. Rives, Layered Double Hydroxides with Intercalated Permanganate and Peroxydisulphate Anions for Oxidative Removal of Chlorinated Organic Solvents Contaminated Water, *Minerals*, 10(5), 462, (2020).
33. K.M. Dietmann, T. Linke, R. Trujillano, V. Rives, Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl - Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents, *Chem.Eng.*, 3, 89, (2019).
34. J.P. Mikkola, P. Virtanen, R. Sjöholm, Aliquat 336 – a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids, *Green. Chem.*, 8, 250–255, (2006).
35. R.V. Prikhod'ko, M.V. Sychev, I.M. Astrelin, K. Erdmann, A. Mangel, R.A. Van Santen, Synthesis and structural transformations of hydrotalcite-like materials Mg-Al and Zn-Al, *Russ. J. Appl. Chem.*, 74(10), 1621–1626, (2001).



36. T. Stanimirova, I. Vergilov, G. Kirov, N. Petrova, Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases, *J. Mater. Sci.*, 34, 4153–4161, (1999).
37. **S. N. Tolea**, L. Cochechi, L. Lupa, R. Vodă, R. Pode, Development of New Efficient Adsorbent by Functionalization of Mg<sub>3</sub>Al-LDH with Methyl Trialkyl Ammonium Chloride Ionic Liquid, *Molecules*, 26, 7384, (2021).
38. N.K. Haro, P. Del Vecchio, N.R. Marcilio, L.A. Feris, Removal of atenolol by adsorption - Study of kinetics and equilibrium, *J. Clean. Prod.*, 154, 214–219, (2017).
39. L. Xiaoliang, W. Gaoling, X. Juan, T. Fuding, H. Hongping, Q. Chenchen, Y. Hui, Z. Jianxi, Z. Runliang, Q. Zonghua, Z. Jing, Adsorption isotherm, mechanism, and geometry of Pb(II) on magnetites substituted with transition metals, *Chem. Geol.*, 470, 132–140, (2017).
40. K.V. Kumar, S. Sivanesan, Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method, *J. Hazard. Mater.*, 126(1-3), 198–201, (2005).
41. G.E. Souza dos Santos, A. Ide, J.L. da Silva Duarte, G. Mckay, A.O.S. Silva, L. Meili, Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on *Syagrus coronata* biochar, *Powder Technol.*, 364, 229–240, (2020).
42. J.I. Martinez-Costa, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac, *Clays Clay Miner.*, 66(6), 515–528, (2018).
43. M.S. Shamsudin, S.F. Azha, L. Sellaoui, M. Badawi, A. Bonilla-Petriciolet, S. Ismail, Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate/Carbon-based Films: Experimental investigation and statistical physics modelling, *Chem. Eng. J.*, 428, 131929, (2022).
44. L. Cochechi, L. Lupa, **N.S. Tolea**, R. Lazău, R. Pode. IL-functionalized Mg<sub>3</sub>Al-LDH as new efficient adsorbent for Pd recovery from aqueous solutions., *Int. J. Mol. Sci.*, 23(16), 9107, (2022).
45. E. Mildan, M. Gülfen, Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of Pd(II) adsorption onto poly(*m*-aminobenzoic acid) chelating polymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132(37), (2015).
46. S. Sharma, N. Rajesh, Augmenting the adsorption of palladium from spent catalyst using a thiazole ligand tethered on an amine functionalized polymeric resin, *Chem. Eng. J.*, 283, 999–1008, (2016).
47. A.S.K. Kumar, S. Sharma, R.S. Reddy, M. Barathi, N. Rajesh, Comprehending the interaction between chitosan and ionic liquid for the adsorption of palladium, *Int. J. Biol. Macromol.*, 72, 633–639, (2015).
48. C. Vancea, M. Mihailescu, A. Negrea, G. Mosoarca, M. Ciopec N. Duteanu, P. Negrea, V.Minzatu, Batch and Fixed-Bed Column Studies on Palladium Recovery from Acidic Solution by Modified MgSiO<sub>3</sub>, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 17(24), 9500, (2020).
49. C. Kaulen, U. Simon, Ion specific effects on the immobilisation of charged gold nanoparticles on metal surfaces, *RSC Adv.*, 8(3), 1717–1724, (2018).
50. Y. Tan, X. Yin, C. Wang, H. Sun, A. Ma, G. Zhang, N. Wang, Sorption of cadmium onto Mg-Fe Layered Double Hydroxide (LDH)-Kiwi branch biochar, *Environ. Pollut. Bioavailab.*, 31(1), 189-197, (2019).
51. C. L. Wang, Fractional kinetics of photocatalytic degradation, *J. Adv. Dielectr.*, 8 (5), 1–7, (2018).
52. S. Talebi, N. Chaibakhsh, Z. Shoeili, Application of nanoscale ZnS/TiO<sub>2</sub> composite for optimized photocatalytic decolorization of a textile dye, *J. Appl. Res. Technol.*, 15(4), 378–385, (2019).