

**SINTEZE DE HIDROXIZI DUBLI STRATIFICAȚI DIN DEȘEURI INDUSTRIALE CU
APLICAȚII ÎN PROCESE DE TRATARE AVANSATĂ A APELOR**

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnica Timișoara

în domeniul de doctorat inginerie chimică

autor ing. Golban Alin Daniel

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

luna 05 anul 2021

Cuprinsul rezumatului tezei de doctorat

Cuprinsul tezei de doctorat	3
1. Hidroxizi dubli stratificați	6
2. Aspecte legate de zincarea termică	11
3. Rezultate experimentale	12
3.1.Extracția ionilor Fe^{3+} din nămolul generat în etapa de neutralizare a apelor reziduale rezultate din procesul de zincare termică	12
3.2.Sinteza și caracterizarea hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDH$	13
3.3.Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați Mg_xFe în tratarea avansată a efluenților reziduali	15
3.4. Sinteza hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$ cu utilizarea ca precursor de Fe^{3+} a soluției acide rezultată din etapa de decapare a procesului de zincare termică și caracterizarea acestuia	17
3.5. Aplicarea hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$ și a compusului calcinat în procesul de adsorbție a anionului molibdat	18
Bibliografie	20

Cuprinsul tezei de doctorat

Capitolul I. Hidroxizi dubli stratificați	8
I.1. Definiție și structură.....	8
I.1.1. Natura cationilor	10
I.1.2. Natura anionilor intercalați	11
I.2. Metode de sinteză.....	12
I.2.1. Metode directe de sinteză.....	12
I.2.1.1. Coprecipitarea în soluții apoase	12
I.2.1.2. Coprecipitarea în soluții neapoase	13
I.2.1.3. Hidroliza ureei.....	13
I.2.1.4. Metoda care combină co-precipitarea cu alte tratamente: tratarea hidrotermală, co-precipitare asistată de ultrasunare.....	14
I.2.1.5. Metoda de sinteză care utilizează și precursori solizi.....	14
I.2.1.6. Sinteza sol-gel	15
I.2.1.7. Metoda sol-gel care nu utilizează alcoizii.....	15
I.2.1.8. Depunerea electrochimică.....	16
I.2.2. Metode indirecte.....	16
I.2.2.1. Schimbul anionic	16
I.2.2.2. Delaminarea	17
I.3. Proprietățile hidroxizilor dubli stratificați	17
I.3.1. Morfologia și structura hidroxizilor dubli stratificați.....	18
I.3.2. Proprietatea de schimb anionic	18
I.3.3. Efectul de memorie.....	19
I.4. Aplicațiile hidroxizilor dubli stratificați	19
I.5. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese de tratare avansată a efluenților reziduali	20
I.5.1. Procese de adsorbție	20
I.5.1.1. Adsorbția poluanților anorganici.....	20
I.5.1.2. Adsorbția poluanților organici.....	32
I.5.2. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați în procese fotocatalitice	35
Capitolul II. Aspecte legate de zincarea termică	42
II.1. Generalități	42
II.2. Procesul de zincare termică	43
II.3. Posibilități de valorificare/regenerare a acidului epuizat provenit din procesul de zincare termică	46
PARTEA EXPERIMENTALĂ	48
CAPITOLUL III. Motivația, scopul și obiectivele temei de cercetare	48
III.1. Motivația temei de cercetare	48
III.2. Scopul și obiectivele tezei de doctorat.....	49
CAPITOLUL IV. Extracția ionilor Fe³⁺ din nămolul rezultat în procesul de zincare termică	51
IV.1. Obiective	51
IV.2. Modul de lucru	51
IV.2.1. Caracterizarea chimică, structurală și morfologică a nămolului	51
IV.2.2. Studii de extracție a ionilor de fier din nămol	52
IV.3. Interpretarea rezultatelor privind caracterizarea nămolului	52
IV.3.1. Compoziția chimică	52

IV.3.2. Caracterizarea structurală și morfologică.....	53
IV.4. Interpretarea rezultatelor obținute în studiile de extracție	56
IV.5. Compoziția soluției rezultată la extracție.....	60
IV.6. Concluzii parțiale.....	61
CAPITOLUL V. Valorificarea ionilor Fe^{3+} din soluția de extracție în sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDH$.....	63
V.1. Obiective	63
V.2. Modul de lucru.....	63
V.2.1. Materiale și reactivi necesare pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDH$	63
V.2.2. Tehnici de caracterizare chimică, structurală și morfologică a hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe	63
V.3. Sinteza hidroxizilor dubli stratificați tip Mg_xFe ($Mg_xFe-LDHs$)	64
V.4. Caracterizarea structurală și morfologică a hidroxizilor dubli stratificați.....	64
V.4.1. Analiza prin difracție de raze X.....	64
V.4.2. Analiza prin spectrometrie FTIR	69
V.4.3. Analiza structurală prin adsorbție-desorbție de N_2	73
V.4.4. Caracterizarea morfologică.....	73
V.5. Concluzii parțiale.....	78
CAPITOLUL VI. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați $Mg_xFe-LDH$ în tratarea avansată a efluenților reziduali	80
VI.1. Obiective	80
VI.2. Modul de lucru	80
VI.2.1. Alegerea poluanților	80
VI.2.2. Studii de adsorbție a ionului Mo^{6+} din soluții apoase pe $Mg_xFe-LDHs$ sintetizați și calcinați la $450\text{ }^\circ C$	81
VI.2.3. Studii privind degradarea fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase	82
VI.3. Rezultate ale studiilor de adsorbție a ionului Mo^{6+} pe hidroxizii dubli stratificați sintetizați și calcinați la $450\text{ }^\circ C$	83
VI.3.1. Influența pH-ului	83
VI.3.2. Studii cinetice	86
VI.3.3. Interpretarea studiilor privind echilibrul procesului de adsorbție	91
VI.4. Interpretarea studiilor privind activitatea fotocatalitică a compusului $Mg_3Fe-LDH$ în procesul de degradare a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase	100
VI. 5. Concluzii parțiale.....	106
CAPITOLUL VII. Valorificarea soluției acide generate în etapa de decapare a procesului de zincare termică sub forma hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$ și aplicarea acestuia în procesul de adsorbție	109
VII.1. Obiective.....	109
VII.2. Modul de lucru	109
VII.2.1. Sinteza și caracterizarea $Mg_4Fe-LDH$	109
VII.2.2. Studii de adsorbție	110
VII.3. Caracterizare structurală și morfologică a compușilor $Mg_4Fe-LDH$	111
VII.3.1. Analiza prin difracție de raze X	111
VII.3.2. Analiza caracteristicilor morfologice	112
VII.4. Rezultate ale studiilor de adsorbție a ionului Mo^{6+} pe compușii $Mg_4Fe-LDH$ și $Mg_4Fe-450$	114
VII.4.1. Studiul echilibrului procesului de adsorbție	114
VII.4.2. Studiul cinetic.....	116

VII.4.3. Studii termodinamice	118
VII.5. Manifestarea efectului de memorie	121
VII.6. Concluzii parțiale	122
VIII. Concluzii finale	123
Lista Lucrărilor.....	131
IX. Bibliografie	132
Lista Tabele.....	151
Listă Figuri.....	152
Listă Abrevieri	154

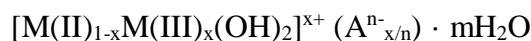
Subiectul tezei de doctorat are la bază necesitatea imperioasă de dezvoltare a unor tehnologii care au ca scop recuperarea elementelor valoroase din deșeuri industriale și valorificarea acestora sub formă de compuși cu potențial aplicativ.

Pornind de la această necesitate, obiectivul în jurul căruia s-au dezvoltat cercetările ce fac obiectul tezei de doctorat a vizat cercetări avansate pe direcția recuperării ionilor ferici din nămoluri/ape reziduale generate în procesul de zincare termică și valorificarea acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați, cu aplicabilitate în procese de tratare avansată a unor efluenți industriali reziduali.

1. Hidroxizi dubli stratificați

Definiție și structură

Hidroxizii dubli stratificați (LDHs) cunoscuți și sub denumirea de hidrotalciți (HT), respectiv argile anionice, aparțin unui grup larg de materiale naturale sau sintetizate din amestecuri adecvate de săruri metalice care sunt puse în contact cu un mediu alcalin. Formula generală a hidroxizilor dubli stratificați este [1-3]:



în care:

M(II) și M(III) sunt cationii divalenți și trivalenți din structura stratului de brucit;

A^{n-} - anionii încorporați în regiunea interstrat împreună cu moleculele de apă, care asigură neutralitatea și stabilitatea structurii;

x – raportul molar $M^{III}/(M^{III}+M^{II})$ care poate varia în intervale largi: 0,17-0,33 [4]; 0,2 – 0,4 [5]; 0,2 – 0,33 [6]

Hidroxizii dubli stratificați au la bază structura brucitului - $Mg(OH)_2$ (Figura 1) [7]. Se observă înconjurarea octaedrică a fiecărui cation de Mg^{2+} cu 6 ioni OH^- , respectiv generarea straturilor bi-dimensionale pornind de la muchiile octaedrelor.

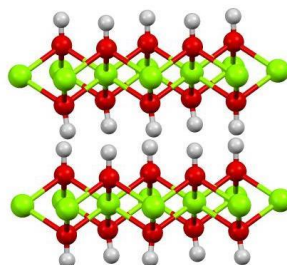


Figura 1. Structura cristalină a brucitului [7]

Sarcina pozitivă a straturilor componente ale hidroxizilor dubli stratificați este consecința substituției parțiale a cationilor divalenți cu cationi trivalenți, care au raze ionice apropiate de ale Mg^{2+} , cum este cazul Al^{3+} în hidrotalcit, respectiv a Fe^{3+} în piroaurit. Între straturile cu încărcare pozitivă sunt intercalați anionii compensatori de sarcină (ex. CO_3^{2-}) și moleculele de apă de hidratare, care au și rolul de a crea legături de hidrogen între straturile tip brucit.

Natura cationilor

Literatura de specialitate semnalează sinteza unei game foarte largi de LDHs, pornind de la cationi divalenți și trivalenți cu raze ionice apropiate de ale Mg^{2+} , respectiv Al^{3+} și care pot forma configurații similare stratului de brucit. Între cationii divalenți utilizați în sinteze pot fi amintiți cei ai Zn, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu și Ca. Ca și cationi trivalenți sunt menționați cei ai Al, Mn, Cr, Fe, Ni și La. Structuri tip hidrotalcit au fost atribuite de asemenea perechilor Li – Al și Co – Ti.

Natura anionilor intercalați

Spațiile interstrat ale LDHs conțin anioni, molecule de apă, și uneori alte specii organice/anorganice neutre sau încărcate electric. Anionii pot fi grupați după cum urmează:

- Halogenuri: Cl⁻, F⁻, B⁻, I⁻;
- Oxianioni: CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄¹⁻, P₂O₇²⁻, AsO₃⁻, borat și tetraborat, ClO₄⁻, TcO₄⁻, ReO₄⁻, MnO₄⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, MoO₄²⁻, HVO₄²⁻, VO₄³⁻ etc.
- Anioni complecși: CoO₄²⁻, NiCl₄²⁻, IrCl₆²⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, Fe(CN)₆³⁻, Mo(CN)₈⁴⁻ și Mo(CN)₈³⁻, Ru(CN)₆⁴⁻ și Ru(CN)₆³⁻, Co(CN)₆³⁻;
- Anioni organici: carboxilați, dicarboxilați, benzencarboxilați, alchilsulfați, alcansulfonați, anion t-butanoat, glicolat etc;
- Biomolecule anionice: aminoacizi, enzime, proteine etc;
- Anioni polimerici: poli(vinilsulfonat), poli(stirensulfonat) și poli(acrilat), polianilină, poli(vinilalcool) ionizat, poli(etilenglicol).

Distanța între straturi este determinată de dimensiunea, numărul, orientarea și tăria legăturilor dintre anioni și grupările hidroxil ale straturilor tip brucit. Cu toate că anionii sunt extrem de diferiți prin dimensiune, sarcini electrice și structură, aceștia pot fi intercalați în spațiul interstrat cu ușurință, aspect reliefat de distanța interplanară în cazul împachetării romboedrice sau de înălțimea galeriei [8].

Metode de sinteză

Hidroxizii dubli stratificați pot fi sintetizați printr-o multitudine de metode a căror alegere depinde în general de natura cationilor metalici care vor forma stratul tip brucit, de anionii intercalați și de proprietățile fizico-chimice dorite pentru materialul sintetizat, cum sunt: puritatea, cristalinitatea, porozitatea, caracteristicile morfologice, electronice și optice.

Metodele de sinteză pot fi grupate în două clase principale: metode directe și metode indirecte.

Metode de sinteză directe

Co-precipitarea în soluții apoase

Co-precipitarea directă în soluții apoase este cea mai utilizată metodă de sinteză a hidroxizilor dubli stratificați pentru toate aplicațiile posibile ale acestor materiale multifuncționale. În principiu, metoda are la bază hidroliza a doi cationi metalici (ex. Mg²⁺ și Al³⁺) sub acțiunea unei baze tari, în prezența unui precursor care conține anionul interstrat (ex. CO₃²⁻) [9].

Obținerea unui hidroxid dublu stratificat impune alegerea unui raport corect între cationi și anioni, care trebuie să se regăsească în produsul final:

$$0,2 \leq M(\text{III}) / [M(\text{II})+M(\text{III})] \leq 0,4$$

$$1/n \leq A^{n-} / M(\text{III}) \leq 1$$

Precipitarea a doi sau mai mulți cationi trebuie să se realizeze în condiții de suprasaturație, care pot fi atinse fie prin metode fizice (evaporare), fie prin metode chimice (variația pH-ului).

Pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați se folosește în mod obișnuit metoda de variație a pH-ului. Precipitarea trebuie să aibă loc la un pH mai mare sau egal cu cel la care precipită hidroxidul cel mai solubil.

În sinteza LDHs sunt utilizate trei metode de precipitare:

- Titrarea cu NaOH și/sau NaHCO₃ (metoda în care se produce creșterea pH-ului, numită și *precipitare secvențială*)
- Precipitare la pH constant, la *suprasaturație joasă*; pH-ul este controlat prin adaosul lent într-un singur vas a două soluții diluate; prima soluție conține cationii metalici și a doua soluție conține baza (KOH, NaOH, NaHCO₃);

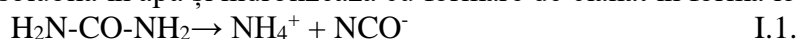
➤ Precipitare la pH constant, la *suprasaturație înaltă*; soluțiile care conțin cationii sunt adăugate foarte rapid într-o soluție care conține NaHCO₃ sau NaOH [2].

Co-precipitarea în soluții neapoase

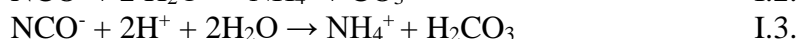
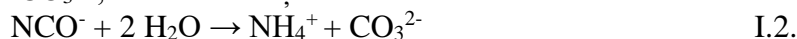
Deși majoritatea reacțiilor de precipitare au loc în soluții apoase, totuși au fost raportate studii în care sinteza LDHs are loc în amestecuri solvent organic/apă. Utilizând solvenți organici cum sunt metanolul, etanolul, propanolul, etilenglicolul, glicerolul și acetona, au fost obținuți MgAl-LDH cu structură cristalină.

Hidroliza ureei

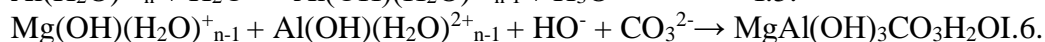
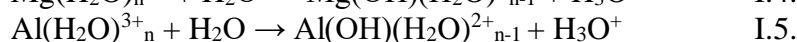
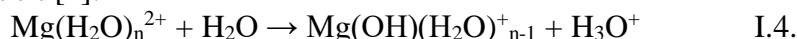
Comparativ cu utilizarea NaOH, urea, bază Brønsted foarte slabă hidrolizează lent, motiv pentru care gradul de suprasaturație pe parcursul precipitării este scăzut. Ureea este foarte solubilă în apă și hidrolizează cu formare de cianat în formă ionică (NH₄⁺, NCO⁻):



Prin hidroliza îndelungată a ureei, în mediu acid se generează CO₂ iar în mediu bazic anionul CO₃²⁻, conform reacțiilor:



În cursul tratamentului hidrotermal al unei soluții cu conținut de uree și azotați de Mg și Al pot avea loc o serie de reacții al căror rezultat îl constituie formarea compușilor tip hidrotalcit [2]:



Astfel, argile anionice cu formula generală [M(II)_{1-x}-M(III)_x(OH)₂^{x+}][CO₃^{2-x/2}]^{x-}·mH₂O, în care M(III)=Al și M(II)=Mg, Ni, Zn au fost sintetizate prin precipitarea hidroxicarbonaților din soluții omogene, după hidroliza ureei, indusă pe cale termică. Compoziția și gradul de cristalinitate a produșilor rezultați depinde de temperatura de precipitare, concentrația totală a cationilor metalici, fracția molară M(III)/(M(II)+M(III)).

Metoda care combină co-precipitarea cu alte tratamente: tratarea hidrotermală, co-precipitare asistată de ultrasonare

Sinteza prin co-precipitare cu o bază tare a unui hidroxid dublu stratificat care conține doi cationi metalici cu pH-ul de hidroliză mult diferit (ex. Mg, Al) poate determina obținerea unui amestec care pe lângă faza pură care este hidroxidul dublu stratificat conține și alte faze. Diminuarea acestor efecte se poate realiza prin aplicarea unor tratamente post sinteză a produsului final: tratare termică sau hidrotermală, co-precipitare asistată de ultrasonare [10,11].

Metoda de sinteză care utilizează și precursori solizi

Metoda se bazează pe o reacție solid-lichid ce are loc în suspensia formată din oxidul unui metal bivalent și soluția apoasă a unei cloruri de metal trivalent în exces. Metoda a fost aplicată cu scopul de a sintetiza Zn-Cr LDHs și a constat în realizarea unei suspensii din ZnO și soluție apoasă CrCl₃ 1M. Aceasta din urmă a fost adăugată la intervale de timp regulate, sub agitare intensă, timp de câteva zile, la temperatura camerei. În cursul reacției lente, scăderea pH-ului la fiecare adaos de soluție CrCl₃ a fost corectată la valoarea inițială, dată fiind capacitatea de tamponare a ZnO. Reacția a fost stopată când soluția de CrCl₃ nu a mai reacționat, fiind deja în exces. Metoda a fost utilizată și pentru sinteza hidroxizilor dubli stratificați Zn-Al-Cl și Cu-Cr-Cl, dar nu a dat rezultate pentru alte compoziții testate [5].

Sinteza sol-gel

Chimia sol-gel se bazează printr-o tranziție lentă a unei materii care se află în stare dizolvată într-un sistem heterogen. În prima fază, acesta este o stare coloidală numită *sol*, care trece ulterior într-o fază solidă, numită *gel*. Gelul este un material asimilat unui solid umed, în care o rețea nanostructurată solidă este dispersată într-un mediu lichid.

Sinteza sol-gel are la bază hidroliza și polimerizarea unor soluții de alcoxizi metalici. Hidroxizii dubli stratificați sintetizați pe această cale prezintă o bună omogenitate, un control relativ bun al stoechiometriei, prezintă suprafață specifică și porozitate mare, de asemenea puritate mare. Cei mai comuni alcoxizi metalici utilizați în aceste sinteze sunt alcoxilanii – tetrametoxisilanul (TMOS) și tetraetoxisilanul (TEOS).

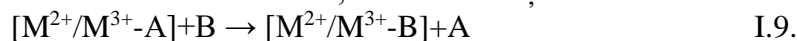
Depunerea electrochimică

În 1994, Kamath și colab. au realizat prima electrodepunere a filmelor LDH: Ni-Al, Ni-Mn, Ni-Cr și Ni-Fe [12] pe electrodul de lucru, într-un montaj convențional cu trei electrozi plasați într-o baie care conținea un amestec de azotați metalici. Aceasta este o tehnică care se realizează într-o etapă, extinsă recent și la alte cupluri de metale [13-16]. Metoda exploatează reducerea indusă electric de către ionii de nitrat pentru a produce ioni de hidroxid pe suprafața electrodului de lucru, cu o creștere consecutivă a valorii pH-ului local care, la rândul său, are ca rezultat precipitarea filmelor de LDH.

Metode indirecte de sinteză

Schimbul anionic

Metoda se bazează pe faptul că structura lamelară a hidroxizilor dubli stratificați este predispusă la procesele de difuzie și de schimb anionic. Aceste proprietăți au fost exploatate în scopul sintezei unor noi LDHs, utilizând reacțiile de schimb anionic de tipul:



Constanta de echilibru a reacției depinde de interacțiunile electrostatice și energia liberă, în sensul că sunt favorizați anionii de intrare cu densitate de sarcină mai mare. Metoda se pretează pentru sinteza compușilor tip hidrotalciți care conțin anioni diferiți de anionul carbonat, având în vedere faptul că în sinteza directă este dificilă evitarea contaminării cu CO₂ din soluția apoasă [5].

Delaminarea

Hidroxizii dubli stratificați pot fi delaminați, adică suferă o separare completă a tuturor straturilor tip brucit, pentru a produce o soluție coloidală foarte stabilă de lamele mono-dispersate. Dacă dispersia coloidală este uscată lent, pot fi recuperate LDH-uri bine structurate, eventual intercalând diferite specii anionice. Delaminarea poate fi efectuată printr-o serie de metode, mai ales dacă se folosesc LDH-uri modificate organic [17,18]. De exemplu, anionii organici intercalați, precum metoxidul, acetatul și lactatul favorizează delaminarea în apă [19]. Alternativ, LDH-uri pe bază de nitrați [20] sau aminoacizi intercalați [21] pot fi delaminate sub formă de amidă. Prin uscare au fost obținuți LDH-uri bine structurate cât și nanocompozite LDH-polimer care pot intercala un anumit număr de compuși organici [19].

Proprietățile hidroxizilor dubli stratificați

Principalele proprietăți ale hidroxizilor dubli stratificați derivă din compoziția chimică și din caracteristicile morfologice și structurale.

Ca o consecință a structurii și morfologiei hidroxizilor dubli stratificați, prin calcinare la anumite valori ale temperaturii se obțin oxizi micști care prezintă stabilitate termică, proprietăți bazice și efect de memorie.

Atât hidroxizii dubli stratificați sintetizați cât mai ales compuși rezultați prin calcinare prezintă proprietăți catalitice și de schimbători anionici (vezi Aplicații ale hidroxizilor dubli stratificați).

Aplicații ale hidroxizilor dubli stratificați

➤ Procese de tratare avansată a apelor reziduale:

- ✓ Adsorbția
- ✓ Schimbul ionic
- ✓ Procese fotocatalitice heterogene

➤ Aplicații catalitice în chimia organică:

a. Procese care utilizează LDHs netratați

- ✓ Procese de oxidare (hidroxilare; oxidare alchil la carbonil, oxidare grupare alcool la carbonil; oxidarea Baeyer-Villiger a cetonelor ciclice la esteri și lactonele corespunzătoare în prezența O₂ molecular; epoxidarea);
- ✓ Reacții catalizate de baze, care utilizează proprietatea acido-bazică a hidroxizilor dubli stratificați (oxidarea izopropanolului; reacții de adiție aldolică etc.)

b. Procese care utilizează LDH stâlpuiți: hidroxizii dubli stratificați care au spațiul interstrat liber, ca rezultat al intercalării unor anioni polivalenți mari, cu caracter acid, pe care îl induc hidroxizilor dubli stratificați. Sunt utilizați în:

- ✓ Reacții catalizate de acizi (esterificarea în cataliză acidă a acidului acetic și n-butanolului; adsorbție de specii bazice de tipul amoniac și piridină);
 - ✓ Procese de oxidare: conversia tiolilor la disulfuri; oxidarea fenolică, reacții de epoxidare;
 - ✓ Reacții de alchilare: ex. alchilarea izobutanului cu butena;
 - ✓ Procese fotocatalitice.
- c. Hidroxizii dubli stratificați – suporturi catalitice*
- ✓ Procese de hidrogenare și hidrodesulfurare;
 - ✓ Polimerizarea etenei;
 - ✓ Fabricarea gazului de sinteză.

Alte domenii de utilizare includ: inhibitori împotriva coroziunii, electrozi, senzori, materiale optice, aplicații clinice.

Studiul bibliografic a vizat de asemenea aplicarea LDHs în procese de tratare avansată a efluenților reziduali.

În acest context, o serie de cercetări au fost orientate spre potențarea și exploatarea proprietăților de schimb anionic ale hidroxizilor dubli stratificați în vederea tratării avansate a efluenților cu conținut de anioni anorganici/poluanți organici cu toxicitate ridicată sau cu impact negativ asupra ecosistemelor acvatice [22,23].

2. Aspecte legate de zincarea termică

Generalități

Zincarea termică este un procedeu descoperit în secolul al XVIII – lea de chimistul francez P.J. Malloin, dar aproape cu un secol mai târziu, în 1937, Sorel a depus primul brevet în Franța sub numele de „galvanizare” pentru procedeu de acoperire realizat prin imersia oțelului sau a fontei în zinc topit [24-26].

Denumirea improprie de „galvanizare la cald” a rămas în tehnologia curentă. Zincarea termică este un proces relativ simplu ce implică curățirea oțelului/fierului și imersarea acestuia într-o baie de zinc topit la o temperatură de aproximativ 450 °C pentru a obține o acoperire cu un strat de zinc.

Când oțelul curățat este imersat în zincul topit se formează prin reacții metalurgice o serie de aliaje zinc-fier, asigurând un strat robust care face parte integrantă din oțel, protejând oțelul de medii dure, indiferent dacă acestea sunt externe sau interne. Întrucât această reacție este un proces de difuzie, acoperirea se formează perpendicular pe toată suprafața creând o grosime uniformă pe toate părțile. Stratul rezultat în urma zincării termice oferă o rezistență remarcabilă la abraziune. În cazul în care există deteriorări sau discontinuități minore în stratul de etanșare a zincului, protecția oțelului este menținută prin acțiunea catodică a stratului de zinc acoperit.

Procesul de zincare termică

Principalele etape pe care un proces de zincare termică le include sunt: pregătirea suprafețelor, galvanizarea propriu zisă, post tratarea (opțional) și controlul tehnic (figura II.1).

Cea mai importantă etapă din procesul de zincare termică este reprezentată de pregătirea suprafețelor. Această etapă are ca scop obținerea unei suprafețe curate prin îndepărtarea tuturor oxizilor, urmelor de vopsele, ruginii și a altor reziduuri contaminante, pentru ca zincul topit să formeze o legătură metalurgică solidă și completă cu articolul ce urmează a fi zincat. Pregătirea temeinică a suprafeței este esențială, deoarece zincul nu va reacționa cu oțelul dacă suprafața nu este curată.

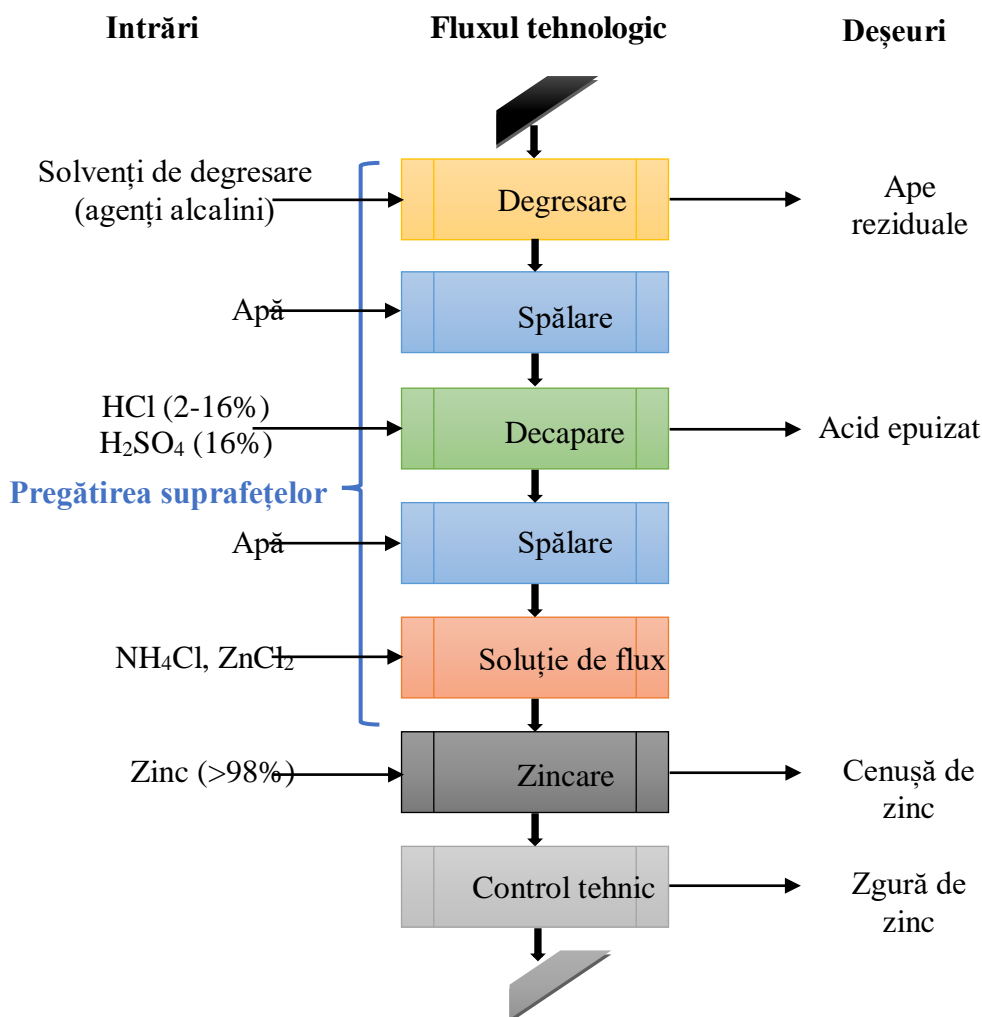


Figura 2. Etapele procesului de zincare termică și punctele de generare a deșeurilor

3. Rezultate experimentale

Obiectivul principal al tezei de doctorat a vizat cercetări avansate pe direcția recuperării ionilor ferici din nămoluri/ape reziduale generate în procesul de zincare termică și a valorificării acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip Mg_xFe-LDH, cu aplicabilitate în procese de adsorbție și fotocataliză heterogenă.

3.1. Extracția ionilor Fe³⁺ din nămolul generat în etapa de neutralizare a apelor reziduale rezultate din procesul de zincare termică

Identificarea condițiilor optime de extracție a ionilor de fier din nămolul rezultat în procesul de zincare termică utilizând ca agenți de extracție acizi anorganici [27]

În procesul de extracție a ionilor ferici din nămolul de la zincare termică au fost utilizați trei acizi anorganici: H₂SO₄, HCl, HNO₃ și a fost studiată influența principalilor parametri de proces (natura și concentrația agentului de extracție, excesul de agent de extracție și durata procesului) asupra gradului de extracție.

Nămolul folosit în procesul de extracție a fost caracterizat din punct de vedere chimic, structural și morfologic. Analiza chimică a pus în evidență un conținut ridicat în ioni Fe³⁺

(34,4%) și, respectiv, în ioni Ca^{2+} (8,95%). Alți ioni metalici identificați în concentrații reduse au fost: Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} și Mn^{2+} .

Analiza prin difracție de raze X a nămolului a pus în evidență doua faze cristaline: oxihidroxidul de fier- $\text{FeO}(\text{OH})$ și carbonatul de calciu - CaCO_3 , cu toate că structura acestuia este preponderent amorfă. Prezența carbonatului de calciu poate fi explicată prin faptul că agentul de neutralizare utilizat pentru tratarea soluțiilor reziduale generate în procesul de zincare a fost laptele de var. Spectrul FTIR a confirmat prezența oxihidroxidului de fier drept componentă majoritară a nămolului.

Rezultatul analizei termice a indicat procese de natură endotermă, însoțite de pierderi de masă ce au corespuns pierderii de umiditate, dehidroxilării oxihidroxidului de fier și respectiv, decarbonării carbonatului de calciu, aspecte care au confirmat de altfel concluziile analizei prin difracție de raze X și a spectroscopiei FTIR.

Cât privește analiza morfologică a nămolului, aceasta a pus în evidență aglomerate de diferite dimensiuni din particule de nămol. Spectrul EDX a confirmat faptul că acesta conține cu preponderență ionii de fier și calciu, valorile obținute fiind foarte apropiate de cele rezultate din analiza chimică.

Studiul cu privire la procesul de extracție a Fe^{3+} a arătat că, independent de natura acidului utilizat, eficiența extracției a crescut cu creșterea concentrației soluției acide de la 10 la 20%. De asemenea, gradul de extracție a crescut cu creșterea timpului de extracție de la 15 la 60 min, după care nu s-au mai înregistrat creșteri semnificative. Cel mai ridicat grad de extracție s-a obținut la folosirea soluției de H_2SO_4 20%, justificând utilizarea acestuia ca agent de extracție în experimentele următoare. Studiul influenței excesului de soluție acidă a indicat că un exces de 20% în raport cu necesarul stoechiometric asigură obținerea unui grad de extracție a ionilor Fe^{3+} de peste 99%. Aceste rezultate au permis identificarea condițiilor optime care asigură atingerea unui grad de extracție maxim: soluție de H_2SO_4 20%, un exces de 20% soluție acidă în raport cu necesarul stoechiometric și o durată a procesului de 60 minute.

Caracterizarea soluției rezultată prin aplicarea condițiilor optime de extracție, în vederea valorificării ulterioare a ionilor de fier

Compoziția soluțiilor rezultate la extracție prezintă importanță deosebită din perspectiva valorificării ulterioare a ionilor Fe^{3+} . În acest context, este de interes ca ionii metalelor grele însoțitoare să se regăsească în concentrații cât mai mici. Analiza chimică a indicat că soluția rezultată în condițiile optime de extracție a avut un conținut de 82 g/L Fe^{3+} , 2,54 g/L Zn^{2+} , restul metalelor grele fiind sub 0,6 g/L. Concentrația ridicată în ioni de Fe^{3+} recomandă utilizarea acestei soluții ca soluție precursoră de ioni de Fe^{3+} în procesul de obținere a hidroxizilor dubli stratificați.

3.2. Sinteza și caracterizarea hidroxizilor dubli stratificați de tip $\text{Mg}_x\text{Fe-LDH}$

Sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $\text{Mg}_x\text{Fe-LDH}$ folosind ca precursor de Fe^{3+} soluția rezultată în procesul de extracție din nămolul de la zincare termică (Mg_xFe_n), respectiv reactivul de puritate analitică $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Mg_xFe_r)

Au fost sintetizați și caracterizați hidroxizii dubli stratificați de tip Mg_xFe , cu rapoarte molare prestabilite $\text{Mg}:\text{Fe}$ de 2; 3 și, respectiv, 4. Sinteza s-a realizat printr-o metodă utilizată pe scară largă, co-precipitarea la suprasaturație joasă. Precursorul de Fe^{3+} a fost reactivul chimic pur $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectiv soluția de extracție din nămolul de la zincare termică, cu concentrația de 82 g/L Fe^{3+} .

Analiza prin difracție de raze X

Spectrele de difracție RX ale celor șase hidroxizi dubli stratificați sintetizați au pus în evidență o fază cristalină unică, ce corespunde piroauritului ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Determinarea prin calcul a parametrilor de rețea a pus în evidență valori foarte apropiate ale compușilor sintetizați numai din reactivi chimici cu valorile obținute pentru compușii în sinteza cărora a fost utilizată soluția de extracție ca precursor de fier. Diferențe mai semnificative au fost observate în ceea ce privește dimensiunea cristalitelor, mai mică în cazul hidroxizilor dubli stratificați de tip Mg_xFe_n , aspect care a fost explicat prin stresul indus în creșterea cristalelor de impurități prezente în soluția de precursor de Fe^{3+} .

Spectrele de difracție de raze X ale compușilor Mg_xFe -LDH calcinați la 450 °C au evidențiat structuri amorfe ale oxizilor micști de Mg și Fe; o ușoară creștere a cristalinității cu creșterea raportului molar Mg:Fe a fost observată pentru compușii care au fost sintetizați numai din reactivi chimici. Structura amorfă a oxizilor micști rezultați poate fi exploatată în aplicarea acestora în procese de adsorbție.

Spectrele de difracție de raze X ale compușilor obținuți prin calcinare la 900 °C a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați au pus în evidență formarea feritelor de magneziu, pentru care au fost calculați, de asemenea, parametrii de rețea și dimensiunea medie a cristalitelor.

Analiza prin spectrometrie FT-IR

Spectrele FT-IR ale tuturor compușilor sintetizați au fost asemănătoare și au pus în evidență benzile de absorbție caracteristice hidroxizilor dubli stratificați. În spectrele FT-IR ale compușilor care au avut ca precursor de fier soluția de extracție a fost observată o bandă de absorbție de intensitate mică la cca. 1100 cm^{-1} , care a fost atribuită vibrațiilor asimetrice ale legăturilor S-O aparținând sulfatului prezent în soluția de extracție.

Spectrele FT-IR ale compușilor calcinați la 450°C au evidențiat o diminuare a intensității benzilor de absorbție datorate prezenței apei și carbonatului. Aceasta a fost explicată prin eliminarea apei de fizisorbție și parțial a grupărilor hidroxil din straturile de tip brucit, respectiv ale anionului carbonat din spațiul interstrat.

Spectrele FT-IR ale compușilor obținuți prin calcinare la 900 °C sunt caracteristice oxizilor micști cristalini, ca atare au prezentat doar benzile de absorbție ale vibrațiilor legăturilor metal-oxigen.

În seria celor trei rapoarte Mg:Fe s-a observat o deplasare a maximelor benzilor de absorbție caracteristice vibrațiilor apei și anionului carbonat spre numere de undă mai mari odată cu creșterea raportului Mg:Fe. Aceasta a fost explicată prin creșterea intensității vibrațiilor legăturilor O-H, respectiv a celor din anionul carbonat, creștere pusă pe seama faptului că în spațiul interstrat există mai multe legături de acest tip, deci mai multe molecule de apă și respectiv anioni carbonat.

Analiza suprafeței specifice BET

Pentru toți compușii sintetizați s-a observat că, odată cu creșterea raportului molar Mg:Fe, are loc creșterea suprafeței specifice. Compușii obținuți prin calcinare la 450°C au o structură amorfă ce justifică valorile practic duble ale suprafeței specifice. De asemenea, compușii sintetizați pe bază de precursor de fier obținut din nămol prezintă o suprafață specifică puțin mai mare decât omologii lor obținuți din reactivi chimici. Aceste rezultate sunt în concordanță și cu datele oferite de analiza de difracție de raze X, indicând încă o dată faptul că prezența impurităților din nămol în structura Mg_xFe_n , chiar în concentrații

foarte mici (nedecelate prin analiza chimică, analiză prin difracție de raze X și EDX) determină o ușoară modificare de structură și o ușoară diminuare a cristalinității.

Analiza morfologică

Imaginile SEM obținute sunt specifice pentru hidroxizii dubli stratificați sintetizați prin metoda co-precipitării la suprasaturație joasă. Deși aparent aceștia se prezintă sub forma unor particule pufoase, totuși structura lamelară poate fi observată.

Imaginile SEM ale compușilor rezultați prin calcinarea la 450 °C a hidroxizilor dubli stratificați prezintă structuri cu caracter amorf mai pronunțat, respectiv particule de forme neregulate de dimensiuni mai mici. Pentru produșii obținuți prin calcinare la 900 °C, imaginile SEM evidențiază prezența unor agregate micrometrice de formă și dimensiune uniforme, specifice unor particule bine cristalizate, asemănătoare cu ale altor ferite sintetizate prin diferite metode și raportate în literatură.

Valorile teoretice ale rapoartelor Mg:Fe au fost comparate cu valorile obținute prin analiza chimică a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați și cu cele rezultate prin spectroscopie EDX, fiind observată o bună concordanță a valorilor.

3.3. Aplicarea hidroxizilor dubli stratificați Mg_xFe în tratarea avansată a efluenților reziduali

Aplicarea Mg_xFe -LDHs și a produșilor calcinați la 450 °C în procese de adsorbție [28]

Capacitatea de adsorbție a hidroxizilor dubli stratificați sintetizați atât din reactivi de puritate analitică (Mg_xFe_r) cât și pentru care precursorul de Fe^{3+} a fost soluția de extracție din nămolul de la zincare termică (Mg_xFe_n) a fost testată în procesul de reținere a anionului molibdat din soluții apoase. În acest proces de adsorbție au fost testați și produșii calcinați la 450 °C.

Influența pH-ului

Studiul influenței pH-ului asupra capacității de adsorbție a anionului molibdat a indicat pentru toți compușii valoarea 6 a pH-ului optim. Acest studiu a pus în evidență și faptul că materialele calcinate au dezvoltat o capacitate de adsorbție mai mare comparativ cu cele sintetizate, particularitate care a derivat din structura amorfă a oxizilor micști rezultată prin calcinare. De asemenea, datorită cristalinității ușor diminuate ce caracterizează hidroxizii dubli stratificați Mg_xFe_n , capacitatea de adsorbție a acestora a fost mai mare comparativ cu a compușilor Mg_xFe_r .

Studii cinetice

Variația în timp a capacității de adsorbție a indicat că pentru toți compușii implicați în proces, timpul optim de atingere a echilibrului a fost 60 min.

Dintre modelele cinetice aplicate în modelarea procesului, s-a demonstrat că procesul de adsorbție a respectat cu acuratețe modelul cinetic de pseudo-ordin doi pentru toți compușii implicați în studiu, obținându-se coeficienți de corelare peste 0,99.

De asemenea, constantele de viteză calculate pentru acest model au avut același ordin de mărime, fără să poată fi observată o variație semnificativă a acestora funcție de raportul Mg:Fe, de natura precursorului de fier cât și de faptul că adsorbția s-a realizat pe compușii rezultați din sinteza sau pe cei calcinați.

Un aspect important care contribuie la validarea modelului cinetic de pseudo-ordin doi este că valorile capacității de adsorbție obținute pe cale experimentală au fost foarte apropiate de valorile obținute din modelare, pentru toate materialele studiate.

Studii la echilibru

Studiul echilibrului procesului de adsorbție a indicat o creștere a capacității de adsorbție dezvoltată de materialele studiate cu creșterea concentrației de echilibru până la atingerea unei valori constante, ce a corespuns saturării suprafeței adsorbantului cu anionii de molibdat.

Dintre modelele de echilibru luate în studiu, modelul Langmuir a descris cel mai bine echilibrul procesului de adsorbție, pe întreg domeniul de concentrații și pentru toate materialele studiate. Materialele calcinate au dezvoltat capacități maxime de adsorbție mai ridicate decât precursorii acestora, în concordanță cu rezultatele obținute din analiza structurală și morfologică a compuşilor.

Cu scopul de a propune un posibil mecanism al procesului de adsorbție, a fost efectuată analiza prin difracție de raze X a materialelor adsorbante înainte și ulterior procesului de reținere a anionului molibdat. Această analiză a pus în evidență faptul că după adsorbție, difractogramele materialelor implicate în proces nu au suferit modificări, toate spectrele de difracție indicând structurile specifice hidroxizilor dubli stratificați de tip piroaurit. Maximele de difracție specifice ale piroauritului au fost prezente, fără a exista dovezi de prezență a anionului de molibdat în spațiul interlamelar. Acest aspect a indicat faptul că anionul molibdat nu a deplasat (înlocuit) anionul carbonat din spațiul interlamelar.

A fost propus un mecanism de reținere a ionilor molibdat din soluții apoase care constă în adsorbția acestuia pe suprafață, prin interacțiuni de natură electrostatică între straturile de tip brucit încărcate pozitiv și molibdat.

Rezultatele obținute coroborate cu datele din literatură au condus la concluzia că valorile capacității maxime de adsorbție atinse de hidroxizii dubli stratificați pornind de la o sursă secundară de Fe^{3+} au fost comparabile sau chiar mai mari decât a altor materiale.

Studii de degradare fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo [27]

Ideea evaluării activității fotocatalitice a hidroxizilor dubli stratificați $\text{Mg}_x\text{Fe-LDH}$ a fost consecința prezenței Fe^{3+} în structura stratului de tip brucit, cation care poate induce activitate fotocatalitică.

În acest sens, în studiile noastre a fost investigată activitatea fotocatalitică a hidroxizilor dubli stratificați $\text{Mg}_3\text{Fe-LDH}$ sintetizați atât din reactivi chimici cât și din sursa secundară de fier în procesul de degradare a colorantului Roșu de Congo din soluții apoase.

Spectrul UV-VIS inițial al colorantului Roșu de Congo a pus în evidență trei maxime de absorbție, atribuite diferitelor legături și grupări prezente în structura colorantului, care absorb radiația în domenii diferite: un maxim în vizibil (498 nm), caracteristic legăturii azo, respectiv grupărilor cromofore și două maxime în UV, la 235 nm și 340 nm. Absorbția în domeniul UV este atribuită nucleelor aromatice (benzen și naftalen).

Analiza spectrului înregistrat după 30 min de adsorbție la întuneric a pus în evidență o scădere constantă a intensității tuturor picurilor caracteristice, urmare a adsorbției moleculelor de colorant pe suprafața particulelor de catalizator.

Analiza spectrelor UV-VIS înregistrate după diferiți timpi de iradiere a indicat o scădere rapidă a intensității maximului de la 498 nm, sugerând că procesul de decolorare a soluției, datorat ruperii legăturii azo, a decurs cu viteză relativ mare; a fost, de asemenea, observată o scădere graduală a absorbției înregistrată la 235 nm și, respectiv, 340 nm, asociată cu deschiderea nucleelor aromatice; în spectrul înregistrat după 180 min de iradiere, toate picurile s-au aplatizat, iar intensitatea absorbției remanente a fost atribuită intermediarilor organici formați în procesul degradării fotocatalitice.

După 180 de minute de iradiere, valorile eficienței de decolorare atinse pentru ambii compuși au fost apropiate, valoare ușor mai mare pentru Mg_3Fe_r (80,2%), comparativ cu valoarea atinsă în prezența Mg_3Fe_n (78,5%). Un argument în sprijinul acestui rezultat

constă tocmai în capacitatea de adsorbție mai mare a compusului Mg_3Fe_n , care a adsorbit o cantitate de colorant mai mare, proces care a împiedicat penetrarea radiației UV la nivelul suprafeței catalizatorului.

Procesul de decolorare și degradare a colorantului Roșu de Congo a fost descris din punct de vedere cinetic de modelul Langmuir-Hinshelwood. Modelul a permis evaluarea constantelor aparente de viteză pentru procesele de decolorare și de deciclizare a nucleelor aromatice (naftalenice și benzenice). Ordinea de variație a constantelor aparente de viteză a fost: $k_{app,498\text{ nm}} > k_{app,340\text{ nm}} > k_{app,235\text{ nm}}$.

Rezultatele obținute au stat la baza propunerii unui mecanism de degradare fotocatalitică a colorantului Roșu de Congo, în care au fost implicați cei doi fotocatalizatori.

De asemenea, a fost propusă o schemă de flux tehnologic pentru recuperarea ionilor de fier din nămolul rezultat la neutralizarea cu var a apelor reziduale evacuate din industria de zincare termică și valorificarea acestora în sinteza hidroxizilor dubli stratificați de tip $Mg_xFe-LDHs$.

Rezultatele obținute în procesul de adsorbție a anionilor molibdat pe formele calcinate la 450 °C a hidroxizilor dubli stratificați Mg_xFe_n ne îndreptătesc să afirmăm că aceștia pot fi aplicați într-un proces de adsorbție a unor anioni metalici, ca treaptă de tratare avansată a unor efluenți reziduali

Pe de altă parte, hidroxizii dubli stratificați Mg_xFe_n rezultați din sinteză au activitate fotocatalitică și pot fi aplicați în procese de degradare fotocatalitică prin iradiere în UV a efluenților cu conținut redus de coloranți.

3.4. Sinteza hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$ cu utilizarea ca precursor de Fe^{3+} a soluției acide rezultată din etapa de decapare a procesului de zincare termică și caracterizarea acestuia

Pentru sinteza hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$ a fost utilizată ca precursor de Fe^{3+} , soluția reziduală cu un conținut ridicat de ioni de fier (65 g/L), generată în etapa de decapare a procesului de zincare termică. Soluția reziduală a conținut și alți ioni metalici, dar într-o concentrație mai mică, ioni care nu au influențat structura compusului sintetizat.

Sinteză hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$ s-a realizat prin metoda co-precipitarii la suprasaturație joasă. [29]

Analiza prin difracție de raze X

Spectrul de difracție de raze X al compusului Mg_4Fe a evidențiat o singură fază cristalină, care a corespuns piroauritului. În difractograma compusului rezultat prin calcinare a fost identificată o fază cu cristalinitate redusă corespunzătoare MgO (periclas), cu cationii Fe^{3+} dispersați probabil în structură. Absența în difractograma compusului calcinat a unor faze cristaline ale Fe^{3+} este consecința raportului mare $Mg:Fe$ (4:1) cât și temperaturii relativ scăzute a activării termice. Este de așteptat ca proba calcinată, care are caracter predominant amorf, să dezvolte capacitate de adsorbție mai mare comparativ cu a hidroxidului dublu stratificat $Mg_4Fe-LDH$.

Analiza morfologică

Imaginile SEM ale celor doi compuși indică o structură aerată a unor particule cu aspect pufos aparținând $Mg_4Fe-LDH$, respectiv structura amorfă a probei calcinate la 450 °C.

Din spectrele EDX se pot observa picurile elementelor Mg și Fe caracteristice materialelor obținute prin sinteză, respectiv calcinare. Nu apar picuri caracteristice celorlalți cationi metalici prezenți în soluția de precursor, ceea ce confirmă faptul că prezența lor nu afectează structura $Mg_4Fe-LDH$ sintetizat.

3.5. Aplicarea hidroxidului dublu stratificat Mg_4Fe -LDH și a compusului calcinat în procesul de adsorbție a anionului molibdat [29]

Studii la echilibru

Izotermele experimentale au arătat că odata cu creșterea concentrației inițiale a soluțiilor de molibdat, gradul de ocupare a centrilor activi disponibili pentru adsorbție crește, și, prin urmare, valorile capacității de adsorbție ale celor doi compuși implicați în proces crește. Mg_4Fe a dezvoltat o capacitate experimentală maximă de adsorbție în procesul de îndepărtare a Mo^{6+} din soluții apoase de 39,9 mg/g. Proba calcinată a prezentat o capacitate maximă de adsorbție experimentală sensibil mai mare ($q_{mexp.}=52,8$ mg/g), ca urmare a manifestării efectului de memorie.

S-a concluzionat că adsorbția anionului molibdat din soluții apoase urmează izoterma Langmuir, adsorbția având loc în strat monomolecular pe suprafețele uniforme energetic ale materialelor Mg_4Fe -LDH și Mg_4Fe -450. Această concluzie derivă din valorile aproape unitare ale coeficienților de corelare obținuți prin aplicarea izotermei Langmuir și din faptul că nu există o diferență semnificativă între capacitatea maximă de adsorbție calculată și cea determinată experimental.

Studiul cinetic

Studiile cinetice, realizate la trei valori ale temperaturii, au urmărit evaluarea timpului optim necesar stabilirii echilibrului dintre ionii Mo^{6+} și adsorbantii studiați. Adsorbția anionului molibdat a avut loc destul de rapid în primele minute de contact între adsorbant și adsorbit, mai ales atunci când în proces a fost utilizată proba calcinată. După 60 de minute de agitare, capacitatea de adsorbție a crescut lent, astfel încât s-a considerat că echilibrul s-a realizat în 60 de minute pentru toate cele 3 temperaturi studiate și pentru ambele materiale adsorbante. Creșterea temperaturii a determinat o ușoară creștere a capacității de adsorbție a Mg_4Fe și Mg_4Fe -450.

Dintre modelele cinetice luate în studiu, s-a concluzionat că adsorbția anionului molibdat pe Mg_4Fe și, respectiv, Mg_4Fe -450, a fost cel mai bine descrisă de modelul cinetic de pseudo-ordin doi. În acest caz, pentru toate cele trei temperaturi studiate, s-au obținut coeficienți de corelare aproape unitari, iar capacitățile de adsorbție calculate au fost similare cu cele determinate experimental.

Procesul de adsorbție a Mo^{6+} pe materialele studiate a fost endoterm, datorită valorilor pozitive obținute pentru ΔH° și spontan deoarece energia liberă Gibbs a prezentat valori negative care au scăzut odată cu creșterea temperaturii.

Manifestarea efectului de memorie

După adsorbția anionului molibdat, cei doi adsorbanți au fost supuși analizei prin difracție de raze X. Materialul sintetizat, Mg_4Fe , nu a suferit nici o schimbare în structura cristalină după adsorbție, parametrii celulei unitare $a = 3,11$ Å și $c = 24,0$ Å fiind practic identici cu cei calculați înainte de adsorbție: $a = 3,11$ Å și $c = 23,9$ Å. Acest lucru a demonstrat ca adsorbția anionului molibdat a fost efectuată pe suprafața LDH și nu prin schimb de anioni, cunoscut fiind faptul că anionul carbonat este cel mai dificil de înlocuit dintre anionii prezenți în straturile interlamelare ale hidroxizilor dubli stratificați.

Pe de altă parte, materialul calcinat, Mg_4Fe -450, și-a recăpătat structura de hidroxid dublu stratificat, toate picurile caracteristice ale piroauritului fiind prezente în difractogramă. Mai mult, valoarea mai mare a parametrului celulei unitare c după adsorbție

($c = 24,7 \text{ \AA}$) față de cel al materialului sintetizat Mg_4Fe ($c = 23,9 \text{ \AA}$) a sugerat faptul că adsorbția anionului molibdat pe materialul calcinat se realizează atât pe suprafața hidroxidului dublu stratificat, cât și în spațiul interlamelar, prin înlocuirea anionului carbonat.

Bibliografie

1. Cavani F., Tifirò F., Vaccari A., Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173-301.
2. Popovici E., Seftel E., Materiale nanostructurate. Prezent și viitor, Vol.III. Materiale nanostructurate special: Argile anionice, Ed. Demiurdg, Iași, 2007.
3. Seftel E.M., Popovici E., Mertens M., Van Tendeloo G., Cool P., Vansant E.F., The influence of the cationic ratio on the incorporation of Ti⁴⁺ in the brucite-like sheets of layered double hydroxides, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 12–17.
4. Yang K., Yan L., Yang Y., Yu S., Shan R., Yu H., Zhu B., Du B., Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms, *Sep. Purif. Techn.*, 124 (2014) 36-42.
5. Richetta M, Medaglia PG, Mattoccia A, Varone A, Pizzoferrato R, Layered Double Hydroxides: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications, *Journal of Material Sciences & Engineering*, 6:4(2017) 1-9.
6. Theiss F.L., Couperthwaite S.J., Ayoko G.A., Frost R.L., A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides, *J. Colloid. Interface Sci.*, 417 (2014) 356-368.
7. <https://en.wikipedia.org/wiki/Brucite>
8. Sotiles A. R., Wypych F., First synthesis of a nanohybrid composed of a layered double hydroxide of Zn₂Al intercalated with SO₄²⁻/Na⁺/Ag⁺ and decorated with Ago nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 288 (2020) 121394.
9. Coheci L., Lupa L., Gheju M., **Golban A.**, Lazau R., Pode R., Zn-Al-CO₃ layered double hydroxides prepared from a waste of hot-dip galvanizing process, *Clean Tehnologies and Environmental Policy*, 20 (2018) 1105-1112.
10. Chubar N., Gilmour R., Gerda V., Mičušík M., Omastova M., Heister K., Man P., Fraissard J., Zaitsev V., Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability, *Advances in Colloid and Interface Science*, 245 (2017) 62–80.
11. Li Y., Wang J., Li Z., Liu Q., Liu J., Liu L., Zhang X., Yu J., Ultrasound assisted synthesis of Ca–Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 218 (2013) 295–302.
12. Vishnuá Kamath P, Electrogeneration of base by cathodic reduction of anions: novel one-step route to unary and layered double hydroxides (LDHs), *Journal of Materials Chemistry*, 4 (1994) 1487-1490.
13. Scavetta E., Ballarin B., Gazzano M., Tonelli D., Electrochemical behaviour of thin films of Co/Al layered double hydroxide prepared by electrodeposition, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1027–1033.
14. Fang J., Li M., Li Q., Zhang W., Shou Q., Liu F., Zhang X., Cheng J., Microwave-assisted synthesis of CoAl-layered double hydroxide/graphene oxide composite and its application in supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 85 (2012) 248– 255.
15. Guangtuan H., Li J., Lifeng S., Xing Y., Jing H., In situ electrochemical synthesis of Zn-Al layered double hydroxides for removal of strontium, *Colloids and Surfaces, A* 597 (2020) 124785.
16. Olya N., Ghasemi E., Ramezanzadeh B., Mahdavian M., Synthesis, characterization and protective functioning of surface decorated Zn-Al layered double hydroxide with SiO₂ nanoparticles, *Surface & Coatings Technology*, 387 (2020) 125512.
17. Bergaya F., Lagaly G., Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, *Developments in Clay Science*, 1 (2006) 1-18.

18. Kovanda F., Jindová E., Lang K., Kubát P., Sedláková Z., Preparation of layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in LDH/poly(butyl methacrylate) nanocomposites, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 260–270.
19. Shamsayei M., Yamini Y., Asiabi H., Layer-by-layer assembly of layered double hydroxide/histidine/ δ -MnO₂ nanosheets: Synthesis, characterization, and applications, *Applied Clay Science*, 188 (2020) 105540.
20. Long J., Yang Z., Huang H., Zeng X., Self-assembly of exfoliated layered double hydroxide and graphene nanosheets for electrochemical energy storage in zinc/nickel secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 359 (2017) 111-118.
21. Pérez-Barrado E., Salagre P., Marsal L.F., Aguiló M., Cesteros Y., Díaz F., Pallarès J., Cucinotta F., Marchese L., Pujol M.C., Ultrasound-assisted reconstruction and delamination studies on CaAl layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 118 (2015) 116–123.
22. Lupa L., **Golban A.**, Cochechi L., Pode R., Congo red removal from water by ZnAl-LDH obtained from zinc ash, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 17 (2017) 209-216.
23. Cochechi L., Lupa L., **Golban A.**, Pode R., Equilibrium of phenol and chromate adsorption on ionic liquid functionalized Zn-Al layered double hydroxide, *Proceedings of the International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged*, 22 (2016) 99-102.
24. Anghel M., *Protecția anticorozivă prin zincare termică*, Editura Tehnică, București (1992).
25. Swiecicki T., *Zincarea oțelului cu zinc topit*, (traducere din limba polonă), Editura Tehnică de Stat, (1952).
26. Smirnov A. V., *Zincarea la cald*, (traducere din limba rusă), Institutul de documentare tehnică, București (1955).
27. **Golban A.**, Cochechi L., Lazau R., Lupa L., Pode R., Iron ions reclaiming from sludge resulted from hot-dip galvanizing process, as Mg₃ Fe-layered double hydroxide used in the degradation process of organic dyes, *Desalination and Water Treatment*, 131 (2018), 317-327.
28. **Golban A.**, Lupa L., Cochechi L., Pode R., Comparative studies regarding molybdate adsorption onto Mg₃Fe-LDH obtained from reagent and waste sludge, *Environmental Engineering and Management Journal*, 19 (2020) 235-245.
29. **Golban A.**, Lupa L., Cochechi L., Pode R., Synthesis of MgFe layered double hydroxide from iron-containing acidic residual solution and its adsorption performance, *Crystals*, 9 (2019) 514-530.