

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE



Ing. CHICINAȘ RALUCA CORINA
(căs. PLEȘA CHICINAȘ)

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător științific:

Prof. Univ. Dr. Ing. Mircea DĂRĂBANȚU, H.D.R.

**CLUJ-NAPOCA
2018**



MINISTERUL
EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII
ȘTIINȚIFICE



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE



Ing. CHICINAȘ RALUCA CORINA
(căs. PLEȘA CHICINAȘ)

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

***ELIMINAREA POLUANȚILOR ORGANICI DIN APE
REZIDUALE PRIN METODE NEDISTRUCTIVE ȘI
DISTRUCTIVE***

Comisia de Doctorat:

Prof. Univ. Habil. Dr. Ing. Anca Daniela SILVESTRU	Președinte
Prof. Univ. Dr. Ing. Mircea DĂRĂBANȚU , H.D.R.	Conducător științific
Prof. Univ. Dr. Mihaela MURESEANU (Universitatea din Craiova)	Referent științific
Prof. Univ. Habil. Dr. Ing. Lelia Maria CIONTEA (Universitatea Tehnică, Cluj-Napoca)	Referent științific
Conf. Univ. Dr. Ing. Ana Alexandra CSAVDARI (Universitatea BABES-BOLYAI, Cluj-Napoca)	Referent științific

Data susținerii: 08 Iunie 2018

**CLUJ-NAPOCA
2018**

Prefață

Prezenta Teză de Doctorat a fost elaborată pe parcursul activității de Cercetare Doctorală desfășurată în cadrul Facultății de Chimie și Inginerie Chimică a Universității Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca în perioada octombrie 2013 - septembrie 2016 sub îndrumarea domnului Prof. Dr. Ing. Mircea DĂRĂBANȚU, H.D.R.. Comisia de Îndrumare a fost formată din Conf. Dr. Cornelia MAJDIK, Conf. Dr. Cerasella-Liliana INDOLEAN și Conf. Dr. Ing. Castelia Eugenia CRISTEA.

În perioada octombrie 2014 – septembrie 2015 Autoarea a beneficiat de o Bursă atribuită prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, cofinanțat prin Fondul Social European, în cadrul proiectului POSDRU/159/1.5/S/132400, cu titlul „Tineri cercetători de succes – dezvoltare profesională în context interdisciplinar și internațional”.

Mulțumiri

Cu ocazia definitivării acestei Lucrări de Cercetare Doctorală, doresc să adresez mulțumiri tuturor celor care m-au îndrumat, încurajat, m-au sprijinit moral și au fost alături de mine.

Îmi exprim cea mai adâncă recunoștință D-nleor (Prof. Univ. Dr. Mihaela MURESEANU, Prof. Univ. Habil. Dr. Ing. Lelia Maria CIONTEA, Conf. Univ. Dr. Ing. Ana Alexandra CSAVDARI) pentru onoarea pe care mi-au făcut-o acceptând, în răgazul de timp pe care și l-au găsit, examinarea, evaluarea și judecarea rezultatelor muncii mele, așa cum m-am străduit să le redau în paginile următoare.

Doresc să-mi exprim recunoștința față de conducătorul meu științific, domnul Prof. Dr. Ing. Mircea DĂRĂBANȚU pentru îndrumarea și sprijinul acordat pe durata pregătirii mele profesionale.

Sunt deosebit de recunoscătoare doamnei Conf. Dr. Ing. Sanda Andrada MĂICĂNEANU pentru că a crezut în mine, pentru răbdarea de care a dat dovadă în formarea mea profesională pe parcursul celor trei ani de pregătire doctorală, pentru modul în care m-a ghidat și susținut în toată această perioadă și pentru tot suportul științific oferit.

De asemenea mulțumesc echipei de îndrumare: doamnei Conf. Dr. Cornelia MAJDIK, doamnei Conf. Dr. Ing. Castelia Eugenia CRISTEA și doamnei Conf. Dr. Cerasella-Liliana INDOLEAN pentru toată îndrumarea și sprijinul acordat.

Aduc mulțumiri domnului Lect. Dr. Horea BEDELEAN din cadrul Departamentului de Geologie, pentru tot ajutorul oferit în procurarea materialelor și caracterizarea acestora, domnului Conf. Dr. Răzvan ȘTEFAN din cadrul Departamentului Preclinic, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară pentru ajutorul oferit și de asemenea doresc să mulțumesc Prof. Dr. Andreas LÜTTGE și întregului său colectiv pentru ospitalitatea și ajutorul acordat pe toată perioada stagiului de cercetare efectuat la Universitatea din Bremen, Germania.

Cadrelor didactice de la Departamentul Inginerie Chimică, în special, Lect. Dr. Ing. Silvia BURCĂ, Asist. Dr. Roxana PAȘCA și Dr. Cosmin COTEȚ, doresc să le mulțumesc pentru suportul și sfaturile pe care mi l-au acordat. De asemenea recunoștința mea se îndreaptă înspre Asist. Dr. Emese GÁL și Conf. Dr. Gabriel KATONA (Departamentul de Chimie și Inginerie Chimică al Liniei Maghiare), cărora le mulțumesc pentru suportul științific și ajutorul acordat pe parcursul acestor ani.

Mulțumesc în mod deosebit doamnei Ing. Adriana MATEIU pentru sfaturi, încurajare și pentru răbdarea cu care m-a ghidat în laborator.

Sincere mulțumiri către toți cei care, de-a lungul acestor trei ani au contribuit câte puțin la realizarea, desfășurarea și finalizarea în bune condiții a acestui demers științific:

- colegelor mele: Cristina MORAR, Carmen MÂNZATU, Emilia GILCĂ
- studenților: Zoltan ZSEBE, Abigel TOLNAI, Adriana TĂNASE.

Nu în ultimul rând, adresez mii de mulțumiri soțului meu și părinților mei care m-au sprijinit necondiționat și au avut încredere în forțele mele și fără de care nu reușeam să devin ceea ce sunt în prezent.

Ing. PLEȘA CHICINAȘ RALUCA CORINA

Cluj-Napoca, 2018

CUPRINS

Listă abrevieri	9
INTRODUCERE	11
CAPITOLUL I. STUDIU BIBLIOGRAFIC	14
Rezumat	14
I.1. METODE DE ÎNDEPĂRTARE A POLUANȚILOR ORGANICI DIN APELE REZIDUALE	15
I.1.1. Surse de proveniență a poluanților organici de tip coloranți organici și fenol	15
I.1.2. Coloranții organici investigați în prezenta Lucrare ca poluanți	15
I.1.3. Fenolul ca poluant	17
I.1.4. Metode nedistructive de depoluare a apelor reziduale	19
I.1.5. Metode distructive de depoluare a apelor reziduale	19
I.2. ADSORBȚIA ȘI SCHIMBUL IONIC CA METODE NEDISTRUCTIVE DE DEPOLUARE A APELOR REZIDUALE	21
I.2.1. Procesul de adsorbție. Adsorbantți	21
I.2.2. Procesul de schimb ionic și schimbătorii de ioni	25
I.2.3. Calculul mărimilor specifice și modelarea (termodinamica și cinetica) proceselor de adsorbție	26
I.2.3.1. <i>Determinarea eficienței procesului de adsorbție</i>	26
I.2.3.2. <i>Modelarea procesului de adsorbție</i>	27
I.3. OXIDAREA CATALITICĂ UMEDĂ CU AER CA METODĂ DISTRUCTIVĂ DE DEPOLUARE A APELOR REZIDUALE	33
I.3.1. Generalități	33
I.3.2. Catalizatori utilizați în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer	33
I.3.2.1. <i>Clasificarea și prepararea catalizatorilor</i>	33
I.3.2.2. <i>Xerogelul de carbon ca și catalizator în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer</i>	34
I.3.2.3. <i>Zeoliții ca și catalizatori în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer</i>	35
I.3.2.4. <i>Diatomita ca și catalizator în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer</i>	36
I.3.3. Metode specifice de analiză a compușilor organici din apele reziduale	36
I.3.4. Scheme cunoscute ale procesului multietapă de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului	39
I.3.5. Cinetica reacției de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului	40
I.4. TEHNICI DE INVESTIGARE ȘI CARACTERIZARE STRUCTURALĂ A ADSORBANȚILOR ȘI CATALIZATORILOR UTILIZAȚI ÎN PROCESELE DE DEPOLUARE A APELOR REZIDUALE	41
I.4.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM: <i>Scanning Electron Microscopy</i>) și microscopia electronică prin transmisie (TEM: <i>Transmission Electron Microscopy</i>)	41
I.4.2. Spectroscopia de raze X (EDX: <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)	41
I.4.3. Suprafața specifică determinată prin metoda Brunauer, Emmett, Teller (S_{BET}) și distribuția porilor	41
I.4.4. Difrakția de raze X (XRD: <i>X-ray Diffraction</i>)	42
I.4.5. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR: <i>Fourier Transform Infrared Spectrometry</i>)	42

CAPITOLUL II. CONTRIBUȚII ORIGINALE. STUDII PRIVIND ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR ORGANICI, DIN SOLUȚIE APOASĂ, PRIN METODE NEDISTRUCTIVE: ADSORBȚIA	43
Rezumat	44
II.1. MATERIALE ȘI METODE	45
II.1.1. Adsorbantți naturali	45
II.1.1.1. <i>Tuful vulcanic zeolitic</i>	45
II.1.1.2. <i>Diatomita</i>	45
II.1.1.3. <i>Bentonita</i>	46
II.1.2. Reactivi și aparatura	47
II.2. UTILIZAREA TUFULUI VULCANIC ZEOLITIC LA ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR ORGANICI DIN SOLUȚIE APOASĂ	48
II.2.1. Prepararea prin prelucrare preliminară a Tufului Vulcanic Zeolitic	48
II.2.2. Caracterizarea structurală a Tufului Vulcanic Zeolitic	49
II.2.3. Rezultatele obținute la îndepărtarea coloranților organici Albastru de Toluidin și Verde Malachit din soluții apoase utilizând Tuf Vulcanic Zeolitic	51
II.2.3.1. <i>Albastrul de Toluidin</i>	51
II.2.3.2. <i>Verdele Malachit</i>	54
II.2.4. Modelarea la echilibru termodinamic a adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin și Verde Malachit pe Tuf Vulcanic Zeolitic	58
II.2.5. Determinarea parametrilor termodinamici ai adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin și Verde Malachit pe Tuf Vulcanic Zeolitic	61
II.2.6. Modelarea cinetică a adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin și Verde Malachit pe Tuf Vulcanic Zeolitic	62
II.2.7. Concluzii	66
II.3. UTILIZAREA DIATOMITEI LA ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR ORGANICI DIN SOLUȚIE APOASĂ	67
II.3.1. Obținerea Diatomitei tratate	67
II.3.2. Caracterizarea structurală a Diatomitei	71
II.3.3. Rezultatele obținute la îndepărtarea coloranților organici Albastru de Toluidin, Verde Malachit și Roșu de Congo din soluție apoasă utilizând Diatomita	74
II.3.3.1. <i>Albastrul de Toluidin</i>	74
II.3.3.2. <i>Verdele Malachit</i>	81
II.3.3.3. <i>Roșul de Congo</i>	84
II.3.4. Modelarea la echilibru termodinamic a adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin, Verde Malachit și Roșu de Congo pe Diatomită prelucrată	87
II.3.5. Determinarea parametrilor termodinamici ai adsorbției coloranților organici Verde Malachit și Roșu de Congo pe Diatomită prelucrată	89
II.3.6. Modelarea cinetică a adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin, Verde Malachit și Roșu de Congo pe Diatomită prelucrată	90
II.3.7. Concluzii	93
II.4. UTILIZAREA BENTONITEI LA ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR ORGANICI DIN SOLUȚIE APOASĂ	94
II.4.1. Obținerea Bentonitei modificate	94
II.4.2. Caracterizarea sortimentelor de Bentonită	98
II.4.3. Rezultatele obținute la îndepărtarea coloranților organici Albastru de Toluidin, Verde Malachit și Roșu de Congo din soluție apoasă utilizând Bentonita	108
II.4.4. Modelarea la echilibru termodinamic a adsorbției colorantului organic Roșu de Congo pe Bentonita brută	115
II.4.5. Determinarea parametrilor termodinamici ai adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Bentonită brută	115

II.4.6. Modelarea cinetică a adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Bentonită brută	116
II.4.7. Concluzii	117
II.5. UTILIZAREA XEROGELULUI DE CARBON LA ÎNDEPĂRTAREA COLORANTULUI ALBASTRU DE TOLUIDIN DIN SOLUȚIE APOASĂ	118
II.5.1. Prepararea Xerogelului de Carbon dopat cu cationi K ⁺	118
II.5.2. Caracterizarea Xerogelului de Carbon dopat cu cationi K ⁺	120
II.5.3. Rezultatele obținute la îndepărtarea colorantului Albastru de Toluidin din soluție apoasă utilizând ca și adsorbant Xerogelul de Carbon dopat cu cationi K ⁺	121
II.5.4. Modelarea la echilibru termodinamic a adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Xerogel de Carbon dopat cu cationi K ⁺	124
II.5.5. Determinarea parametrilor termodinamici ai adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Xerogel de Carbon dopat cu cationi K ⁺	125
II.5.6. Modelarea cinetică a adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Xerogel de Carbon dopat cu cationi K ⁺	125
II.5.7. Concluzii	127
CAPITOLUL III. CONTRIBUȚII ORIGINALE. STUDII PRIVIND ÎNDEPĂRTAREA FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ PRIN METODE DISTRUCTIVE: OXIDAREA CATALITICĂ UMEDĂ CU AER (CWAO – Catalytic Wet Air Oxidation)	128
Rezumat	129
III.1. INTRODUCERE	130
III.2. MATERIALE ȘI METODE	131
III.2.1. Materiale	131
III.2.2. Metode analitice	131
III.2.3. Reactivi și aparatură	132
III.3. UTILIZAREA TUFULUI VULCANIC ZEOLITIC MODIFICAT CU METALE TRANZIȚIONALE CA ȘI CATALIZATOR PENTRU ÎNDEPĂRTAREA FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ PRIN PROCEDURELE CWAO	132
III.3.1. Prepararea Tufului Vulcanic Zeolitic modificat cu metale tranziționale	132
III.3.2. Caracterizarea structurală a Tufului Vulcanic Zeolitic modificat cu metale tranziționale	135
III.3.3. Rezultatele obținute în urma procesului de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului din soluție apoasă în prezența Tufului Vulcanic Zeolitic modificat cu metale tranziționale ca și catalizator	141
III.3.3.1. Condiții generale	141
III.3.3.2. Rezultatele CWAO asupra fenolului în cazul utilizării reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare	142
III.3.3.3. Rezultatele CWAO asupra fenolului în cazul utilizării reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix	145
III.3.4. Concluzii	148
III.4. UTILIZAREA DIATOMITEI MODIFICATĂ CU METALE TRANZIȚIONALE CA ȘI CATALIZATOR PENTRU ÎNDEPĂRTAREA FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ PRIN PROCEDURELE CWAO	149
III.4.1. Prepararea Diatomitei modificată cu metale tranziționale	149
III.4.2. Caracterizarea structurală a Diatomitei modificată cu metale tranziționale	151
III.4.3. Rezultatele obținute în urma procesului de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului din soluție apoasă în prezența Diatomitei modificate cu metale tranziționale ca și catalizator	155
III.4.3.1. Condiții generale	155
III.4.3.2. Rezultatele CWAO asupra fenolului în cazul utilizării reactorului	156

<i>termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare</i>	
III.4.3.3. <i>Rezultatele CWAO asupra fenolului în cazul utilizării reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix</i>	160
III.4.4. <i>Concluzii</i>	161
III.5. UTILIZAREA XEROGELULUI DE CARBON DOPAT CU METALE TRANZIȚIONALE CA ȘI CATALIZATOR PENTRU ÎNDEPĂRTAREA FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ PRIN PROCEDEUL CWAO	162
III.5.1. <i>Prepararea Xerogelului de Carbon dopat cu metale tranziționale</i>	162
III.5.2. <i>Caracterizarea Xerogelului de Carbon dopat cu metale tranziționale</i>	163
III.5.3. <i>Rezultatele obținute în urma procesului de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului din soluție apoasă în prezența Xerogelului de Carbon dopat cu metale tranziționale ca și catalizator</i>	171
III.5.3.1. <i>Studiul influenței parametrilor de reacție ai CWAO a fenolului</i>	171
III.5.3.2. <i>Studiul comparativ al eficienței catalitice a probelor de Xerogel de Carbon dopat cu metale tranziționale în procesul CWAO al fenolului în funcție de condițiile de preparare a acestora</i>	174
III.5.4. <i>Concluzii</i>	177
III.6. STUDIUL CINETIC COMPARATIV AL PROCESULUI DE OXIDARE CATALITICĂ UMEDĂ CU AER (CWAO) A FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ ÎN PREZENȚA UNOR CATALIZATORI PE BAZĂ DE TUF VULCANIC ZEOLITIC ȘI DIATOMITA MODIFICATE CU METALE TRANZIȚIONALE PRECUM ȘI A XEROGELULUI DE CARBON DOPAT CU METALE TRANZIȚIONALE	178
III.6.1. <i>Monitorizarea prin HPLC</i>	178
III.6.2. <i>Rezultate comparative</i>	179
III.6.3. <i>Reacția CWAO a fenolului: analiza cinetică</i>	181
BIBLIOGRAFIE	184
ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ	203
Articole publicate în reviste cotate ISI	203
Comunicări prezentate la conferințe internaționale și naționale	204
Alte activități relevante programului de cercetare științifică	205

La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele utilizate în cadrul Tezei de Doctorat.

INTRODUCERE

Apa este un element esențial pentru susținerea vieții pe Pământ și calitatea acesteia este crucială pentru viitorul omenirii. Modificările rezultate în urma activității umane asupra circuitului apei în natură precum și poluarea (in)directă a acesteia, au un efect profund asupra disponibilității și calității apei.

Apele reziduale sunt contaminate cu o varietate de germeni patogeni, poluanți organici și anorganici. Dacă nu sunt îndepărtați corespunzător înainte de deversarea în mediul înconjurător, acești poluanți contribuie la apariția problemelor legate de sănătatea publică și de poluarea mediului înconjurător.

Scopul principal al prezentei Lucrări de Cercetare Doctorală a Subsemnatei *ELIMINAREA POLUANȚILOR ORGANICI DIN APE REZIDUALE PRIN METODE NEDISTRUCTIVE ȘI DISTRUCTIVE* a fost acela de a studia posibilitatea utilizării unor materiale naturale (tuful vulcanic zeolitic, diatomita și bentonita) și a xerogelului de carbon în procesele de reținere și oxidare catalitică umedă cu aer a compușilor organici din apele reziduale.

Relevanța temei de cercetare este susținută de constatarea faptului că, actual, se generează volume din ce în ce mai mari de ape reziduale ce trebuie prelucrate ceea ce impune găsirea unor metode ieftine și eficiente de epurare. Astfel, s-au propus două direcții de cercetare (i) eliminarea coloranților organici din apele reziduale prin adsorbție și (ii) eliminarea fenolului din apele reziduale prin oxidare catalitică umedă cu aer.

Drept care Lucrarea Subsemnatei este structurată astfel:

- **Studiu bibliografic** - cuprinde Capitolul I în care este realizată inventarierea datelor de literatură aferente temei de Cercetare Doctorală.
- **Contribuții originale** - cuprinde Capitolele II și III în care sunt prezentate, în detaliu, rezultatele cercetărilor experimentale proprii.

Astfel, **Capitolul I** tratează aspecte generale referitoare la poluanții organici existenți în mediu, metodele nedistructive (adsorbția și schimbul ionic) și distructive (oxidarea catalitică umedă cu aer) de eliminare a lor prin tratarea apelor reziduale. Sunt descrise aspectele teoretice ale tehnicilor de caracterizare structurală a materialelor folosite în studiul care face obiectul acestei Lucrări.

În **Capitolul II** sunt prezentate, în detaliu, metodele de investigare și rezultatele obținute în cazul adsorbției coloranților organici din ape reziduale, folosind ca adsorbanți tuful vulcanic zeolitic, diatomita, bentonita și xerogelul de carbon.

Capitolul III descrie rezultatele obținute la tratarea apelor reziduale cu conținut de fenol, utilizând ca metodă oxidarea catalitică umedă cu aer și catalizatori pe bază de tuf vulcanic zeolitic, diatomită modificată cu metale tranziționale și xerogel de carbon dopat cu metale tranziționale.

Finalul Lucrării cuprinde activitatea științifică și Bibliografia.

Cele arătate mai sus au fost posibile în condițiile stabilirii strategiei Cercetării Doctorale, aceasta constând din atingerea următoarelor *obiective*:

- *Prepararea unor adsorbanți pe bază de:*
 - tuf vulcanic zeolitic
 - diatomită
 - bentonită
 - xerogel de carbon
- *Prepararea unor catalizatori metalici pe suport de:*
 - tuf vulcanic zeolitic
 - diatomită
 - xerogel de carbon
- *Caracterizarea structurală a adsorbanților și catalizatorilor prin: determinarea izotermei de adsorbție-desorbție a N₂ (S_{BET} – suprafața specifică, metoda Brunauer, Emmett, Teller), SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), XRD (X-ray diffraction) și FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometry).*
- *Stabilirea performanțelor adsorbanților în procesul de reținere a coloranților organici din soluție apoasă prin investigarea condițiilor optime de temperatură, concentrației poluantului, dimensiunii particulelor adsorbantului și cantității acestuia.*
- *Stabilirea performanțelor catalizatorilor în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului din soluție apoasă prin investigarea condițiilor optime de temperatură, debitului de aer, concentrației poluantului și cantității de catalizator.*
- *Modelarea cinetică și la echilibru termodinamic a procesului de reținere prin adsorbție a coloranților organici.*
- *Modelarea cinetică și raționalizarea fenomenelor observate în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului, prin propunerea unui mecanism de reacție.*

Rezultatele obținute au fost valorificate prin publicarea a 6 articole în reviste cotate ISI (*Separation and Purification Technology, Journal of Molecular Structure, Environmental Science and Pollution Research, Analytical Letters* și *Studia UBB Chemia*) și participarea la 7 manifestări științifice internaționale.

Cuvinte cheie: diatomită, bentonită, tuf vulcanic zeolitic, xerogel de carbon, adsorbant, catalizator, adsorbție, oxidare catalitică umedă cu aer, fenol, coloranți, modele cinetice, izoterme de adsorbție, modele termodinamice, mecanism de reacție.

CAPITOLUL II. CONTRIBUȚII ORIGINALE. STUDII PRIVIND ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR ORGANICI, DIN SOLUȚIE APOASĂ, PRIN METODE NEDISTRUCTIVE: ADSORBȚIA

1. “Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions”

Raluca Pleșa Chicinaș, Horea Bedelean, Răzvan Ștefan, Andrada Măicăneanu
Journal of Molecular Structure, **2018**; 1154: 187–195.

2. “Romanian (Măcicaș) zeolitic volcanic tuff for malachite green removal”

Raluca Pleșa Chicinaș, Horea Bedelean, Andrada Măicăneanu
Studia UBB Chemia, LXI, **2016**; 4: 243-254.

3. “Characterization of Romanian bentonitic clays for the removal of dyes from wastewater”

Raluca Pleșa Chicinaș, Adriana Tănase, Horea Bedelean, Andrada Măicăneanu
Analytical Letters, **2016**; 49: 2686-2701.

REZUMAT

În acest Capitol sunt prezentate rezultatele originale obținute în urma studiului procesului de reținere al coloranților organici Albastru de Toluidin, Verde Malachit și Roșu de Congo din soluție apoasă, utilizând ca adsorbanti Tuful Vulcanic Zeolitic, Diatomita, Bentonita și Xerogelul de Carbon. Caracterizarea structurală a acestora din urmă s-a realizat prin tehnicile SEM-EDX, TEM, XRD și FTIR. Suprafața specifică, S_{BET} , a fost determinată prin metoda BET. Experimentele de adsorbție s-au efectuat în regim discontinuu luând în considerare parametri specifici fenomenului. Modelarea la echilibru termodinamic a proceselor s-a realizat aplicând izotermele de adsorbție *Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin* și *Dubin-Radushkevich*. S-au calculat, de asemenea, și energiile libere Gibbs ale proceselor cu ajutorul entalpiilor și entropiilor aferente. Pentru determinarea, în fiecare caz, a etapelor determinante de viteză s-au aplicat modelele cinetice de ordin *pseudo-I*, ordin *pseudo-II*, difuzia internă și difuzia externă.

Cuvinte cheie: adsorbție, coloranți organici, izoterme de adsorbție, modelare termodinamică și cinetică

II.1. MATERIALE ȘI METODE

II.1.1. Adsorbantii naturali

II.1.1.1. Tuful vulcanic zeolitic

Tuful Vulcanic Zeolitic autohton (**TVZ**) folosit în prezenta cercetare pentru îndepărtarea, din soluție apoasă, a coloranților *cationici* Albastru de Toluidin și Verde Malachit precum și a unuia *anionic*, Roșu de Congo a fost colectat din depozitul Măciș (județul Cluj).

II.1.1.2. Diatomita (D)

În cadrul cercetării de față, Diatomita folosită în scopul îndepărtării coloranților din soluție apoasă menționați mai sus, a fost autohtonă, i.e., colectată din depozitul de la Minișul de Sus (județul Arad). Depozitele diatomitice de la Minișul de Sus sunt cele mai importante din România.

II.1.1.3. Bentonita (B)

În cadrul cercetării de față, Bentonita din argilele bentonitice a fost autohtonă, colectată din patru depozite Orașul Nou (jud. Satu Mare), Petrești (jud. Cluj), Valea Chioarului (jud. Maramureș) și Gurasada (jud. Hunedoara).

II.2. UTILIZAREA TUFULUI VULCANIC ZEOLITIC LA ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR ORGANICI DIN SOLUȚIE APOASĂ

II.2.1. Prepararea prin prelucrare preliminară a Tufului Vulcanic Zeolitic

În vederea utilizării sale ca adsorbant, Tuful Vulcanic Zeolitic (**TVZ**) brut a fost supus unui proces de măcinare și apoi de separare granulometrică pentru a obține fracțiile cu granulațiile $d_{TVZ} = 0.20-0.40, 0.40-0.60, 0.60-1.00, 1.00-1.25$ și $1.25-1.60$ mm. Fracțiile **TVZ** au fost în continuare spălate de câteva ori cu apă distilată pentru îndepărtarea particulelor fine, uscate la 105 °C timp de 24 h și apoi testate în procesul de reținere a coloranților Albastru de Toluidin (**TB**) și Verde Malachit (**MG**) din soluție apoasă.

II.2.3. Rezultatele obținute la îndepărtarea coloranților organici Albastru de Toluidin și Verde Malachit din soluții apoase utilizând Tuf Vulcanic Zeolitic

II.2.3.1. Albastrul de Toluidin

Studiul nostru asupra reținerii de către Tuful Vulcanic Zeolitic (**TVZ**) a colorantului **TB** din soluție apoasă a constat din investigarea influenței următorilor factori:

a) Concentrația inițială a TB

Echilibrul termodinamic adsorbție \rightleftharpoons desorbție a fost atins după cca. 360 min în toate cele trei cazuri. Creșterea concentrației inițiale a colorantului a fost paralelă cu creșterea capacității de adsorbție a **TVZ**, fapt care demonstrează o capacitate mare de reținere a acestuia chiar și la concentrații ridicate. Randamentul maxim de îndepărtare a **TB** a fost de 81% obținut în cazul unei

concentrații inițiale a soluției de 50 mg/L.

b) Cantitatea de adsorbant TVZ

Rezultate au arătat că randamentul maxim de îndepărtare a **TB** (70%) a fost obținut în cazul raportului solid:lichid de 0.50 g : 10 mL.

c) Granulația adsorbantului TVZ

Creșterea dimensiunii granulelor **TVZ** a fost însoțită de o creștere ușoară a capacității de adsorbție; astfel, valorile maxime ale q_e și η au fost de 0.90 mg/g și respectiv 75%, obținute pentru granule având d_{rvz} cuprins în intervalul 1.25-1.60 mm.

d) Influența temperaturii pe parcursul procesului

Creșterea temperaturii a dus la mărirea cantității de colorant reținută, și, implicit, a capacității de adsorbție a **TVZ**, procesul fiind, așadar, unul endoterm. Randamentul maxim de îndepărtare al **TB** a fost de 52%, la o temperatură de 55 °C.

II.2.3.2. Verdele Malachit (MG)

Studiul nostru asupra reținerii de către Tuful Vulcanic Zeolitic (**TVZ**) a colorantului **MG** din soluție apoasă a constatat din investigarea influenței următorilor factori:

a) Concentrația inițială a MG

Evoluția în timp a concentrației soluției apoase de **MG** în prezența **TVZ**, a fost studiată pentru o valoare inițială, C_0 , de 120 mg/L. Echilibrul termodinamic adsorbție \rightleftharpoons desorbție a fost atins după cca. 360 min. Creșterea concentrației inițiale a colorantului a evidențiat creșterea capacității de adsorbție a **TVZ**, fapt care ne-a demonstrat o capacitate mare de reținere chiar și la concentrații ridicate.

b) Cantitatea de adsorbant TVZ

Așa cum era de așteptat, creșterea cantității de adsorbant **TVZ** a dus la scăderea valorii capacității sale de adsorbție datorită faptului că, pentru aceeași concentrație inițială, a fost disponibilă o cantitate mai mare de adsorbant, implicit și o suprafață mai mare de contact. Valoarea maximă a randamentului de îndepărtare a **MG** a fost una excelentă, 97%, la un raport solid:lichid de 1.00 g **TVZ** : 10 mL sol. aq. **MG**.

c) Granulația adsorbantului TVZ

Influența granulației **TVZ**, (d_{rvz}), asupra capacității sale de adsorbție a **MG** a fost studiată pentru domeniile de valori ale lui d_{rvz} 0.20-0.40 mm \rightarrow 1.25-1.60 mm. Capacitățile de adsorbție (q_e) astfel obținute s-au încadrat într-un interval restrâns, 1.148-1.157 mg/g, cu o ușoară creștere în cazul granulelor de dimensiune mai mare. Dependența $q_e = f(d_{rvz})$, observată ca fiind aproape nesemnificativă, ar putea fi corelată cu limitări ale difuziei interne datorate, cel mai probabil, *star shape*-ului angular al moleculei de **MG** (și nu liniar, ca în cazul **TB**), adsorbția având loc în

principal pe suprafața exterioară a particulei de **TVZ**. Valorile randamentului au păstrat aceeași tendință, ca și în cazul capacității de adsorbție, și anume o valoare maximă de cca. 98% pentru granulația (d_{TVZ}) a **TVZ** din intervalul 1.25-1.60 mm.

d) Influența temperaturii pe parcursul procesului

Rezultatele obținute au indicat faptul că pentru același timp de contact (cca. 360 min), a avut loc creșterea graduală a cantității de **MG** reținută, cu o viteză mai mare la temperaturile de 35 °C, 45 °C și 55 °C, în primele 100 min și apoi mai lent, până la atingerea echilibrului termodinamic. Acesta s-a stabilit după cca. 300 min. ($\rightarrow 25-35$ °C) și 120 min. ($\rightarrow 45-55$ °C). Randamentul de îndepărtare a **MG** a crescut odată cu creșterea temperaturii, de la 72% ($\rightarrow 25$ °C) la 93% ($\rightarrow 55$ °C).

II.2.4. Modelarea la echilibru termodinamic a adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin și Verde Malachit pe Tuf Vulcanic Zeolitic

Modelarea la echilibru termodinamic a procesului din titlu a exploatat datele experimentale colectate pentru diferite concentrații inițiale ale colorantului (10-250 mg/L), la o temperatură de 25 °C și o durată de 420 min.

În cazul colorantului **TB**, valoarea R^2 cea mai mare, 0.9757, s-a obținut în cazul aplicării modelului *Langmuir*, acesta descriind cel mai bine procesul studiat și sugerând, totodată, acoperirea monostrat cu **TB** a suprafeței exterioare a granulelor de **TVZ**. Menționăm în acest loc rezultate similare raportate anterior în literatură în cazul reținerii colorantului Albastru Toluidin O pe zeolit de tip clionoptilolit de origine din Turcia (Alpat *et al.*, 2008).

În cazul colorantului **MG**, valorile coeficientului de determinare (R^2), obținute pentru toate cele patru modele investigate au fost mai mari de 0.9. Cu toate acestea, modelul *Temkin* a fost adoptat ca descriind cel mai bine procesul de reținere ($R^2 = 0.9864$) în comparație cu modelele *Langmuir* (0.9421), *Freundlich* (0.9275) și *Dubinini-Radushkevich* (0.9490). Rezultatul nostru ne-a sugerat scăderea liniară a căldurii de adsorbție a moleculelor de **MG** din strat, odată cu acoperirea acestuia, fiind astfel în acord cu studii anterioare ale unor sisteme similare (zeolit-colorant organic) care au demonstrat valabilitatea modelului *Temkin* în procesele de reținere a altor coloranți organici, i.e., Metil Orange și Metil Violet (Chen *et al.*, 2010).

II.2.5. Determinarea parametrilor termodinamici ai adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin și Verde Malachit pe Tuf Vulcanic Zeolitic

Așa după cum s-a arătat în Secțiunile anterioare (II.2.3.1 și II.2.3.2), procesul din titlu a fost studiat în intervalul de temperaturi 298-328 K. S-au putut determina astfel energia liberă Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) și entropia (ΔS).

Endotermicitățile ($\Delta H > 0$) aferente adsorbției, au fost, totuși diferite iar valorile lor, mai mici decât +84 kJ/mol (Errais *et al.*, 2011; Alver și Metin, 2012), au relevat natura fizică a procesului de adsorbție, în acord și cu valabilitatea ipotetică a modelului izotermei de adsorbție a lui Freundlich. Endotermicitatea adsorbției mai ridicată în cazul **MG** față de **TB** s-ar putea explica, din nou, prin *star shape*-ul angular al moleculei de **MG**, influență structurală deja observată (Secțiunea II.2.3) prin dependența neglijabilă a capacității de adsorbție a **TVZ** vizavi de granulația acestuia, $q_e = f(d_{TVZ})$.

Valorile pozitive, dar scăzute, ale ΔS (favorizare entropică) au indicat un grad mai ridicat de dezordine al localizării speciilor cationic-organice la interfața solid-lichid în timpul procesului de reținere, din nou mai mare în cazul **MG** (Han *et al.*, 2009). În condițiile valorilor pozitive ale ΔH și ΔS și de aproape trei ori mai mari pentru **MG** față de **TB**, dependența $\Delta G = f(T)$ a indicat influența favorabilă a creșterii temperaturii (valori tot mai negative), mai ales în cazul **MG**, și cu influență majoră în cazul **TB**.

II.2.6. Modelarea cinetică a adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin și Verde Malachit pe Tuf Vulcanic Zeolitic

Constantele de viteză și mecanismul de reținere a **TB** și **MG** au fost evaluate prin folosirea modelelor cinetice ordin *pseudo-I*, ordin *pseudo-II*, difuzia *internă* și difuzia *externă*.

În cazul ambelor modele cinetice, valorile calculate q_e (calc.) au prezentat diferențe considerabile în raport cu cele experimentale, q_e (exp.). Pe de altă parte, valorile ordonatei la origine în cazul modelelor de difuzie, atât *internă* cât și *externă*, au fost foarte apropiate de 0 (Caliskan *et al.*, 2011), sugerând faptul că difuzia este cea care poate deveni etapă determinantă de viteză pe parcursul procesului de adsorbție. Cu toate acestea, concluzia înspre care ne-am îndreptat a fost aceea că, având în vedere și dimensiunea mare a moleculei coloranților, difuzia *internă* ar fi putut să fie etapa determinantă de viteză în procesul de adsorbție. Cele de mai sus au fost valabile mai ales în cazul unor concentrații inițiale de colorant mai mari de 25 mg/L pentru **TB** și mai mari de 50 mg/L pentru **MG**.

II.2.7. Concluzii

Tuful vulcanic zeolitic colectat din depozitul Măcișaș (jud. Cluj) a fost studiat ca adsorbant în procesul de reținere a coloranților **TB** și **MG** din soluție apoasă. Studiul influenței diferiților parametri ai procesului de reținere (concentrația inițială a colorantului, raportul solid:lichid, granulația adsorbantului și temperatura) a condus la stabilirea, în fiecare caz, a următoarelor condiții optime de desfășurare a procesului:

- **TB**: $T = 55$ °C; $C_0 = 50$ mg/L; 0.50 g **TVZ** : 10 mL sol. aq. **TB**; $d_{TVZ} = 1.25-1.60$ mm.

- **MG**: $T = 55$ °C; $C_0 = 250$ mg/L; 1.00 g **TVZ** : 10 mL sol. aq. **MG**; $d_{TVZ} = 1.25-1.60$ mm.

În aceste condiții, randamentele maxime de îndepărtare au fost 80% (**TB**) și 99% (**MG**).

Modelarea la echilibru termodinamic a proceselor de reținere a relevat valabilitatea izotermei *Langmuir* în cazul **TB** și a celei *Temkin* în cazul **MG**. Studiul termodinamic a indicat procesele de reținere a ambilor coloranți ca fiind de natură fizică, endoterme și spontane în sensul adsorbției. Modelarea cinetică a indicat, în mod plauzibil, difuzia *internă* ca etapă determinantă de viteză pentru ambii coloranți.

II.3. UTILIZAREA DIATOMITEI LA ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR ORGANICI DIN SOLUȚIE APOASĂ

II.3.1. Obținerea Diatomitei tratate

În vederea atingerii scopului din titlu, Diatomita *brută* a fost, mai întâi, *prelucrată* iar apoi supusă unuia dintre următoarele tratamente: *termic* (T), *chimic* (C), *termo-chimic* (TC) sau prin *ultrasonare* (U), în vederea identificării aceleia care să aibă ca efect îmbunătățirea proprietăților adsorbante. Menționăm în acest loc faptul ca, în studiul nostru, Diatomita s-a utilizat atât sub forma *prelucrată* (pentru reținerea coloranților **TB**, **MG** și **CR**) cât și sub forma *tratată*, pentru reținerea **TB**.

Astfel, Diatomita *brută*, a fost supusă unui proces de *prelucrare* constând din măcinare și separare granulometrică pentru a obține fracțiile cu granulațiile $d_D = 0.20-0.40, 0.40-0.60, 0.60-1.00, 1.00-1.25$ și $1.25-1.60$ mm. Fracțiile separate au fost spălate de câteva ori cu apă distilată pentru îndepărtarea particulelor fine și apoi uscate la 105 °C timp de 24 h. Diatomita astfel rezultată a fost denumită, în continuare „Diatomită *prelucrată*”.

II.3.3. Rezultatele obținute la îndepărtarea coloranților organici Albastru de Toluidin, Verde Malachit și Roșu de Congo din soluție apoasă utilizând Diatomita

II.3.3.1. Albastrul de Toluidin

Studiul nostru a constatat din investigarea influenței următorilor factori:

a) Concentrația inițială a **TB**

Influența concentrației inițiale (C_0) a soluției apoase de **TB** asupra capacității de adsorbție a **D**, s-a investigat pentru valori cuprinse în intervalul $C_0 = 10-70$ mg/L. A fost astfel observată creșterea capacității de adsorbție, q_e , a **D** odată cu creșterea concentrației inițiale C_0 a **TB**. Capacității maxime de adsorbție a **D**, 1.38 mg/g, i-a corespuns un randament de îndepărtare a **TB** de 99% la o concentrație inițială maximă a acestuia, 70 mg/L. Datele de mai sus ne-au sugerat posibilitatea folosirii cu succes a Diatomitei *prelucrate* (așadar *netratate*) și în cazul unor concentrații ridicate de colorant în apa uzată.

b) Cantitatea de adsorbant **D**

Creșterea cantității de **D** a arătat o scădere a capacității de adsorbție datorită faptului că, pentru aceeași concentrație inițială, C_0 , a fost disponibilă o cantitate crescândă de adsorbant, așadar și o suprafață mai mare de contact solid-lichid. Randamentul maxim de îndepărtare a fost de 99%, în cazul folosirii a 5 g adsorbant.

c) Granulația adsorbantului D

Studiul influenței diferitelor granulații (d_D) ale adsorbantului diatomitic *prelucrat* (**D**) (Schema 2) a indicat că procesul de reținere a atins un randament maxim, 99%, pentru o granulație $d_D = 0.60-1.00$ mm.

II.3.3.2. Verdele Malachit

Studiul nostru a constatat din investigarea influenței următorilor factori:

a) Concentrația inițială a MG

Creșterea valorilor C_0 a **MG** a fost însoțită de o creștere semnificativă a capacității de adsorbție a **D**, i.e., de la 0.17 mg/g la 4.77 mg/g (la capetele intervalului), precum și a randamentului (91 → 99%). Aceste rezultate ne-au indicat eficiența **D** în procesul de reținere a colorantului **MG**, chiar și la concentrații ridicate.

b) Cantitatea de adsorbant D

Ca și în celelalte cazuri examinate (Secțiunea II.3.3.1, Secțiunea II.3.3.3), creșterea cantității de adsorbant diatomitic *prelucrat* a indicat o scădere a capacității de adsorbție, datorită faptului evident că, pentru o aceeași concentrație inițială a **MG**, a fost disponibilă o cantitate mai mare de adsorbant, implicit și o suprafață mai mare de contact. Valoarea maximă a randamentului de îndepărtare a **MG** a fost de 99%, în cazul folosirii a 1 g de adsorbant.

c) Granulația adsorbantului D

Randamentul de îndepărtare maxim atins, 99%, a fost obținut în cazul granulației Diatomitei *prelucrate* având $d_D = 1.00-1.60$ mm. Astfel, evoluția înregistrată a putut fi corelată cu limitările difuzionale datorate gabariturii cationului organic al **MG**, adsorbția realizându-se în principal pe suprafața exterioară a granulei de Diatomită.

d) Influența temperaturii pe parcursul procesului

Influența temperaturii a fost studiată pe intervalul $T = 20-50$ °C. S-a observat doar o creștere ușoară a randamentului adsorbției odată cu încălzirea, i.e. de la 97% (20 °C) la 99% (40 °C). La temperaturi de peste 40 °C, randamentul a scăzut la 94% (50 °C), ca indiciu al debutului procesului de *desorbție*.

II.3.3.3. Roșul de Congo

Studiul nostru a constatat din investigarea influenței următorilor factori:

a) Concentrația inițială a CR

Creșterea concentrației inițiale a adsorbantului diatomitic a fost însoțită de o creștere a capacității sale de adsorbție, $q_e = 0.03 \rightarrow 4.61$ mg/g, fapt care a condus la creșterea randamentului, de la 59% la 96% la capetele intervalului de variație a C_0 .

Rezultatul demonstrează capacitatea ridicată de reținere a colorantului **CR**, chiar și la concentrații ridicate ale acestuia, de către Diatomita *prelucrată*.

b) Cantitatea de adsorbant **D**

Creșterea cantității de adsorbant, $m_D = 0.1 \rightarrow 1.0$ g, a determinat scăderea capacității sale de adsorbție, $q_e = 6.31 \rightarrow 0.88$ mg/g. Randamentul de îndepărtare a **CR** a crescut odată cu creșterea-cantității de adsorbant **D**, atingând un maxim de 90% pentru 1 g **D**.

c) Granulația adsorbantului **D**

Astfel, s-a observat faptul că, creșterea granulației **D** a determinat creșterea randamentului de îndepărtare a **CR**, până la un maxim de 91% pentru valori $d_D = 1.25-1.60$ mm.

d) Influența temperaturii pe parcursul procesului

După cum se poate observa, creșterea temperaturii a provocat scăderea semnificativă a randamentului de îndepărtare a **CR**, implicit și a capacității de adsorbție a Diatomitei *prelucrate*, această evoluție negativă sugerând un proces exoterm. Valorile maxime ale η și q_e au fost de 87% și respectiv 1.74 mg/g, obținute la 20 °C.

II.3.4. Modelarea la echilibru termodinamic a adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin, Verde Malachit și Roșu de Congo pe Diatomita *prelucrată*

Izotermele de adsorbție în cazul procesului de reținere a colorantului **TB** s-au studiat utilizând șapte concentrații inițiale (C_0) ale acestuia (10, 20, 30, 40, 50, 60 și 70 mg/L) și, similar, pentru coloranții **MG** și **CR** ale căror șapte concentrații inițiale au fost 10, 25, 50, 100, 150, 200 și 250 mg/L.

În cazul colorantului **TB**, valoarea cea mai mare a R^2 (0.9645) s-a obținut în cazul modelului *Langmuir*. Drept care acest model l-am adoptat ca descriind, cel mai bine, procesul de reținere a colorantului **TB** pe Diatomita *prelucrată*, sugerând acoperirea în monostrat cu **TB** a suprafeței adsorbantului. Valoarea factorului de separare, R_L , mult mai mică decât 1 (0.04) a indicat procesul de adsorbție a **TB** în prezența **D** ca fiind unul favorizat din punct de vedere termodinamic. Menționăm, în acest loc, rezultate similare de literatură (Alpat *et al.*, 2008) referitoare la cazul adsorbției colorantului **TB** dar pe zeolit.

Similar, în cazul colorantului **MG** doar o singură valoare a coeficientului de determinare (R^2) a fost mai mare de 0.9 (0.9740) și anume cea rezultată prin aplicarea modelului *Langmuir*. Pentru restul modelelor studiate, valorile R^2 au fost mai mici de 0.7. Drept care acest model l-am adoptat ca descriind, cel mai bine, procesul de reținere a colorantului **MG** pe Diatomita *prelucrată*,

sugerând, ca și în cazul adsorbției **TB**, acoperirea în monostrat cu **MG** a suprafeței adsorbantului. Valoarea factorului de separare (R_L) mult mai mică decât 1 (0.01) a indicat procesul de adsorbție a **MG** în prezența **D** ca fiind favorizat termodinamic. Menționăm, în acest loc, rezultate similare de literatură (Wang și Ariyanto, 2007) referitoare la cazul adsorbției colorantului **MG** dar pe zeolit.

Pentru colorantul **CR**, valorile R^2 obținute prin aplicarea tuturor modelelor, au fost mai mici de 0.8. Cu toate acestea, modelul *Dubinin-Radushkevich*, cu o valoare R^2 de 0.7797, l-am considerat ca descriind cel mai satisfăcător procesul de reținere, sugerând o distribuție energetică de tip Gauss-ian pe suprafața adsorbantului **D**. Valoarea E_D de 5.00 kJ/mol (< 8 kJ/mol) a indicat natura fizică a procesului de adsorbție. Rezultate similare (Acemioğlu, 2004) au fost anterior raportate la reținerea prin adsorbție a colorantului **CR** dar pe cenușă bogată în calciu.

II.3.5. Determinarea parametrilor termodinamici ai adsorbției coloranților organici Verde Malachit și Roșu de Congo pe Diatomita prelucrată

Ambele procese de reținere prin adsorbție au fost favorizate entalpic ($\Delta H < 0$) dar defavorizate entropic ($\Delta S < 0$), cu valori absolute ale ambilor parametri termodinamici mai ridicate în cazul **MG**, cu un gabarit cationic mai mic decât cel anionic aferent **CR**. Valorile ΔH mult mai mici decât +84 kJ/mol au relevat natura fizică a adsorbției (Errais *et al.*, 2011; Alver și Metin, 2012), mai pregnantă în cazul **MG** (exotermicitate mai mare, organizare structurală în monostrat superioară, conform izotermei *Langmuir*). Valorile ΔG negative pe tot domeniul de temperaturi au indicat, conform așteptărilor, caracterul spontan în sensul adsorbției al proceselor. În acord cu cele arătate în Figurile 40 (**MG**) și 44 (**CR**) referitoare la influența nefavorabilă a creșterii temperaturii asupra randamentelor adsorbției, dependența $\Delta G = f(T)$ a arătat deplasarea treptată a parametrului ΔG înspre valori tot mai puțin negative.

II.3.6. Modelarea cinetică a adsorbției coloranților organici Albastru de Toluidin, Verde Malachit și Roșu de Congo pe Diatomita prelucrată

Având în vedere valorile R^2 , pe de-o parte, și comparând valorile experimentale ale capacității de adsorbție, q_e (exp), cu cele calculate q_e (calc) pe de altă parte, s-a putut concluziona că modelul cinetic de ordin *pseudo-II* a descris cel mai bine procesul studiat, sugerând că etapa determinantă de viteză a fost adsorbția ca atare. Într-adevăr, aplicarea modelelor cinetice de difuzie internă și difuzie externă nu a furnizat reprezentări liniare ale funcției $q_t = f(t^{0.5})$, în cazul difuziei interne și ale funcției $\ln(1-F) = f(t)$ în cazul difuziei externe, trecând prin originea axelor, i.e., niciuna dintre cele două difuzii nu au fost etape determinante de viteză. Ținând cont însă de valorile ordonate la origine, s-a putut totuși aprecia că influența difuziei interne a fost mai pregnantă la concentrații foarte mici sau foarte mari ale colorantului **TB**.

Cinetica procesului de reținere a coloranților **MG** și **CR** a fost studiată pentru concentrațiile

inițiale ale soluțiilor lor apoase (C_0) de 25, 100 și 200 mg/L, la un raport solid:soluție de 0.5 g :10 mL și un timp de contact de 10-360 min.

În cazul reținerii colorantului **MG**, dintre cele patru modele cinetice a căror valabilitate a fost analizată, doar modelul cinetic de ordin *pseudo-II* a furnizat rezultate satisfăcătoare prin similitudinea valorilor capacității de adsorbție la echilibru q_e (exp) vizavi de q_e (calc). Într-adevăr, la aplicarea modelului cinetic de ordin *pseudo-I*, valorile q_e (exp) vizavi de q_e (calc) au fost discrepant diferite iar modelele de difuzie *internă* și *externă* au dat valori ale ordonatei la origine depărtate de 0.

În cazul aplicării modelelor cinetice în procesul de reținere a colorantului **CR**, ținând cont de valoarea coeficientului său de difuzie, dimensiunea moleculei și ordonatele la origine foarte mici am putut conchide că procesul a fost unul controlat difuzional (atât *intern* și *extern*).

II.3.7. Concluzii

Diatomita *brută*, colectată din depozitul Minișul de Sus (jud. Arad), a fost folosită ca adsorbant, în forma *prelucrată*, în procesul de reținere a coloranților **TB**, **MG** și **CR** din soluție apoasă.

La reținerea **TB**, s-a utilizat atât Diatomita *prelucrată*, cât și în forma tratată *termic* (D_T), *chimic* (D_C), *termo-chimic* (D_{TC}) și prin *ultrasonare* (D_U). Dintre cele patru tipuri de tratamente, cel mai eficient în reținerea **TB** s-a dovedit a fi tratamentul termic ($D \rightarrow D_T$), însă diferența dintre randamentul de îndepărtare în acest caz, 77%, și randamentul obținut folosind Diatomita *prelucrată* (D), 71%, a fost prea mică pentru a justifica aplicarea tratamentului *termic*.

Regenerarea Diatomitei *prelucrate* dar uzate, provenită din procesul de reținere a **TB**, s-a realizat prin trei metode, *termică*, *regenerare cu acid clorhidric* și *regenerare cu apă distilată*. În fiecare caz, s-au efectuat câte 3 cicluri de regenerare-adsorbție. Regenerarea *termică* și cea *acid-apoasă* au dat rezultate similare, după cel de-al treilea ciclu de regenerare-adsorbție, i.e., o scădere drastică a randamentului de îndepărtare a **TB**, de la 71% pentru proba D *prelucrată*, la 52% și 53% pentru proba regenerată *termic* și respectiv proba regenerată *cu acid*. La regenerarea *cu apă distilată*, s-a observat o scădere mai lentă a randamentului de îndepărtare a **TB**, 69, 65, 62% după primul, al doilea și respectiv al treilea ciclu de regenerare-adsorbție. În concluzie, regenerarea *cu apă distilată* a fost cea mai adecvată, atât din punct de vedere economic cât și cel al impactului scăzut asupra mediului.

Pe baza rezultatelor obținute în cazul **TB**, la studiul, în continuare, a reținerii coloranților **MG** și **CR** s-a folosit exclusiv Diatomita *prelucrată*.

Studiul influenței parametrilor procesului de reținere, i.e., concentrația inițială a colorantului (C_0), cantitatea de adsorbant diatomitic (m_D), granulația acestuia (d_D) și temperatura (T) a condus la următoarele rezultate optimizate:

- cazul **TB**: $T = 20$ °C, $C_0 = 70$ mg/L, $m_D = 5$ g, $d_D = 0.60$ - 1.00 mm, randament 99%
- cazul **MG**: $T = 20$ °C, $C_0 = 250$ mg/L, $m_D = 0.5$ g, $d_D = 0.60$ - 1.00 mm, randament 99%
- cazul **CR**: $T = 20$ °C, $C_0 = 250$ mg/L, $m_D = 0.5$ g, $d_D = 0.60$ - 1.00 mm, randament 96%.

La modelarea la echilibru termodinamic a proceselor de reținere, datele noastre au indicat faptul că izoterma *Langmuir* a descris cel mai bine fenomenul în cazul coloranților **TB** și **MG**. Izoterma *Dubinin-Radushkevich* a descris cel mai fidel procesul de reținere a **CR**.

Studiul termodinamic aferent celor de mai sus, a indicat procesele de reținere a coloranților **MG** și **CR** ca fiind fizice, exoterme și spontane.

Modelarea cinetică a proceselor de reținere a arătat faptul că modelul cinetic de ordin pseudo-II, în cazul **TB** și **MG**, a fost cel mai adecvat în descrierea fenomenului. În cazul colorantului **CR** s-a concluzionat că procesul a fost unul controlat difuzional atât intern cât și extern.

II.4. UTILIZAREA BENTONITEI LA ÎNDEPĂRTAREA COLORANȚILOR ORGANICI DIN SOLUȚIE APOASĂ

II.4.1. Obținerea Bentonitei modificate

Patru sortimente de Bentonită (**B**), provenite din depozitele de la Orașul Nou (**B-ON**, județul Satu Mare), Petrești (**B-P**, județul Cluj), Valea Chioarului (**B-VCh**, județul Maramureș) și Gurasada (**B-GS**, județul Hunedoara), au fost investigate ca adsorbanti pentru îndepărtarea aceluiași coloranți organici, **TB**, **CR** și **MG**, din soluții apoase. În acest scop, cele patru sortimente de Bentonită au fost testate atât în forma brută cât și modificată.

Toate sortimentele de Bentonită brută (**B**) au fost supuse, inițial, unui tratament de măcinare și separare granulometrică (modificat după Costanzo 2001 și Arroyo *et al.*, 2005), folosind o sită cu diametrul ochiurilor de 0.2 mm. Astfel, preliminar, fiecare dintre cele patru sortimente de Bentonită brută a fost separat granulometric și apoi supus unui proces de schimb cationic cu bromură tetra-*n*-butilamoniu, $(n-C_4H_9)_4N^+Br^-$ (TBAB), sau cation Keggin de Al complexat $[Al^{IV}Al^{VI}_{12}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (*pillaring*, soluție apoasă, pentru structura exactă, vezi mai departe) urmat de calcinare, în acest din urmă caz.

Urmare a procedurilor descrise mai sus, au fost obținute sortimentele de Bentonită prezentate în Tabelul 27.

Tabelul 27. Sortimentele de Bentonită studiate ca și adsorbantă la îndepărtarea coloranților organici **TB**, **MG** și **CR** din soluție apoasă și simbolizarea lor

Depozitul de origine al Bentonitei brute (B)	Tratamente aplicate			
	<i>Separare</i> (s)	<i>Modificare</i> prin schimb cationic cu		
		TBAB asupra B	TBAB asupra B-s	<i>Pillaring</i> asupra B-s
Organobentonite				
Orașul Nou (ON)	B-ON-s	B-ON-TBA	B-ON-s-TBA	B-ON-s-Al
Petrești (P)	B-P-s	B-P-TBA	B-P-s-TBA	B-P-s-Al
Valea Chioarului (VCh)	B-VCh-s	B-VCh-TBA	B-VCh-s-TBA	B-VCh-s-Al
Gurasada (GS)	B-GS-s	B-GS-TBA	B-GS-s-TBA	B-GS-s-Al

II.4.3. Rezultatele obținute la îndepărtarea coloranților organici Albastru de Toluidin, Verde Malachit și Roșu de Congo din soluție apoasă utilizând Bentonita

În cazul probelor de Bentonită de la Orașul Nou, randamentul de îndepărtare maxim, pentru fiecare dintre cei trei coloranți în parte, a fost obținut pentru proba **B-ON-s**, iar valoarea cea mai ridicată în cazul **MG**, 93%.

Într-adevăr, valorile capacităților aferente de adsorbție q_e calculate au fost de 34.42 mg/g (**TB**), 39.12 mg/g (**MG**) și 12.96 mg/g (**CR**). Valorile q_e și η , considerabil mai mari pentru coloranții **TB** și **MG** (vizavi de **CR**) le-am atribuit naturii cationice a acestora, i.e., factor structural determinant al afinității față de adsorbantul Bentonitic, indiferent de modificarea la care acesta a fost supus.

Pentru probele de Bentonită de la Valea Chioarului (**B-VCh**), diferențele observate mai sus (**B-ON**) au fost încă și mai mari. Astfel, randamentele maxime au fost cele obținute la îndepărtarea **TB** (cca. 100%, **B-VCh** și **B-VCh-s**) și **MG** (99%, **B-VCh** și **B-VCh-s**), în timp ce în cazul **CR**, cel mai mare randament a fost de doar 17% (**B-VCh-s-Al**). În mod corespunzător, capacitățile de adsorbție (q_e) aferente au fost de 41.03 și 41.71 mg/g (**TB** respectiv **MG**) și de 6.28 mg/g la reținerea prin adsorbție a **CR**.

În ceea ce privește probele de Bentonită de la Petrești, (**B-P**), randamentele procesului de reținere a coloranților **TB** și **MG**, în jur de 100% (q_e cca. 41.5 mg/g), au fost similare celor obținute folosind **B-VCh**. La fel ca în cazul Bentonitei de la Valea Chioarului, rezultatele cele mai bune în îndepărtarea coloranților cationici s-au obținut la utilizarea probelor **B-P** și **B-P-s**, cu o diferență minoră între ele.

Într-adevăr, proba **B-GS-s** s-a dovedit a fi cel mai bun adsorbant pentru toți coloranții, cu un randament de îndepărtare de cca. 100 % (**TB**), 91% (**MG**) și 60% (**CR**) în corelare cu valorile capacităților de adsorbție, q_e , situate în intervalul 20-41 mg/g.

Deoarece, în cele mai multe cazuri, probele de Bentonită separate (**B-s**) au furnizat cele mai bune rezultate, o comparație între performanțele acestora vizavi de cei trei coloranți s-a impus de la sine.

*Notăm în final faptul că, deși rezultatele aferente celui mai bun randament au fost obținute în cazul Bentonitei de la Gurasada (**B-GS**, datorate unei capacități mai ridicate de schimb ionic), opțiunea noastră în direcția continuării investigațiilor s-a îndreptat înspre Bentonita din depozitul de la Orașul Nou (**B-ON**). Într-adevăr, acesta din urmă este cel mai cunoscut zăcământ de Bentonită din România, fiind considerat de bună calitate, i.e., cu un conținut mai ridicat de Montmorillonit.*

La Bentonita brută de la Orașul Nou, conținutul de argilă variază între 87% și 94% (Ianc, 1977), în timp ce la Gurasada este de circa 64-88% (Ianc, 1977), la Valea Chioarului 85-90%, iar la Petrești 74-78% (Mârza *et al.*, 1983). În concluzie, dintre toate tratamentele aplicate Bentonitei brute (Tabelul 27), cel mai eficient s-a arătat a fi și cel mai simplu, și anume cel prin separare, i.e., **B** → **B-s**.

În cazul Bentonitei de la Orașul Nou, rezultatele obținute din punct de vedere al capacității de adsorbție și al randamentului de îndepărtare a coloranților, a permis următoarea ierarhizare a eficienței în funcție de tratamentele aplicate: **B-ON-s** > **B-ON** > **B-ON-s-TBA** > **B-ON-s-Al**.

Drept care, deoarece diferențele între valorile randamentului obținute pentru proba **B-ON** vizavi de proba **B-ON-s** au fost foarte mici, costurile implicate în tratamentul prin separare (**B-ON** → **B-ON-s**) nefiind astfel justificate, se prezintă în continuare rezultatele obținute la îndepărtarea coloranților din soluție apoasă folosind doar proba de Bentonită brută de la Orașul Nou, **B-ON**.

Valorile maxime q_e și η la îndepărtarea coloranților în prezență de **B-ON** ca adsorbant, **TB** (32.70 mg/g, 78%), **MG** (39.09 mg/g, 93%) și **CR** (9.38 mg/g, 25%), au re-demonstrat faptul că, coloranții cationici **TB** și **MG**, sunt reținuți cu mult mai bine în comparație cu colorantul anionic, **CR**.

Evoluția descrescătoare în timp a concentrației celor trei coloranți în timpul procesului de reținere a arătat o scădere bruscă a acesteia în primele 15 min. După acest interval, concentrația a scăzut mai lent, echilibrul termodinamic adsorbție ⇌ desorbție stabilindu-se după cca. 240 min. O scădere cuprinsă între 13-90% a concentrației inițiale a fost observată pentru valori C_0 din intervalul 50-200 mg/L.

Pentru determinarea capacității de adsorbție (q_e) a **B-ON** s-au ales valori ale concentrației inițiale a coloranților (C_0) în intervalul 10-250 mg/L, la un raport solid:lichid de 0.1 g solid (**B-ON**):10 mL soluție.

S-a observat capacitatea de adsorbție crescândă a **B-ON** odată cu creșterea concentrației inițiale a tuturor coloranților, demonstrând că proba de bentonită de la Orașul Nou este capabilă să rețină cantități mari de coloranți, ea putând fi folosită și în cazul unor ape reziduale cu conținut ridicat de poluanți (250 mg/L) la randamente de cca. 99%. În scopul stabilirii raportului optim solid : lichid, s-a studiat reținerea **TB** de către proba **B-ON**, datele arătând că, odată cu scăderea acestui raport, capacitatea de adsorbție (q_e) a **B-ON** a crescut până la valoarea de 32.7 mg/g la un raport 0.025 g **B-ON** : 10 mL soluție de **TB**, după care s-a observat o scădere lentă.

Efectul temperaturii asupra procesului de reținere a **TB** de către **B-ON** a fost investigat pe intervalul 20-60 °C. A fost observată o creștere modestă a valorilor q_e ale **B-ON** odată cu creșterea temperaturii, de la 33 mg/g (20 °C) la 40 mg/g (60 °C), i.e., natura slab endotermă a procesului.

II.4.4. Modelarea la echilibru termodinamic a adsorbției colorantului organic Roșu de Congo pe Bentonita brută

Pentru exemplificare, s-a ales cazul cel mai defavorabil, acela al **CR**. Conform valorilor coeficienților de determinare (R^2), modelul *Langmuir* a fost cel care a descris cel mai bine procesul de reținere al **CR** pe **B-ON** sugerând acoperirea monostrat cu **CR** a suprafeței exterioare a adsorbantului. Valoarea energiei libere per moleculă de adsorbent, E_D , calculată prin aplicarea modelului *Dubinini–Radushkevich*, a fost mai mică de 8 kJ/mol ceea ce indică natura fizică a procesului de reținere a colorantului **CR** pe Bentonita **B-ON**.

II.4.5. Determinarea parametrilor termodinamici ai adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Bentonită brută

Valoarea pronunțat tot mai negativă a ΔG , odată cu creșterea temperaturii, ne-a relevat natura spontană în sensul adsorbției a procesului la echilibru precum și natura foarte slab endotermă a acesteia, i.e. ΔH doar 0.05 kJ/mol (factor entalpic nesemnificativ).

Valoarea pozitivă a variației de entropie (ΔS), 176.0 J/K·mol, ne-a indicat o creștere semnificativă a dezordinii la interfața solid-lichid în timpul procesului de adsorbție, i.e., a gradului de libertate a speciilor adsorbite (control entropic, Alver și Metin, 2012).

II.4.6. Modelarea cinetică a adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Bentonită brută

Descrierea cinetică a procesului de reținere prin adsorbție a colorantului **TB** de către **B-ON** s-a realizat cu ajutorul celor patru modele cunoscute. S-au calculat parametrii cinetici (q_e , k_1 și k_2) și coeficienții de determinare (R^2 , calculați prin regresie lineară).

Având în vedere valorile R^2 , pe de-o parte, și comparând valorile experimentale ale capacității de adsorbție, q_e (exp.), cu cele calculate q_e (calc.) pe de altă parte, s-a putut concluziona că modelul cinetic de ordin *pseudo-II* a descris cel mai bine procesul studiat, sugerând că etapa

determinantă de viteză a fost adsorbția ca atare. Într-adevăr, aplicarea modelelor cinetice de difuzie internă și difuzie externă nu a furnizat reprezentări liniare ale funcției $q_t = f(t^{0.5})$, în cazul difuziei interne și ale funcției $\ln(1-F) = f(t)$ în cazul difuziei externe, trecând prin originea axelor, i.e., niciuna dintre cele două difuzii nu au fost etape determinante de viteză. Menționăm în acest loc rezultate similare și recente, obținute în cazul adsorbției colorantului Rhodamine B pe Caolin și Montmorillonit, precum și a Albastrului de Metil și Verde Malachit pe Argilă marocană (Bhattacharyya *et al.*, 2014; Elmoubarki *et al.*, 2015).

II.4.7. Concluzii

Patru sortimente de Bentonită (**B**), colectate respectiv din depozitele Orașul Nou (ON, jud. Satu Mare), Petrești (P, jud. Cluj), Valea Chioarului (VCh, jud. Maramureș) și Gurasada (GS, jud. Hunedoara) au fost studiate ca și adsorbanti în procesul de reținere a coloranților **TB**, **MG** și **CR** din soluțiile lor apoase. Bentonita din cele patru depozite a fost folosită atât în forma brută, cât și modificată: prin separare granulometrică (s), modificare prin schimb cationic cu bromură tetra-*n*-butilamoniu (TBA) și policon de Al (procedeu *pillaring*).

Randamentele maxime de îndepărtare a coloranților utilizând Bentonita de la Orașul Nou (**B-ON**) s-au obținut pentru proba **B-ON-s**: 82% (**TB**), 93% (**MG**) și 35% (**CR**).

În cazul Bentonitei de la Valea Chioarului (**B-VCh**), rezultatele au fost similare între probele **B-VCh** și **B-VCh-s**, cu randamente maxime de îndepărtare de cca. 100% (**TB**), 99% (**MG**) și 17% (**CR**). Similar, randamentul maxim de îndepărtare în prezența Bentonitei de la Petrești (**B-P**) a fost obținut pentru probele **B-P** și **B-P-s**, cca. 100% (**TB** și **MG**), cu fluctuații nesemnificative.

Folosirea Bentonitei de la Gurasada, a consemnat valori maxime ale randamentului de îndepărtare pentru proba **B-GS-s**, 100% (**TB**), 91% (**MG**) și 60% (**CR**).

Pentru fiecare dintre cele patru sortimente de Bentonită, proba *separată* (**B-s**) a fost adsorbantul cel mai eficient (randament maxim) indiferent de colorantul supus îndepărtării prin adsorbție. În fapt, dintre toate tratamentele aplicate Bentonitelor *brute*, cel mai benefic a fost și cel mai simplu, cel prin separare granulometrică (**B** → **B-s**).

Într-un caz concret, acela al Bentonitei de la Orașul Nou (**B-ON**), în baza valorilor capacității de adsorbție (q_e) și randamentului de îndepărtare (η), s-a putut realiza o ierarhizare a eficienței probelor, urmare a tratamentului aplicat Bentonitei *brute*: **B-ON-s** > **B-ON** > **B-ON-s-TBA** > **B-ON-s-Al**. Diferențele între performanțele ca și adsorbanti ale probelor **B-ON-s** și **B-ON** fiind nesemnificative, cercetarea influenței parametrilor procesului s-a realizat folosind, evident, proba mai ieftină, **B-ON**.

În ceea ce privește influența structurii ionice a coloranților investigați, nu s-au observat diferențe notabile între afinitățile prin adsorbție a coloranților *cationici* (**TB** față de **MG**) pentru

probele de Bentonită separate **B-ON-s**, **B-P-s**, **B-VCh-s** și **B-GS-s**.

Dimpotrivă, în cazul colorantului *anionic* **CR**, toate probele de bentonită au dat randamente de îndepărtare sub 60%. Acest lucru se poate datora faptului că reținerea **CR** pe suprafața bentonitei are loc prin alte mecanisme.

Modelul izotermei *Langmuir* a fost cel care a descris cel la bine stabilirea stării de echilibru termodinamic în cazul îndepărtării prin adsorbție a colorantului **CR** pe **B-ON**.

Studiul termodinamic al reținerii colorantului **TB** pe **B-ON** a relevat, prin valori ridicate ΔG negative și ΔS pozitive, natura spontană a procesului în sensul dorit ca și influența pozitivă a creșterii temperaturii, în condițiile unei endotermicități neglijabile (control entropic).

Modelul de ordin *pseudo-II* a fost cel care a descris cel mai bine, din punct de vedere cinetic, procesul de reținere a colorantului **TB** pe **B-ON** ca și adsorbant, sugerând faptul că etapa determinantă de viteză este adsorbția, în defavoarea difuziei *interne* sau *externe*.

II.5. UTILIZAREA XEROGELULUI DE CARBON LA ÎNDEPĂRTAREA COLORANTULUI ALBASTRU DE TOLUIDIN DIN SOLUȚIE APOASĂ

II.5.1. Prepararea Xerogelului de Carbon dopat cu cationi K^+

Xerogelul de Carbon (**XC**) dopat cu cationi K^+ (**K-XC**) a fost obținut printr-un proces sol-gel (modificat după Coteț *et al.*, 2013). Procesul a constat din policondensarea acidului 2,4-dihidroxibenzoic (ADHB), parțial neutralizat ca și sare de Potasiu, cu formaldehida în prezența K_2CO_3 . **K-XC** a fost apoi supus unui proces de măcinare urmat de separare granulometrică pentru a obține fracția cu granulația $d_{K-XC} < 0.25$ mm.

II.5.3. Rezultatele obținute la îndepărtarea colorantului Albastru de Toluidin din soluție apoasă utilizând ca și adsorbant Xerogelul de Carbon dopat cu cationi K^+

Rezultatele obținute sunt prezentate în continuare.

a) Concentrația inițială a **TB**

Echilibrul termodinamic adsorbție \rightleftharpoons desorbție stabilindu-se după cca 360 min, indiferent de valoarea inițială C_0 , 10, 25 sau 50 mg/L.

După o creștere moderată a randamentului (75 \rightarrow 79%), pe domeniul de concentrații $C_0 = 10 - 25$ mg/L **TB**, a urmat o scădere bruscă (38%, $C_0 = 50$ mg/L), devenită ulterior continuă (38 \rightarrow 10%) odată cu creșterea concentrației C_0 (50 \rightarrow 250 mg/L **TB**).

b) Cantitatea de adsorbant **K-XC**

Valorile η au crescut continuu, în raport cu m_{K-XC} , observându-se două evoluții pozitive bruște (23 \rightarrow 45% pentru 0.02 \rightarrow 0.03 g **K-XC** și 45 \rightarrow 75% pentru 0.03 \rightarrow 0.04 g **K-XC**). Randamentul de îndepărtare maxim al **TB** (79%) a fost atins folosind 0.05 g **K-XC** după care,

chiar la dublarea acesteia, modificările asupra η au fost nesemnificative. Valorile capacității de adsorbție (q_e) ale **K-XC** au fost 5.55 mg/g (0.01 g) și 2.01 mg/g (0.1 g), observându-se scăderea acestora odată cu creșterea cantității de adsorbant.

c) *Influența temperaturii pe parcursul procesului*

S-a observat creșterea semnificativă a randamentului urmare a încălzirii, i.e., de la 79% (20 °C) până la 97% (50 °C), natura endotermă a procesului de adsorbție fiind, astfel, dedusă implicit. Valorile capacității de adsorbție (q_e) ale **K-XC** au fost 3.94 mg/g (20 °C) și 4.65 mg/g (50 °C).

La depășirea temperaturii de 50 °C, s-a constatat o scădere notabilă de randament, urmare, cel mai probabil, a deplasării mai puțin accentuate a echilibrului în direcția adsorbției.

II.5.4. Modelarea la echilibru termodinamic a adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Xerogel de Carbon dopat cu cationi K⁺

Modelarea la echilibru a procesului din titlu s-a realizat pentru concentrații inițiale ale **TB** din intervalul 10-250 mg/L la o temperatură de 20 °C timp de 360 min.

O valoare a coeficientului de determinare (R^2) mai mare de 0.9000 a fost obținută doar în cazul aplicării modelului *Dubinín-Radushkevich* (0.9417), acesta fiind, așadar, considerat ca descriind cel mai bine procesul examinat. Faptul ne-a sugerat o distribuție Gauss-iană a energiei **TB** pe suprafața adsorbantului **K-XC**. Menționăm, în acest loc, rezultatele similare raportate în cazul adsorbției colorantului Direct Red 224 pe nanotuburi de carbon (Kuo *et al.*, 2008).

Energia liberă per moleculă de adsorbent, E_D , calculată cu ajutorul modelului *Dubinín-Radushkevich*, a fost de 0.50 kJ/mol, valoare relevantă pentru natura fizică a procesului de reținere, i.e., mai mică de 8 kJ/mol (Caliskan *et al.*, 2011).

II.5.5. Determinarea parametrilor termodinamici ai adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Xerogel de Carbon dopat cu cationi K⁺

Valoarea pozitivă a variației de entalpie ($\Delta H = +20.52$ kJ/mol) a reconfirmat procesul ca fiind unul endoterm și de natură fizică, i.e., $\Delta H < 84$ kJ/mol (Alver și Metin, 2012). Valoarea pozitivă a variației de entropie, ΔS , a indicat o creștere a dezordinii la interfața solid-lichid în timpul procesului de adsorbție, i.e., a gradului de libertate a speciilor adsorbite (Alver și Metin, 2012). În fine, datele ΔG aferente au relevat un proces de reținere spontan în sensul adsorbției la echilibru, favorizat entropic.

II.5.6. Modelarea cinetică a adsorbției colorantului organic Albastru de Toluidin pe Xerogel de Carbon dopat cu cationi K⁺

În cazul aplicării modelului cinetic de ordin *pseudo-I*, valorile capacității de adsorbție calculate, q_e (calc.), (0.88-2.14 mg/g) au fost clar diferite de cele experimentale, q_e (exp.) (1.54-5.24 mg/g).

În schimb, modelul cinetic de ordin *pseudo-II* ne-a furnizat rezultate concludente. Astfel, în acest caz, valorile q_e (calc.) (1.59, 4.38 și 5.22 mg/g) au fost foarte apropiate de cele experimentale, q_e (exp.) (1.54, 4.24 și 5.24). Apoi, valorile R^2 , situate în intervalul 0.9799-0.9933, au fost cele mai apropiate de 1 dintre toate modele studiate. În concluzie, modelul cinetic de ordin *pseudo-II* a fost cel care a descris cel mai fidel fenomenul de adsorbție al **TB** pe **K-XC**, sugerând că etapa determinantă de viteză a fost adsorbția ca atare.

Într-adevăr, aplicarea modelelor cinetice de difuzie *internă* și difuzie *externă* nu a furnizat reprezentări liniare trecând prin originea axelor ale funcției $q_t = f(t^{0.5})$, în cazul difuziei *interne* și ale funcției $\ln(1-F) = f(t)$ în cazul difuziei *externe*, i.e. cele două tipuri de difuzii nu au fost etape determinante de viteză. Mai mult decăt atât, valorile coeficientului de difuzie prin pori (D), calculate pe baza datelor noastre, au variat între $1.36-6.39 \times 10^{-10}$ cm²/s fiind mai mari decât domeniul limitativ de viteză (10^{-11} - 10^{-13} cm²/s) (Srihari și Das, 2008; Ioannou și Simitzis, 2009), i.e., difuzia *internă* nu a fost etapă determinantă de viteză.

II.5.7. Concluzii

Xerogelul de Carbon dopat cu cationi K^+ , obținut printr-un proces sol-gel, a fost testat ca și adsorbant în procesul de reținere a colorantului **TB** din soluție apoasă.

Studiul influenței diferiților parametri ai procesului de reținere (concentrația inițială a colorantului, cantitatea de adsorbant și temperatura) ne-a condus la obținerea unui randament maxim de îndepărtare de 97%, în condițiile $T = 50$ °C, $C_0 = 25$ mg/L, $m_{K-XC} = 0.50$ g, $V = 10$ mL soluție **TB**, $t = 360$ min.

În cazul modelării la echilibru termodinamic a procesului de reținere, datele au indicat izoterma *Dubinin-Radushkevich* ca descriind cel mai bine fenomenul studiat, printr-o distribuție energetică Gauss-iană a adsorbentului **TB** pe suprafața adsorbantului **K-XC**.

Studiul termodinamic a stabilit procesul de reținere a colorantului **TB** pe **K-XC** ca fiind unul spontan în sensul adsorbției, endoterm și controlat entropic.

Modelarea cinetică a procesului de reținere a colorantului **TB** pe **K-XC** a validat, în totalitate, modelul de ordin *pseudo-II*.

CAPITOLUL III. CONTRIBUȚII ORIGINALE.

STUDII PRIVIND ÎNDEPĂRTAREA FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ PRIN METODE DISTRUCTIVE: OXIDAREA CATALITICĂ UMEDĂ CU AER (CWAO – *Catalytic Wet Air Oxidation*)

1. “*Novel metal modified diatomite, zeolite and carbon xerogel catalysts for mild conditions wet air oxidation of phenol: Characterization, efficiency and reaction pathway*”

Raluca Pleșa Chicinaș, Emese Gál, Horea Bedelean, Mircea Darabantu, Andrada Măicăneanu *Separation and Purification Technology*, **2018**; 197: 36–46.

2. “*Preparation, characterization, and testing of metal-doped carbon xerogels as catalysts for phenol CWAO*”

Raluca Pleșa Chicinaș, L. Cosmin Cotet, Andrada Măicăneanu, Mihai Vasilescu, Adriana Vulpoi *Environmental Science and Pollution Research*, **2017**; 24: 2980–2986.

3. “*Catalytic wet air oxidation of phenol using metal modified zeolitic volcanic tuffs*”

Raluca Pleșa Chicinaș, Zoltán Zsebe, Horea Bedelean, Mircea Darabantu, Andrada Măicăneanu *Studia UBB Chemia*, LX, **2015**; 3: 237-246.

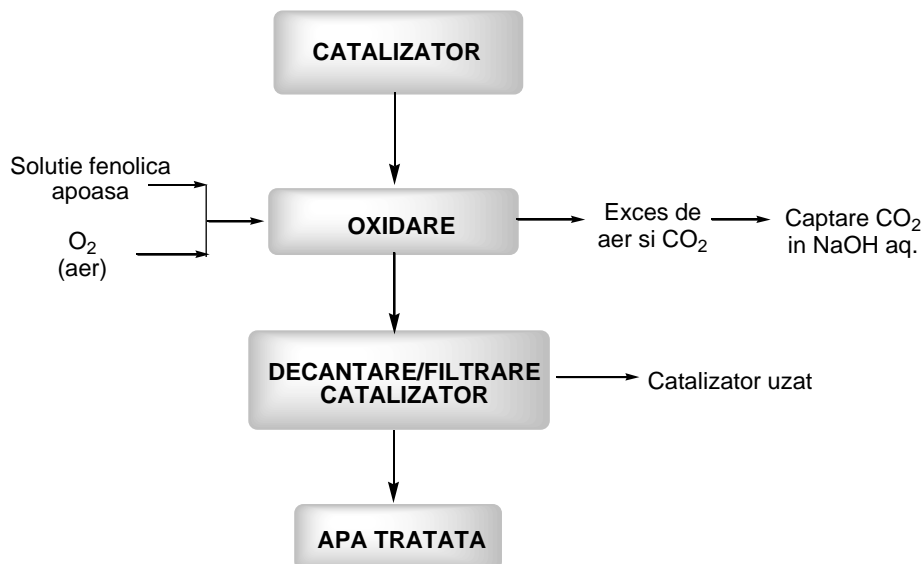
REZUMAT

Capitolul III prezintă metodele de obținere și caracteristicile structurale (determinate prin tehnicile SEM-EDX, TEM, XRD, FTIR și adsorbția-desorbția N₂) ale Tufului Vulcanic Zeolitic și Diatomitei, ambele modificate cu Metale, precum și cele ale Xerogelului de Carbon dopat cu Metale, în vederea utilizării lor drept catalizatori în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer (CWAO) a fenolului din soluție apoasă. Sunt discutate eficiențele procesului CWAO ca și rezultat al influenței diferiților factori ai acestuia: natura metalului modificant (dopant), durata procesului, concentrația inițială a fenolului, debitul de aer, cantitatea de catalizator, temperatura și granulația catalizatorului. Odată stabilite condițiile optime, s-a încercat și identificarea căilor de reacție posibile pentru fiecare grupă de catalizatori în parte.

Cuvinte cheie: CWAO, fenol, diatomita, tuf vulcanic zeolitic, xerogel de carbon

III.1. INTRODUCERE

Conform celor arătate în Capitolul I (Secțiunea I.3), succesiunea generală de operații în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer (CWAO) a fenolului este cea prezentată în Schema 1.



Schema 1. Schema procesului de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului

În funcție de granulația catalizatorului (d), procesul de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului s-a realizat în două tipuri de reactoare termostatate, funcționând, fiecare, în regim *semi-continuu*: într-un reactor prevăzut cu agitare (Figura 1a, $d < 0.2$ mm) și într-un reactor cu strat fix (Figura 1b, $d = 0.2-0.8$ mm). Regimul *semi-continuu* a constat în aceea că reactorul a fost alimentat în mod *continuu* cu aer, acesta având un debit constant de intrare, *a priori* stabilit, iar soluția fenolică apoasă s-a introdus în reactor doar la începutul experimentului, așadar în mod *discontinuu*.

III.2. MATERIALE ȘI METODE

III.2.1. Materiale

Tuful Vulcanic Zeolitic (TVZ) și Diatomita (D) au avut aceleași origini de colectare cu cele menționate în Capitolul II (Secțiunile II.1.1.1 și II.1.1.2.).

III.2.2. Metode analitice

Tuful Vulcanic Zeolitic modificat cu Metale (Me-TVZ), Diatomita modificată cu Metale (Me-D) și Xerogelul de Carbon dopat cu Metale (Me-XC) au fost investigate prin tehnicile TEM, SEM-EDX, XRD, FTIR și S_{BET} .

III.3. UTILIZAREA TUFULUI VULCANIC ZEOLITIC MODIFICAT CU METALE TRANZIȚIONALE CA ȘI CATALIZATOR PENTRU ÎNDEPĂRTAREA FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ PRIN PROCEDEUL CWAO

III.3.1. Prepararea Tufului Vulcanic Zeolitic modificat cu metale tranziționale

Inițial, **TVZ** a fost supus unui proces de măcinare și apoi separare granulometrică pentru a obține patru fracții (**a-d**) cu granulațiile (mm) $d_a < 0.2$ (simbol **a**), $d_b = 0.2-0.4$ (simbol **b**), $d_c = 0.4-0.6$ (simbol **c**) și $d_d = 0.6-0.8$ (simbol **d**) mm (vezi mai departe Tabelul 1).

Tratamentul (Măicăneanu *et al.*, 2008) a constat în punerea în contact a fiecăreia dintre fracțiile (**a-d**)-**TVZ**, de o anumită granulație (d_{a-d}), cu o soluție de NaCl 1M, sub agitare (330 rot/min) timp de 2 h, la un raport solid:lichid de 1 g : 10 mL. În final, solidul separat prin decantare a fost spălat cu apă distilată până la liber de ioni clorură. A fost astfel obținută forma modificată **Na(a-d)-TVZ** a **TVZ**.

Într-o a doua etapă, cea de obținere efectivă a formelor **TVZ** modificate cu metale, **Me(a-d)-TVZ**, a fost introdusă componenta metalică activă, (**Me**), printr-un al doilea proces de schimb cationic prin care cationul Na^+ a fost înlocuit, în structura **Na(a-d)-TVZ**, de către cationul metalic Me^{n+} dorit adică (**Na(a-d)-TVZ** \rightarrow **Me(a-d)-TVZ**), de forma:

Tabelul 1. Notația probelor de Tuf Vulcanic Zeolitic (**TVZ**) modificat cu metale, **Me(a-d)-TVZ**, sarea precursoră și granulațiile probei **Na(a-d)-TVZ** precursoră (d_{a-d})

Me(a-d)-TVZ	Sarea precursoră	d_{a-d} (mm) al Na(a-d)-TVZ	
Cu(a1)-TVZ	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$d_a < 0.2$ (a)	
Cu(a2)-TVZ	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$		
Ni(a)-TVZ	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		
Zn(a)-TVZ	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		
Co(a)-TVZ	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		
Mn(a)-TVZ	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$		
Ce(a)-TVZ	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		
Fe(a)-TVZ	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$d_b = 0.2-0.4$ (b)	
Cu(b)-TVZ	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$		
Cu(c1)-TVZ	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$		$d_c = 0.4-0.6$ (c)
Cu(c2)-TVZ	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$		
Ni(c)-TVZ	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		
Zn(c)-TVZ	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		
Co(c)-TVZ	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		
Mn(c)-TVZ	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$		
Ce(c)-TVZ	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		
Fe(c)-TVZ	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$d_d = 0.6-0.8$ (d)	
Cu(d)-TVZ	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$		

III.3.3. Rezultatele obținute în urma procesului de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului din soluție apoasă în prezența Tufului Vulcanic Zeolitic modificat cu metale tranziționale ca și catalizator

III.3.3.1. Condiții generale

Reacția CWAO a fenolului utilizând **TVZ** modificat cu metale ca și catalizator, s-a

realizat în cele două reactoare prezentate anterior. Raportul catalizator : soluție de fenol a fost de 1 g : 25 mL în cazul ambelor reactoare.

În cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare*, experimentul tipic a fost condus în următoarele condiții: 100 mL soluție apoasă fenolică de concentrație 1000 mg/L și 4 g de catalizator s-au introdus în reactor, iar agitarea magnetică s-a menținut la 500 rot/min. Temperatura de reacție a fost de 60 °C la un debit de aer de 60 L/h, timp de 360 min. Experimentul analog dar fără catalizator (**WAO** - *Wet Air Oxidation*) ca și cel în prezența probei martor de tip **Na-TVZ**, s-au realizat în aceleași condiții de reacție. Toate experimentele s-au realizat de 3 ori, drept care rezultatele ce urmează a fi discutate reprezintă valorile mediate.

În vederea stabilirii condițiilor optime de desfășurare a procesului de oxidare a fenolului în *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare*, s-au studiat următorii factori de influență: natura metalului modificant, durata procesului (t , 180-360 min), concentrația inițială a fenolului (C_0 , 250-1250 mg/L), debitul de aer (Q , 20-70 L/h), cantitatea de catalizator (m , 2-5 g) și temperatura (T , 40-60 °C).

În cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix*, experimentul tipic a fost condus în următoarele condiții: 25 mL soluție apoasă fenolică (1000 mg fenol/L), 1 g catalizator, la temperatura de 60 °C, la un debit de aer de 20 L/h, 50 rot/min (scuturător tridimensional) timp de de 360 min. Si în cazul acestui tip de reactor s-au studiat următorii factori de influență: natura metalului modificant, concentrația inițială a fenolului (C_0 , 750-1250 mg/L), debitul de aer (Q , 20-40 L/h), temperatura (T , 50-70 °C) și granulația catalizatorului (d_{b-d} , 0.2-0.4, 0.4-0.6, 0.6-0.8 mm).

Eficiența procesului de oxidare a fost exprimată prin valori ale CCO obținute prin metoda Consumului Chimic de Oxigen (CCO, Capitolul I, Secțiunea I.3.3).

III.3.3.2. *Rezultatele CWAO asupra fenolului în cazul utilizării reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare*

a) Influența naturii metalului

Datele experimentale obținute ne-au permis stabilirea următoarei ierarhii descrescătoare a eficienței probelor de tip **Me(a)-TVZ**: **Cu(a1)-TVZ > Fe(a)-TVZ > Zn(a)-TVZ > Mn(a)-TVZ > Ce(a)-TVZ ≈ Co(a)-TVZ > Cu(a2)-TVZ > Ni(a)-TVZ > Na(a)-TVZ**.

Valoarea maximă, 33.7%, a eficienței corespunzând probei **Cu(a1)-TVZ**, s-a decis selectarea acesteia în vederea investigării aptitudinilor sale catalitice, pe mai departe, în conformitate cu factorii de influență menționați anterior (Secțiunea III.3.3.1).

b) Influența timpului de reacție

Influența acestui factor asupra CWAO a fenolului a fost studiată pentru duratele 180,

240, 300 și 360 min. S-a observat creșterea eficienței procesului de oxidare (care a atins un maxim de 33.7% după 6 ore) odată cu creșterea timpului de reacție.

c) Influența concentrației inițiale a soluției apoase de fenol

Concentrațiile inițiale ale soluției fenolice au fost 250, 500, 750, 1000 și 1250 mg/L. Așa cum se poate observa din Figura 10, odată cu creșterea concentrației inițiale a fenolului până la valoarea de 1000 mg/L, a avut loc creșterea, în paralel, a valorilor CCO. La depășirea acestei limite de concentrație inițială, s-a constatat o scădere a eficienței procesului de oxidare posibil datorită limitărilor difuzionale induse de creșterea numărului de molecule de fenol raportate la suprafața disponibilă a catalizatorului.

d) Influența debitului de aer

Influența acestui parametru a fost examinată pentru valorile 20, 30, 40, 50 și 60 L/h, restul condițiilor fiind identice cu cele anterioare. Eficiența maximă a procesului, 33.7%, a fost atinsă la un debit de aer de 60 L/h. Creșterea debitului de aer peste această valoare a dus la o scădere a valorilor CCO, fapt care s-ar putea datora limitării difuziei oxigenului spre suprafața catalizatorului și deci a adsorbției acestuia la debite de aer mărite.

e) Influența cantității de catalizator

Creșterea cantității de catalizator, până la 4 g s-a reflectat în creșterea valorilor CCO, datorită măririi numărului de centri activi de pe suprafața acestuia. La creșterea în continuare a cantității de catalizator (5 g) s-a observat scăderea valorii CCO (implicit a randamentului) procesului de oxidare, cel mai probabil datorită aglomerării particulelor de catalizator, având ca rezultat limitarea accesului reactanților la centrul activi ai acestuia.

f) Influența temperaturii

Se poate observa că valorile CCO au crescut odată cu creșterea temperaturii de reacție. În condițiile exotermicității oricărui proces de oxidare, influența pozitivă a creșterii temperaturii asupra eficienței s-a datorat, evident, unor factori cinetici constând din accelerarea prin activare a procesului chimic în același interval de timp.

III.3.3.3. Rezultatele CWAO asupra fenolului în cazul utilizării reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix

Particularitatea amplasării catalizatorului în *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix* a implicat examinarea influenței aceluiași factori ca în cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare* precum și cea a granulației catalizatorului.

a) Influența naturii metalului

Valorile CCO au fluctuat într-un interval destul de larg, 21.6-53.9% (cu un maxim pentru proba **Cu(c1)-TVZ**), ceea ce ne-a permis următoarea ierahizare descrescătoare a eficienței

catalitice a probelor **Me-TVZ** investigate: **Cu(c1)-TVZ > Ce(c)-TVZ > Zn(c)-TVZ > Cu(c2)-TVZ ≈ Ni(c)-TVZ > Co(c)-TVZ > Fe(c)-TVZ > Mn(c)-TVZ > Na(c)-TVZ**.

Drept care, în vederea stabilirii, în continuare, a rolului altor factori de influență în procesul CWAO asupra fenolului în *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix* (concentrația inițială a soluției fenolice, debitul de aer și temperatura) a fost aleasă, preliminar, proba **Cu(c1)-TVZ** (vezi mai departe).

b) Influența granulației probelor de Cu(a-d)-TVZ

Într-adevăr, pentru trei dintre probele **Cu(a-d)-TVZ** de diferite granulații (d_{a-d} , Tabelul 1) ale particulelor, s-a observat o creștere de cca. 18% a valorii CCO în favoarea celei **Cu(c1)-TVZ** având $d_{c1} = 0.4-0.6$ mm. Drept care această probă a fost definitiv selectată în vederea studierii, mai departe, a influenței concentrației inițiale a soluției fenolice (C_0 , 750-1250 mg/L), debitului de aer (Q , 20-40 L/h) și temperaturii (T , 50-70 °C).

c) Influența concentrației inițiale a soluției fenolice

Concentrațiile inițiale ale soluției fenolice au fost de 750, 1000 și 1250 mg/L. Așa cum se poate observa din Figura 16, creșterea concentrației inițiale a fenolului a avut drept consecință creșterea valorilor CCO până la 53.9% ($C_0 = 1000$ mg/L) urmată de o scădere notabilă.

d) Influența debitului de aer

Studiul influenței debitului de aer în *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix* a fost realizat pentru valori Q de 20, 30, 40 L/h, restul condițiilor ($m = 1$ g catalizator, $V = 25$ mL, $C_0 = 1000$ mg/L, $T = 60$ °C, $t = 360$ min) rămânând aceleași cu cele din Figura 14. Deși valoarea maxim atinsă a eficienței a fost de 62.4% ($Q = 30$ L/h), a fost observată și tasarea stratului de catalizator împiedicând, astfel, pătrunderea aerului în soluție. Am fost astfel nevoiți să limităm studiul nostru la un debit de aer de 20 L/h, caz în care valoarea eficienței a fost de 53.9%.

e) Influența temperaturii

Conform așteptărilor, a fost observată influența favorabilă a creșterii temperaturii (50 → 70 °C), ea fiind însoțită de creșterea valorilor CCO și respectiv a eficienței procesului (31.0 → 53.9%).

III.3.4. Concluzii

Tuful Vulcanic Zeolitic (**TVZ**) colectat din depozitul Măcicaș (jud. Cluj), a fost modificat, printr-un proces global de schimb cationic de forma **TVZ** → **Na-TVZ** → **Me-TVZ**, cu metale (**Meⁿ⁺**: Na⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ce³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ și Zn²⁺) utilizând diferite granulații (d) ale **TVZ** ($d < 0.2$, 0.2-0.4, 0.4-0.6 și 0.6-0.8 mm). Probele de **TVZ** modificat cu metale au fost caracterizate prin tehnicile SEM-EDX, TEM, XRD, FTIR și S_{BET} . Aspectele structurale majore

observate au constat din (i) identificarea, în fiecare probă de **Me-TVZ** analizată, a prezenței metalului (**Meⁿ⁺**) modificant și (ii) menținerea integrității porozității proprii **TVZ**, urmare a calcinării.

Probele de **Me-TVZ** au fost testate ca și catalizatori în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer (CWAO) a fenolului din soluție apoasă.

În funcție de granulația catalizatorului, reacția a fost realizată în două tipuri de reactoare și anume *reactor termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare* și *reactor termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix*.

Urmare a unei selecții preliminare a probelor de **Me-TVZ**, studiul influenței parametrilor specifici procesului CWAO, i.e., timpul de reacție (t), concentrația inițială a soluției apoase de fenol (C_0), debitul de aer (Q), cantitatea de catalizator (m) și temperatura (T) s-a focalizat pe proba **Cu(a1)-TVZ** ($d_{a1} < 0.2$ mm) în cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare* și respectiv proba **Cu(c1)-TVZ** ($d_{c1} = 0.4-0.6$ mm) în cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix*.

În cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare*, valoarea maximă a eficienței procesului CWAO asupra fenolului, 33.7% (unități CCO), a fost atinsă în condițiile: $T = 60$ °C, $C_0 = 1000$ mg fenol/L, $Q = 60$ L/h, $m[\text{Cu(a1)-TVZ}] = 4$ g, $t = 360$ min.

În cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix*, valoarea maximă a eficienței procesului CWAO asupra fenolului, 53.9% (unități CCO), a fost atinsă în condițiile: $T = 60$ °C, $C_0 = 1000$ mg fenol/L, $Q = 20$ L/h, $m[\text{Cu(c1)-TVZ}] = 1$ g, $t = 360$ min.

În concluzie, operarea într-un *reactor termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix* apare net mai avantajoasă în raport cu varianta *semi-continuuă, cu agitare*.

III.4. UTILIZAREA DIATOMITEI MODIFICATĂ CU METALE TRANZIȚIONALE CA ȘI CATALIZATOR PENTRU ÎNDEPĂRTAREA FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ PRIN PROCEDEUL CWAO

III.4.1. Prepararea Diatomitei modificată cu metale tranziționale

Inițial, Diatomita brută (**D**) a fost supusă unui proces de măcinare și apoi separare granulometrică în urma căreia au fost obținute trei fracții (**a-c**) cu granulațiile d_a (mm) < 0.2 (simbol **a**), $d_b = 0.2-0.4$ (simbol **b**) și $d_c = 0.4-0.6$ (simbol **c**) mm.

Fiecare fracție (**a-c**) a fost spălată de câteva ori cu apă distilată pentru îndepărtarea particulelor fine și, în final, uscată la 105 °C timp de 24 h. Probele astfel obținute se vor numi în continuare „probe prelucrate”, notate (**a**, **b** sau **c**)-**D**.

Mai departe, probele (**a-c**)-**D** au fost supuse unui proces de impregnare prin adsorbție

constând din punerea în contact cu soluția de sare precursoră (0.5N) a cationului metalic, la un raport solid : soluție de 1 g (a-c)-D : 10 mL soluție, timp de 24 h, sub ultrasonare.

Impregnarea sub ultrasonare (aplicată cu mici modificări conform Huang *et al.*, 2012), s-a realizat în următoarele condiții: temperatura ambiantă, putere 100 W, timp de 10 min. După ultrasonare, solidul s-a recuperat prin filtrare, s-a spălat de câteva ori cu apă distilată și s-a uscat la 105 °C (24 h), iar în final s-a calcinat la 250 °C (4 h, viteza de încălzire de 4 °C/min).

În scopul comparării metodelor de modificare, s-a aplicat și metoda de impregnare sub agitare magnetică fără ultrasonare, anterior folosită în cazul preparării catalizatorilor pe bază de TVZ modificat cu metale tranziționale dar prin schimb cationic (Capitolul III, Secțiunea III.3.1). Astfel, o probă de (a)-D a fost pusă în contact cu o soluție de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.5N timp de 24 h sub agitare (500 rot/min). După filtrare și uscare la 105 °C, proba a fost calcinată la 250 °C (4 h, viteza de încălzire de 4 °C/min). Proba astfel obținută a fost notată, simplu, **Cu-D**.

Tabelul 5. Notăția probelor de Diatomită (D) modificată cu metale (Me-D), sarea precursoră și granulațiile d_{a-c} aferente D

Notăția	Sarea precursoră	d_{a-c} (mm)
(a)-D	-	
Cu(a)-D	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$d_a < 0.2$ (a)
Ce(a)-D	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Fe(a)-D	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
Ni(a)-D	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Mn(a)-D	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Co(a)-D	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Zn(a)-D	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
(b)-D	-	
Cu(b)-D	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$d_b = 0.2-0.4$ (b)
(c)-D	-	
Cu(c)-D	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$d_c = 0.4-0.6$ (c)
Ce(c)-D	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Fe(c)-D	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
Ni(c)-D	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Mn(c)-D	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Co(c)-D	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Zn(c)-D	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	

III.4.3. Rezultatele obținute în urma procesului de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului din soluție apoasă în prezența Diatomitei modificate cu metale tranziționale ca și catalizator

III.4.3.1. Condiții generale

În cazul reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare, experimentul tipic a fost condus în următoarele condiții: 100 mL soluție fenolică de concentrație 1000 mg/L și 4 g de catalizator s-au introdus în reactor, iar agitare magnetică s-a fixat la 500 rot/min, turație considerată ca acoperitoare. Temperatura de reacție a fost de 60 °C la un debit de aer de 60 L/h, timp de 360 min. Experimentul analog dar fără catalizator (**WAO** - *Wet Air Oxidation*) ca și cel

în prezenta probei martor, **(a)-D**, s-au realizat în aceleași condiții cu cele de mai sus. Toate experimentele s-au realizat de 3 ori, drept care rezultatele ce urmează a fi discutate reprezintă valori mediate. În vederea stabilirii condițiilor optime de desfășurare a procesului CWAO a fenolului în *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare*, s-au studiat următorii factori de influență: natura metalului, concentrația soluției fenolice (C_0 , 750 - 1250 mg/L), debitul de aer (Q , 20 - 70 L/h), cantitatea de catalizator (m , 2 - 5 g) și temperatura (T , 40 - 70 °C).

În cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix* experimentul tipic a fost condus în următoarele condiții: 25 mL soluție fenolică (C_0 , 1000 mg/L), 1 g catalizator, la o temperatura de 60 °C și un debit de aer de 20 L/h timp de de 360 min. Reactorul a fost amplasat pe un scuturător tridimensional (50 rot/min).

Pentru stabilirea conținutului în specii organice în soluție s-a utilizat metoda Consumului Chimic de Oxigen (CCO). Eficiența procesului de oxidare a fost determinată prin metoda titrimetrică cu KMnO_4 (CCO-Mn) (Liteanu, 1969), discutată în detaliu în Capitolul I.

III.4.3.2. *Rezultatele CWAO asupra fenolului în cazul utilizării reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare*

Preliminar, au fost determinate comparativ eficiențele CWAO (% CCO), obținute pentru catalizatorii **Cu-D** (preparat prin impregnare doar sub agitare magnetică) și **Cu(a)-D** (preparat prin impregnare sub ultrasonare), în aceleași condiții de reacție (60 °C, 60 L/h, 1000 mg/L, 100 mL, 4 g, 360 min). Acestea au fost 13.4% (**Cu-D**) și 42.7% (**Cu(a)-D**), fapt care a justificat aplicarea procesului de preparare prin impregnare prin adsorbție sub ultrasonare.

a) Influența naturii metalului

S-au putut, astfel, ierarhiza catalizatorii, în sensul descrescător al eficienței, după cum urmează: **Cu(a)-D > Ni(a)-D > Ce(a)-D \approx Co(a)-D > Zn(a)-D > Mn(a)-D > Fe(a)-D > (a)-D**.

Valorile eficienței s-au situat în intervalul 9.2-42.7%, maximul corespunzând catalizatorului **Cu(a)-D**. Drept care s-a decis, în continuare, utilizarea **Cu(a)-D** pentru studierea factorilor de influență.

b) Influența concentrației inițiale a soluției apoase de fenol

Studiul s-a realizat pentru valori inițiale C_0 ale soluției de fenol din intervalul 750-1250 mg/L. Valoarea CCO maximă, 42.7%, s-a obținut în cazul concentrației inițiale de 1000 mg/L.

c) Influența debitului de aer

Valoarea maximă a CCO, 42.7%, a fost atinsă la un debit de aer de 60 L/h. În fapt, odată cu creșterea debitului de aer, a fost observată și creșterea valorilor CCO ceea ce ne-a sugerat că procesul de difuzie a oxigenului ar putea fi o etapă determinantă de viteză în procesul de oxidare

catalitică. Cu toate acestea, la un debit de aer mai mare de 60 L/h, i.e., 70 L/h, valoarea CCO a scăzut cu cca. 10 % față de maximum anterior.

d) Influența cantității de catalizator

Astfel, creșterea cantității de catalizator, până la 4 g, a determinat creșterea valorilor CCO, datorită măririi numărului de centri activi de pe suprafața catalizatorului. Totuși, dacă a fost mărită, în continuare, cantitatea de catalizator (5 g), s-a observat scăderea valorilor CCO cu cca. 10% (implicit și a eficienței procesului de oxidare) fapt datorat, cel mai probabil aglomerării particulelor de catalizator, consecința imediată fiind limitarea difuziei oxigenului.

e) Influența temperaturii

Influența pozitivă a creșterii temperaturii a fost observată până la valoarea de 60 °C (42.7% CCO), cu fluctuații minore ale CCO ($\pm 2\%$) corespunzătoare unor variații de ± 10 °C.

Notăm faptul că deși s-au investigat toate probele de Diatomită modificată cu metale, **Me-D**, în cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix*, nu s-au efectuat și experimente în vederea stabilirii condițiilor optime de reacție, deoarece Diatomita (**D**) este un material natural foarte asemănător cu Tuful Vulcanic Zeolitic (**TVZ**, discutat în Secțiunea III.3). Într-adevăr, ambele sunt materiale mezoporoase având valori ale suprafeței specifice și volumului porilor foarte apropiate, i.e., proprietăți structurale similare.

Având în vedere și faptul că în *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare* condițiile optime, în cazul utilizării catalizatorilor **Me-TVZ** și a celor **Me-D**, s-au considerat a fi comparabile, în cazul *reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix* nu s-au mai determinat condițiile optime fiind, rezonabil, extrapolate cele stabilite anterior pentru **Me-TVZ** (Secțiunea III.3.3.3).

III.4.3.3. Rezultatele CWAO asupra fenolului în cazul utilizării reactorului termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix

Având în vedere, încă o dată, particularitatea amplasării catalizatorului în *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix*, a fost necesară stabilirea granulației optime a probelor de **Me-D**. Preliminar, în cazul catalizatorilor **Cu(b)-D** ($d_b = 0.2-0.4$ mm) și **Cu(c)-D** ($d_c = 0.4-0.6$ mm), valorile E (%CCO) au fost de 51.1% și respectiv de 54.2%. Drept care, granulația d_c a fost selectată în vederea stabilirii influenței naturii metalului.

Valorile CCO s-au situat în intervalul 41.0-66.0%, cu un maxim corespunzând catalizatorului **Fe(c)-D**. S-a putut astfel realiza următoarea ierarhizare descrescătoare a eficienței catalizatorilor: **Fe(c)-D** > **Zn(c)-D** > **Cu(c)-D** ~ **Ni(c)-D** > **(c)-D** > **Mn(c)-D** > **Ce(c)-D** > **Co(c)-D**.

III.4.4. Concluzii

Diatomita, colectată din depozitul de la Minișul de Sus (județul Arad), prelucrată și separată în fracții de diferite granulații ($d < 0.2$, $0.2-0.4$, $0.4-0.6$ și $0.6-0.8$ mm) a fost modificată, prin impregnare, cu metale tranziționale (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} și Zn^{2+}) urmată de calcinare.

Probele de Diatomită modificată cu metale au fost inițial caracterizate prin SEM-EDX, XRD, FTIR și S_{BET} . Structura poroasă a Diatomitei nu s-a distrus prin calcinare.

Probele astfel obținute și caracterizate au fost testate ca și catalizatori în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer (CWAO) a fenolului din soluție apoasă.

În acest scop s-au folosit două tipuri de reactoare, *reactor termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare* și *reactor termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix*. Opțiunea pentru un anumit tip de reactor a fost condiționată de granulația (d) catalizatorului diatomitic.

În *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare* ($d < 0.2$ mm), studiul factorilor de influență asupra CWAO (concentrația inițială a fenolului, debitul de aer, cantitatea de catalizator și temperatură) a evidențiat proba **Cu(a)-D** drept cea mai performantă (valoare CCO de 42.7%) în condițiile: C_0 (1000 mg/L), Q_n (60 L/h), m (4 g catalizator) și T (60 °C).

În *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix* ($d = 0.4-0.6$ mm) cele mai bune rezultate au fost consemnate pentru proba **Fe(c)-D** (CCO 66.0%). În acest caz, influența parametrilor uzuali (vezi mai sus) asupra CWAO a fenolului nu a fost studiată datorită similitudinii structurale dintre cele două materiale naturale, Tuful Vulcanic Zeolitic (**TVZ**) și Diatomită (**D**), fiind de așteptat aceeași situație și în ceea ce privește formele lor modificate cu metale, i.e. **Me(a-d)-TVZ** vs. **Me(a-c)-D**.

În fine, identic cu situația întâlnită în cazul catalizatorilor pe bază de Tuf Vulcanic Zeolitic modificat cu metale (Secțiunea III.3.4.), și în cazul Diatomitei modificate cu metale operarea în *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu strat fix* față de cea în *reactorul termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare* a fost regăsită ca fiind cea mai eficientă.

III.5. UTILIZAREA XEROGELULUI DE CARBON DOPAT CU METALE TRANZIȚIONALE CA ȘI CATALIZATOR PENTRU ÎNDEPĂRTAREA FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ PRIN PROCEDURE CWAO

III.5.1. Prepararea Xerogelului de Carbon dopat cu metale tranziționale

Prepararea Xerogelului de Carbon dopat cu metale (**Me-XC**) s-a realizat prin schimb cationic urmat de piroliză. Astfel, cationul K^+ (mobil) din gelul organic **K-GO** apos a putut fi înlocuit cu cationi metalici prin simpla imersare în soluții apoase 0.1 M ale acestora. Cationii

metalici folosiți la doparea **XC** au fost: Ce^{3+} , Co^{2+} și Ni^{2+} , Fe^{3+} și Zn^{2+} (Tabelul 8).

Tabelul 8. Notățiile probelor de Xerogel de Carbon dopat cu Metale (**Me-XC**) în condițiile de preparare prin schimb cationic ale acestora

Proba	Cation metalic	Sarea precursorare	Solvent	Nr. de schimbări / soluție proaspătă, mL*
K-XC	K^+	K_2CO_3	-	-
Ce(E2)-XC	Ce^{3+}	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Etanol (E)	2/150
Co(1E2)-XC	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Co(2E2)-XC	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Ni(E2)-XC	Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Etanol (E)	3/150
Co(E3)-XC	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Ni(E3)-XC	Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Co(A2)-XC	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Apă bidistilată (A)	2/150
Ni(A2)-XC	Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Ce(A3)-XC	Ce^{3+}	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Apă bidistilată (A)	3/150
Fe(A3)-XC	Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		
Zn(A3)-XC	Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Co(A3)-XC	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Ni(A3)-XC	Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Co(A3)-AC	Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		

*2/150 - soluția cationului metalic 0.1M s-a schimbat de 2 ori (la un interval de timp de 24 h) pe parcursul a 72 h, la o schimbare folosindu-se 150 mL soluție, 3/150 - soluția cationului metalic 0.1M s-a schimbat de 3 ori (la un interval de timp de 24 h) pe parcursul a 72 h, la o schimbare folosindu-se 150 mL soluție.

III.5.3. Rezultatele obținute în urma procesului de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului din soluție apoasă în prezența Xerogelului de Carbon dopat cu metale tranziționale ca și catalizator

III.5.3.1. Studiul influenței parametrilor de reacție ai CWAO a fenolului

Experimentele CWAO a fenolului s-au realizat într-un reactor termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare magnetică, funcționând la presiune atmosferică. Pentru exprimarea eficienței (*E*) catalizatorilor **Me-XC** s-a utilizat metoda Carbonului Organic Total (COT).

Studiul din titlu s-a realizat utilizând, preliminar, proba **Co(2E2)-XC**.

a) Influența concentrației inițiale a fenolului

A fost observată creșterea valorii COT până la 40.4%, în paralel cu creșterea concentrației inițiale de fenol până la 150 mg/L, urmată de o diminuare semnificativă (30.3%) pentru o valoare C_0 de 175 mg/L. Faptul s-ar putea datora limitării difuzionale, cauzată de aglomerarea de molecule de fenol pe suprafața catalitică, odată cu creșterea concentrației inițiale a acestuia, în condițiile menținerii unei cantități constante de catalizator.

b) Influența debitului de aer

Valoarea *E* maximă (COT 36.3%) a fost o consecință a creșterii debitului de aer până la 40 L/h. La creșterea în continuare a debitului de aer, 60 L/h, valoarea COT a scăzut la 21.1% cel mai probabil datorită faptului că difuzia oxigenului spre suprafața catalizatorului și adsorbția acestuia la debite de aer mai mari a fost limitată.

c) Influența cantității de catalizator

A fost observată o creștere a valorilor COT (24.1 → 71.5%) în paralel cu cea a cantității de catalizator (0.05 → 0.15 g), urmată de o scădere ușoară, 69.8% ($m = 0.20$ g), datorită limitărilor difuzionale ce apar odată cu creșterea masei solidului.

d) Influența temperaturii

Astfel, pe intervalul de temperaturi 20-50 °C, media valorilor COT s-a situat în jur de 36±2% cu o creștere semnificativă, 55.1%, atinsă însă doar la 60 °C. Depășirea acestei temperaturi a dus la scăderea valorilor COT.

Notăm în final și rezultatul preliminar al reutilizării catalizatorului uzat **Co(2E2)-XC** (regenerare prin piroliză la 750 °C timp de 2 ore în atmosferă de Argon) în condițiile arătate în Figura 37 ($T = 20$ °C; $Q = 40$ L/h; $C_0 = 100$ mg/L; $V = 25$ mL; $m = 0.15$ g catalizator; $t = 180$ min). Valoarea COT obținută a fost de numai 32% (față de 71.5%). Această diminuare severă poate fi atribuită levigării metalului din matricea catalizatorului sau modificării structurii catalizatorului.

III.5.3.2. Studiul comparativ al eficienței catalitice a probelor de Xerogelului de Carbon dopat cu metale tranziționale în procesul CWAO al fenolului în funcție de condițiile de preparare a acestora

Studiul din titlu s-a realizat într-un reactor termostatat, în regim semi-continuu, cu agitare, funcționând la presiune atmosferică. Experimentele s-au realizat folosind 25 mL soluție fenolică de concentrație 100 mg/L, 0.1 g catalizator ($d < 250$ μm), la 25 °C, la un debit de aer de 40 L/h și un timp de reacție de 180 min. În scop comparativ, s-a efectuat și reacția de oxidare umedă cu aer, fără catalizator, (**WAO** – *Wet Air Oxidation*), precum și cea în prezența probei martor, i.e. CWAO / **K-XC**, în condiții identice cu cele de mai sus.

Pe baza datelor experimentale, s-a putut realiza următoarea ierarhizare a eficienței catalizatorilor de tip **Me(E2)-XC**: **Co(2E2)-XC** > **Co(1E2)-XC** ≅ **Ce(E2)-XC** > **Ni(E2)-XC** > **K-XC**. Valoarea COT scăzută în cazul utilizării **K-XC**, 3.3%, poate fi atribuită reținerii prin adsorbție a fenolului pe suprafața xerogelului de carbon.

Referitor la modul de preparare prin schimb cationic, în funcție de solventul folosit, (Tabelul 8) al probelor **Me-XC** (cu rol ulterior CWAO-catalitic) s-au putut observa câteva aspecte relevante, de exemplu în cazul probelor **Ni-XC**. Deși valoarea COT pentru catalizatorul **Ni(A3)-XC** (48.6%) a fost superioară celei obținute în cazul **Ni(E3)-XC** (40.3%), s-a putut aprecia și că procesul de schimb cationic, în triplicat, a avut loc printr-un mecanism similar (Apa bidistilată vs. Etanol). Dimpotrivă, în cazul catalizatorilor **Ni(E2)-XC** (COT 16.1%) și **Ni(A2)-XC** (COT 34.3%), obținuți prin schimb cationic în duplicat, creșterea valorii COT a fost, după

cum se constată, mult mai semnificativă. În ansamblu s-a observat nu numai influența pozitivă a utilizării Apei bidistilate vs. Etanol în procesul de schimb cationic ci și acela, în fond așteptat, al creșterii numărului de schimburi aferent, **2** vs. **3**. Observațiile de mai sus au fost validate și în cazul catalizatorilor **Co-XC**.

Într-adevăr, comparând catalizatorii **Co(2E2)-XC** (COT 54.1%) și **Co(A2)-XC** (COT 59.5%) s-a putut re-confirma superioritatea schimbului cationic, i.e., două schimburi, în cazul utilizării Apei bidistilate vizavi de Etanol cu influența directă asupra eficienței catalitice.

Mai departe, din compararea eficienței catalitice a probelor **Co(1E2)-XC** [COT 54.1%, precursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] și **Co(2E2)-XC** [COT 36.3%, precursor $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], preparate în condiții identice, a rezultat influența benefică a existenței, ca și contraion, a celui azotat (NO_3^-) față de acetat (CH_3COO^-) în procesul de schimb cationic.

Valoarea COT în procesul CWAO al fenolului în prezența catalitică a probei de Aerogel de Carbon **Co(A3)-AC** a fost de 68.8% iar cea a **Co(A3)-XC** sensibil apropiată, 67.5%. Deoarece ambele probe au fost preparate în condiții identice ale schimbului cationic (Tabelul 8), utilizarea Aerogelului de Carbon dopat cu metale, **Co(A3)-AC**, în procesul CWAO al fenolului, nu ne-a apărut sustenabilă, prepararea fiind mult mai costisitoare, i.e., datorită necesității uscării în condiții supercritice.

În concluzia celor de mai sus, cea mai eficientă metodă de preparare a **Me-XC** a fost cea în care s-a folosit, ca precursor, azotatul cationului metalic, Apa bidistilată ca solvent iar numărul de schimburi ale soluției cationului metalic, **3** (Tabelul 8).

Drept care, în final, eficiențele catalitice ale probelor **Me(A3)-XC**, a fost examinate, în mod comparativ. S-a putut astfel realiza următoarea ierarhizare descrescătoare a eficiențelor catalitice ale probelor **Me(A3)-XC**: **Co(A3)-XC** > **Ce(A3)-XC** > **Fe(A3)-XC** > **Ni(A3)-XC** > **Zn(A3)-XC**.

III.5.4. Concluzii

Probele de Xerogel de Carbon dopat cu metale (Ce^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} și Ni^{2+}), **Me-XC**, obținute prin procesul sol-gel în cazul reacției de policondensare a sării de potasiu a acidului 2,4-dihidroxibenzoic cu formaldehida, în prezența de K_2CO_3 și apoi schimb cationic, au fost testate ca și catalizatori în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer (CWAO) a fenolului din soluție apoasă.

Comparând eficiențele catalitice prin valori COT ale probelor **Me-XC** preparate prin diferite variante de schimb cationic, i.e., seria **Ni-XC** vs. seria **Co-XC**, s-au observat valori COT maxime în cazurile utilizării Apei bidistilate (**A**) ca solvent și 3 schimburi de soluție proaspătă a cationului metalic (**A3**).

Probele **Me-XC** au fost caracterizate prin SEM-EDX, TEM, XRD, FTIR și S_{BET} . Aceste analize au arătat probele **Me-XC** ca fiind materiale monolitice, cu suprafețe specifice mari și o bună dispersie a nanoparticulelor de metal. Histerezele probelor **Me-XC** au fost de tip IV, în acord cu o structură mezoporoasă, în timp ce distribuția mărimii porilor a fost una de tip Gaussian, cu un diametru maxim al porilor de 5 nm, suprafețe specifice în intervalul 115-275 m²/g și volumul specific al porilor în intervalul 0.112-0.190 cm³/g.

Valorile COT maxime au fost observate în cazul probelor **Co-XC** și anume de 67.5% [**Co(A3)-XC**, în condițiile: $T = 20$ °C; $Q = 40$ L/h; $C_0 = 100$ mg/L; $V = 25$ mL; $m = 0.10$ g catalizator; $t = 180$ min] și 71.5% [**Co(2E2)-XC**, în condițiile: $T = 20$ °C; $Q = 40$ L/h; $C_0 = 100$ mg/L; $V = 25$ mL; $m = 0.15$ g catalizator; $t = 180$ min, Figura 41). În cazul experimentelor efectuate în absența de catalizator (WAO) sau în prezența probei martor **K-XC** (CWAO), reacția de oxidare nu a avut loc (COT < 3.5%).

Rezultatele obținute la reutilizarea catalizatorului **Co(2E2)-XC** uzat au arătat că după regenerarea acestuia, randamentul procesului de oxidare a fenolului a scăzut cu cca. 55%, în aceleași condiții de reacție, probabil datorită levigării metalului din matricea XC sau modificării structurii catalizatorului.

S-a demonstrat că Xerogelul de Carbon dopat cu metale poate fi utilizat cu succes drept catalizator în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului din soluție apoasă.

III.6. STUDIU CINETIC COMPARATIV AL PROCESULUI DE OXIDARE CATALITICĂ UMEDĂ CU AER (CWAO) A FENOLULUI DIN SOLUȚIE APOASĂ ÎN PREZENȚA UNOR CATALIZATORI PE BAZĂ DE TUF VULCANIC ZEOLITIC ȘI DIATOMITĂ MODIFICATE CU METALE TRANZIȚIONALE PRECUM ȘI A XEROGELULUI DE CARBON DOPAT CU METALE TRANZIȚIONALE

În finalul studiilor de eficiență catalitică în procesul CWAO asupra fenolului în prezența materialelor din titlu, ni s-a părut interesantă și o investigație cinetică comparativă, prin mijloace HPLC, selectând proba cea mai performantă din punct de vedere catalitic din fiecare dintre cele trei clase examinate **Me-TVZ**, **Me-D** și **Me-XC**. Acestea au fost: **Cu(c1)-TVZ**, **Fe(c)-D** și **Co(A3)-XC**.

Intermediarii procesului CWAO în cazul fenolului fiind deja bine documentați de către alți autori (Santos *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2003; Zhao *et al.*, 2010) dar în prezența altor catalizatori, discuția din prezenta Secțiune se va limita doar la comentarea unor aspecte de bază în ceea ce privește rezultatele obținute la utilizarea catalizatorilor noștri de mai sus.

III.6.1. Monitorizarea prin HPLC

a) Aparatura

Eșantionarea s-a realizat direct din amestecul de reacție (catalizator și soluția fenolică apoasă), la fiecare 30 min, pe toată durata reacției de oxidare. Eșantioanele au fost analizate prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (*High Performance Liquid Chromatography – HPLC*)

III.6.2. Rezultate comparative

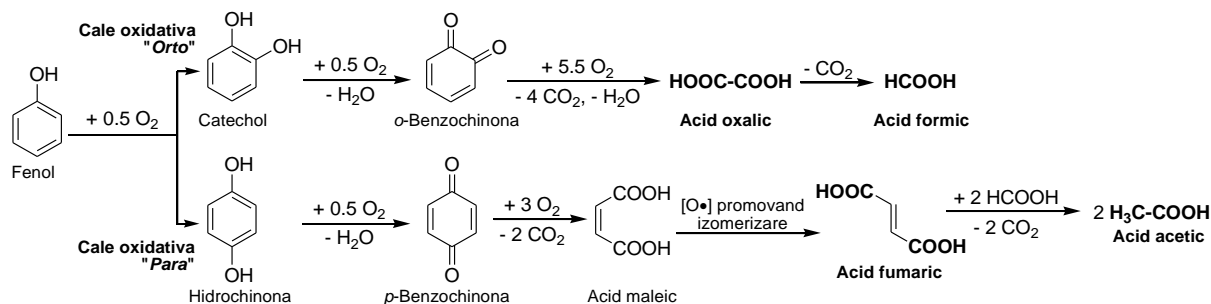
Deoarece natura homolitică a procesului CWAO a fenolului este deja bine documentată (Santos și Yustos, 2002; Wu *et al.*, 2003; Zhao *et al.*, 2012), am limitat discuția noastră la doar câteva observații de bază.

Condițiile de realizare a CWAO pentru fiecare dintre cei trei cei mai eficienți catalizatori (conform valorilor CCO sau COT) au fost cele anterior determinate și reamintite aici:

- **Cu(c1)-TVZ** și **Fe(c)-D** ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 1000\text{ mg/L}$, $Q = 30\text{ L/h}$, $m = 1\text{ g}$ catalizator, $t = 360\text{ min.}$, Secțiunile III.3.3 și III.4.3)
- **Co(A3)-XC** ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 100\text{ mg/L}$, $Q = 40\text{ L/h}$, $m = 0.15\text{ g}$ catalizator, $t = 180\text{ min.}$, Secțiunea III.5.3).

Conform monitorizării prin HPLC, în primele 30 min. de desfășurare a CWAO, singurul proces observat ca având loc a constat din mineralizarea completă a fenolului. În acest interval de timp, concentrația inițială a fenolului a scăzut, în ordine descrescătoare, cu 39% [în prezența catalitică a **Co(A3)-XC**] > 28% [în prezența catalitică a **Fe(c)-D**] > 25% [în prezența catalitică a **Cu(c1)-TVZ**]. De-abia după primele 30 min. de reacție s-au identificat, doar în urme, acizii oxalic, acetic, formic și fumaric.

La finalul procesului CWAO, concentrația soluției fenolice a scăzut cu ~86%, ~65% și respectiv ~64% în cazul catalizatorului **Co(A3)-XC** (180 min), **Fe(c)-D** și **Cu(c1)-TVZ** (360 min). Drept care, conform datelor din literatură (Stüber *et al.*, 2005; Quintanilla *et al.*, 2006; Doluda *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014), căile oxidative de reacție propuse în studiul nostru au fost în număr de două, “Orto” și “Para” (Schema 7).



Schema 7. Căile oxidative ale reacției CWAO a fenolului, în prezența catalizatorilor **Cu(c1)-TVZ**, **Fe(c)-D** și **Co(A3)-XC** (în bold: produșii organici de oxidare identificați prin HPLC)

După cum se poate remarca, conform datelor noastre, cele două căi oxidative nu au interferat decât în stadiile finale când, în mod clasic, acidul formic s-a comportat ca agent de reducere a acidului fumaric, având drept rezultat formarea de acid acetic ale cărui “urme” au fost dominante cantitativ față de cele ale acidului oxalic în toate situațiile.

III.6.3. Reacția CWAO a fenolului: analiza cinetică

Analiza cinetică a reacției CWAO a fenolului a constat din determinarea constantelor de viteză, k_{obs} (calculate din forma integrată a legii de viteză) și, cu ajutorul lor, k_{cat} . În toate cele trei cazuri examinate, s-a pornit de la premisa unei cinetici de ordin *pseudo*-I, având în vedere excesul mare de aer (debit de aer = 30-40 L/h), i.e., concentrația oxigenului a fost considerată, în mod firesc, practic constantă pe toată durata procesului, conform solubilității sale: 5 mg/L (la 60 °C) și 9 mg/L (la 20 °C) (https://www.engineeringtoolbox.com/air-solubility-water-d_639.html).

Parametrii deduși din aplicarea modelului cinetic de ordin *pseudo*-I sunt prezentați în Tabelul 15.

Tabelul 15. Parametrii modelului cinetic de ordin *pseudo*-I ai reacției CWAO a fenolului în prezența catalitică a probelor **Cu(c1)-TVZ**, **Fe(c)-D** și **Co(A3)-XC**

Catalizator	Concentrația inițială a fenolului (C_0) la $t = 0$				Parametri cinetici de ordin <i>pseudo</i> -I deduși conform: $\ln C_t = -k_{obs}t + \ln C_0$ $k_{cat} = k_{obs} / C_{cat}$	
	$(C_0)_{exp}$ (mg/L)	$\ln(C_0)_{exp}$	$\ln(C_0)_{calc}$	Eroare* (%)	k_{cat}^{**} (L/min·g)	R^2/n^{***}
Cu(c1)-TVZ	1000	6.9078	6.7069±0.0193	2.91	$(0.0605±0.0021) \cdot 10^{-3}$	0.0823
Fe(c)-D	1000	6.9078	6.6335±0.0212	3.97	$(0.0473±0.0024) \cdot 10^{-3}$	0.0812
Co(A3)-XC	100	4.6052	4.0420±0.2210	8.82	$(1.4183±0.3150) \cdot 10^{-3}$	0.1392

*Calculat conform ecuației: $\{[\ln(C_0)_{exp} - \ln(C_0)_{calc}] / \ln(C_0)_{exp}\} \times 100$

**Calculat conform relației $k_{cat} = k_{obs} (\text{min}^{-1}) / C_{cat} (\text{g/L})$

***Număr de determinări (puncte) conform Figurii 43.

Parametrii listați în Tabelul 15 au confirmat în mod convingător valabilitatea modelului cinetic *pseudo*-I asumat, prin valori R^2 apropiate de unitate și limite ale preciziei de determinare a valorii k_{cat} de ±5.1% [în cazul **Fe(c)-D**], ±3.5% [în cazul **Cu(c1)-TVZ**] dar ± 22% [în cazul **Co(A3)-XC**]. Erorile valorilor $\ln(C_0)_{exp}$ față de $\ln(C_0)_{calc}$ au fost mai mici de 10% în limitele de precizie ale acesteia din urmă de ±0.3-5.5%. La utilizarea catalizatorului **Co(A3)-XC**, valoarea constantei de viteză (k_{cat}) a fost de cca. 23 ori mare decât cea întâlnită în cazul catalizatorului **Cu(c1)-TVZ** și de cca. 30 ori mai mare decât în cazul catalizatorului **Fe(c)-D**, fapt care a desemnat catalizatorul **Co(A3)-XC** ca fiind, de departe, cel mai eficient în procesul de oxidare catalitică umedă cu aer a fenolului din soluție apoasă, în acord și cu randamentele observate.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Aivalioti M., Vamvasakis I., Gidakos E., BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 178, 136-143.
- Alpat S.K., Ozbayrak O., Alpat S., Akcay H., The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 151, 213-220.
- Alver E., Metin A.Ü., Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 200-202, 59-67.
- Arellano-Cardenas S., Lopez-Cortez S., Cornejo-Mazon M., Mares-Gutierrez J.C., Study of malachite green adsorption by organically modified clay using a batch method, *Applied Surface Science*, **2013**, 280, 74-78.
- Arroyo L.J., Li H., Teppen B.J., Boyd S.A., A simple method for partial purification of reference clays, *Clays and Clay Minerals*, **2005**, 53(5), 512-520.
- Atun G., Tunçay M., Hisarlı G., Talman R.Y., Hoşgörmez H., Adsorption equilibria between dye and surfactant in single and binary systems onto geological materials, *Applied Clay Science*, **2009**, 45, 254-261.
- Bhattacharyya K.G., SenGupta S., Sarma G.K., Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water, *Applied Clay Science*, **2014**, 99, 7-17.
- Bulut E., Ozacar M., Ayhan Sengil I., Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 115, 234-246.
- Bulut E., Ozacar M., Ayhan Sengil I., Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, **2008a**, 154, 613-622.
- Caliskan N., Riza Kul A., Alkan S., Sogut E.G., Alacabey I., Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 193, 27-36.
- Chen Q.C., Wu Q.S., Preparation of carbon microspheres decorated with silver nanoparticles and their ability to remove dyes from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **2015**, 283, 193-201.

- Chen S., Zhang J., Zhang C., Yue Q., Li Y., Li C., Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, *Desalination*, **2010**, 252, 149-156.
- Costanzo P.M., Baseline studies of the clay minerals society source clays: introduction, *Clays and Clay Minerals*, **2001**, 49(5), 372-373.
- Cotet L.C., Gigh M., Roig A., Popescu I.C., Cosoveanu V., Molins E., Danciu V., Synthesis and structural characteristics of carbon aerogels with a high content of Fe, Co, Ni, Cu, and Pd, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352, 2772-2777.
- Cotet L.C., Măicăneanu A., Danciu V., Mesoporous Carbon Aerogels. Synthesis, characterisation and environmental applications-chapter, In: *Comprehensive Guide for Mesoporous Materials, Volume 1: Synthesis and Characterization*, Nova Science Publishers Inc. New York, **2014**, 203-240.
- Cotet L.C., Roig A., Popescu I.C., Cosoveanu V., Molins E., Danciu V., Synthesis of meso- and macroporous carbon aerogels, *Revue Roumaine de Chimie*, **2007**, 52, 1077-1081.
- Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sulman M.G., Bykov A.V., Lakina N.V., Sidorov A.I., Valetsky P.M., Bronstein L.M., Phenol Catalytic Wet Air Oxidation Over Ru Nanoparticles Formed in Hypercrosslinked Polystyrene, *Topics in Catalysis*, **2013**, 56, 688-695.
- Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sulman M.G., Lakina N.V., Sidorov A.I., Valetsky P.M., Bronstein L.M., Kinetics of phenol oxidation over hypercrosslinked polystyrene impregnated with Pt nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, **2007**, 134, 256-261.
- Elmoubarki R., Mahjoubi F.Z., Tounsadi H., Moustadraf J., Abdennouri M., Zouhri A., El Albani A., Barka N., Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resources and Industry*, **2015**, 9, 16-29.
- Errais E., Duplay J., Darragi F., M'Rabet I., Aubert A., Huber F., Morvan G., Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination*, **2011**, 275, 74-81.
- Han R., Zhang J., Han P., Wang Y., Zhao Z., Tang M, Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 145, 496-504.
- Huang C, Zhang H, Zhao Y. Chen S, Liu Z, Diatomite-supported Pd-M (M = Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogebatation of long-chain aliphatic esters, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 386, 60-65.

- Jin X., Yu B., Chen Z., Arocena J.M., Thring R.W., Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic, and thermodynamic studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, 435, 15-20.
- Kuo C.-Y., Wu C.-H., Wu J.-Y., Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 327, 308-315.
- Liang H., Zhou S., Chen Y., Zhou F., Yan C., Diatomite coated with Fe₂O₃ as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2014**, article in press, 1-8.
- Liang H., Zhou S., Chen Y., Zhou F., Yan C., Diatomite coated with Fe₂O₃ as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2015**, 49, 105-112.
- Măicăneanu A., Bedeleian H., Burcă S., Stanca M. Heavy Metal Ions Removal from Model Wastewaters Using Orasul Nou (Transilvania, Romania) Bentonite Sample, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai Chemia*, **2009**, 54(3), 127-140.
- Măicăneanu A., Bedeleian H., Burcă S., Stanca M., Evaluation of ammonium removal performances of some zeolitic volcanic tuffs from Transylvania, Romania, *Separation Science And Technology*, **2011**, 46, 1621-1630.
- Măicăneanu A., Stanca M., Burca S., Bedeleian H., Fe/ZVT catalysts for phenol total oxidation, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia*, **2008a**, 53(3), 7-23.
- Mârza I., Ghergari L., Frățilă V., Sudrigeanu T., Mureșan I., Bedeleian I., Pop E., Bedö M., Încercări de valorificare a argilelor bentonitice din zona Borzești-Cheile Turzii (jud. Cluj), pentru obținerea cimentului cu grad superior de alb, *Lucrările Simpozionului Valorificarea substanțelor nemetalifere*, Cluj-Napoca, **1983**, 3, 65-73.
- Quintanilla A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J., Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, 67, 206-216.
- Ribeiro R.S., Fathy N.A., Attia A.A., Silva A.M.T., Faria J.L., Gomes H.T., Activated carbon xerogels for the removal of the anionic azo dyes Orange II and Chromotrope 2R by adsorption and catalytic wet peroxide oxidation, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 195-196, 112-121.
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rordríguez S., García-Ochoa F., Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 39, 97-113.

- Stüber F., Font J., Fortuny A., Bengoa C., Eftaxias A., Fabregat A., Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater, *Topics in Catalysis*, **2005**, 33, 3-50.
- Toor M., Jin B., Dai S., Vimonses V., Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, 21, 653-661.
- Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 148, 354-364.
- Wang J., Fu W., He X., Yang S., Zhu W., Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts: Reaction mechanism and pathway, *Journal of Environmental Sciences*, **2014**, 26, 1741-1749.
- Wang L., Wang A., Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 160, 173-180.
- Zhang G., Cai D., Wang M., Zhang C., Zhang J., Wu Z., Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear, and ultrasound, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 165, 106-112.
- Zhao S., Wang X., Huo M., Catalytic wet air oxidation of phenol with air and micellar molybdovanadophosphoric polyoxometalates under room condition, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, 97, 127-134.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ

I. Articole publicate în reviste cotate ISI

1. “Novel metal modified diatomite, zeolite and carbon xerogel catalysts for mild conditions wet air oxidation of phenol: Characterization, efficiency and reaction pathway”

Raluca Pleșa Chicinaș, Emese Gál, Horea Bedelean, Mircea Darabantu, Andrada Măicăneanu *Separation and Purification Technology*, **2018**; 197: 36–46.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.050> (ISI 2016/2017: 3.359)

2. “Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions”

R. Pleșa Chicinaș, H. Bedelean, R. Ștefan, A. Măicăneanu *Journal of Molecular Structure*, **2018**; 1154: 187–195.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.038> (ISI 2016/2017: 1.753)

3. “Preparation, characterization, and testing of metal-doped carbon xerogels as catalysts for phenol CWAO”

Raluca Pleșa Chicinaș, L. Cosmin Cotet, Andrada Măicăneanu, Mihai Vasilescu, Adriana Vulpoi *Environmental Science and Pollution Research*, **2017**; 24: 2980–2986.

<https://doi.org/10.1007/s11356-016-8073-3> (ISI 2016/2017: 2.741)

4. “Romanian (Măcicaș) zeolitic volcanic tuff for malachite green removal”

Raluca Pleșa Chicinaș, Horea Bedelean, Andrada Măicăneanu *Studia UBB Chemia*, LXI, **2016**; 4: 243–254. (ISI 2016: 0.244)

5. “Characterization of Romanian bentonitic clays for the removal of dyes from wastewater”

Raluca Pleșa Chicinaș, Adriana Tănase, Horea Bedelean, Andrada Măicăneanu *Analytical Letters*, **2016**; 49: 2686–2701.

<https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1116004> (ISI 2016/2017: 1.15)

6. “Catalytic wet air oxidation of phenol using metal modified zeolitic volcanic tuffs”

Raluca Pleșa Chicinaș, Zoltán Zsebe, Horea Bedelean, Mircea Darabantu, Andrada Măicăneanu, , *Studia UBB Chemia*, LX, **2015**; 3: 237–246. (ISI 2015: 0.148)

II. Comunicări prezentate la conferințe internaționale și naționale

1. Sanda A. Măicăneanu, **Raluca Pleșa Chicinaș**, Emese Gal, Horea Bedelean, Mircea Darabantu, METALS MODIFIED DIATOMITE, ZEOLITE AND CARBON XEROGEL AS CATALYSTS FOR CATALYTIC WET AIR OXIDATION OF PHENOL: CHARACTERIZATION, OXIDATION EFFICIENCY AND REACTION PATHWAY, *Advances in Chemical Oxidation for*

Water & Wastewater Treatment Systems, ACS Fall National Meeting, Washington DC, **20-24 August 2017.**

2. Raluca Pleșa Chicinaș, Horea Bedelean, Andrada Măicăneanu, Anica Grigore, MATERIALE NATURALE FOLOSITE ÎN ELIMINAREA COLORANȚILOR DIN APELE UZATE, Sesiunea științifică anuală „Ion Popescu Voitești”, Departamentul de Geologie al Universității „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, România, **9 Decembrie 2016.**

3. RC Pleșa Chicinaș, A Tănase, H Bedelean, A Măicăneanu, VALORIZATION OF ROMANIAN CLAY MINERALS AS ADSORBENTS FOR DYES REMOVAL FROM WASTEWATERS, 10th International Processes in Isotopes and Molecules, Cluj-Napoca, România, **23-25 Septembrie 2015.**

4. R. Pleșa Chicinaș, A. Tănase, H. Bedelean, A. Măicăneanu, REMOVAL OF CATIONIC AND ANIONIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING RAW AND MODIFIED BENTONITE, Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sibiu, România, **2-5 Septembrie 2015.**

5. Zsebe Z., Pleșa Chicinaș R.C., Măicăneanu A., Cu-ZVT AS CATALYST FOR PHENOL WET AIR OXIDATION, International Conference Students for Students, Cluj-Napoca, Romania, **22-26 Aprilie 2015.**

6. R.C. Pleșa Chicinaș, L.C. Coteț, A. Măicăneanu, PHENOL REMOVAL FROM WASTEWATERS USING Ce, Ni AND Co DOPED CARBON XEROGEL, 2nd International Conference on Chemical Engineering, Iasi, Romania, **5-8 Noiembrie 2014.**

7. RC Pleșa Chicinaș, A Maicaneanu, THE INFLUENCE OF REACTION PARAMETERS ON THE CATALYTIC WET AIR OXIDATION OF PHENOL, ELSESEDIMA International Conference, Cluj-Napoca, Romania, **18-19 Septembrie 2014.**

III. Alte activități relevante programului de cercetare științifică

Realizarea unui stagiu de cercetare în perioada 01.07.2015 - 31.07.2015, sub îndrumarea Prof. Dr. Andreas Lüttge de la MARUM, Universitatea Bremen, Bremen, Germania.