ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI" DIN BACĂU
Calea Mărăşeşti, Nr. 157, Bacău, 600115
Tel. +40-234-542411, fax +40-234-545753
www.ub.ro; e-mail:rector@ub.ro

REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII PRIVIND UTILIZAREA UNOR MATERIALE PE BAZĂ DE ARGILĂ ÎN REALIZAREA CATALIZATORILOR PENTRU DEPOLUARFEA APELOR INDUSTRIALE

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:
Prof. dr. ing. NISTOR Ileana-Denisa

DOCTORAND:
Ing. MIRILĂ Diana-Carmen

Bacău
2022

CUPRINS

pag. teză / pag. rezumat

Listă cu figuri.....6/1
Listă cu tabele.....9/
Listă cu scheme.....10/
Abrevieri.....11/
Introducere.....16/1
PARTEA I. STUDIU BIBLIOGRAFIC. MATERIALE ȘI METODE.....24/9
Capitolul 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA PROCESELOR OXIDATIVE ÎN DEPOLUAREA MEDIULUI.....24/9
1.1. Argument privind necesitatea tratării apelor reziduale.....24/9
1.2. Locuri de proveniență a apelor reziduale.....24/
1.3. Principalii indicatori ai apelor reziduale.....32/
1.4. Metode convenționale de tratare a apelor reziduale.....34/
1.4.1. Adsorbția.....38/
1.5. Metode avansate de tratare a apelor reziduale.....40/10
1.5.1. Procese de oxidare.....41/10
1.5.2. Metode de remediere – avantaje și dezavantaje.....54/
1.6. Concluzii.....56/
Capitolul 2. MATERIALE MICROPOROASE UTILIZATE ÎN DEPOLUAREA MEDIULUI.....57/13
2.1. Materiale microporoase.....57/13
2.2. Aluminosilicați.....59/
2.2.1. Fitosilicați.....59/
2.2.2. Tectosilicați.....81/
2.3. Concluzii.....97/
Capitolul 3. DEPOLUAREA UNOR APE UZATE INDUSTRIALE PRIN PROCESE DE OXIDARE CU OZON.....98/17
3.1. Ozon – caracteristici specifice.....98/
3.1.1. Solubilitatea și reactivitatea în mediu apos.....99/
3.2. Procesul de ozonare.....100/
3.2.1. Avantaje și dezavantaje.....101/
3.2.2. Determinarea O_3 în apă prin metoda indigo.....102/
3.3. Procesul de ozonare catalitică.....102/
3.3.1. Privire de ansamblu asupra catalizei și catalizatorilor.....103/
3.3.2. Ozonarea catalitică omogenă.....107/
3.3.3. Ozonarea catalitică eterogenă.....108/
3.3.4. Materiale microporoase catalitice.....109/
3.3.5. Parametri cheie în procesul de oxidare catalitică.....112/
3.4. Utilizarea procesului de ozonare catalitică în tratarea apelor uzate.....116/
3.5. Concluzii.....141/
Capitolul 4. METODE DE CARACTERIZARE A CATALIZATORILOR OBȚINUȚI PE BAZĂ DE ARGILE MODIFICATE CHIMIC.....142/21
4.1. Analiza termogravimetrică (ATG).....142/
4.2. Difracția cu raze X (DRX).....143/
4.3. Spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR).....145/
4.4. Determinări texturale (suprafața B.E.T., volumul porilor).....146/

4.5. Determinări spectrofotometrice (UV-Vis) 149/
4.6. Desorbție termică programată (TPD) 151/
4.7. Analiza dimensiunii particulelor 151/
4.8. Concluzii 152/
PARTEA a II-a. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII. CONTRIBUȚII PROPRII 153/23
Capitolul 5. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR.....153/23
5.1. Caracterizarea apelor uzate industriale.....153/23
5.2. Stabilirea poluanților "model".....155/25
5.2.1. Caracterizarea și toxicitatea poluantului "model 1" – colorantul Malachite Green 156/26
5.2.2. Caracterizarea și toxicitatea poluantului "model 2" – colorantul Methylene Blue 157/26
5.2.3. Caracterizarea și toxicitatea poluantului "model 3" – colorantul azo Acid Yellow 23 .....158/27
5.2.4. Caracterizarea și toxicitatea poluantului "model 4" – bacteria *ISO SS* 158/27
5.3. Prepararea soluțiilor poluante "model" și realizarea de soluții sintetice de ape uzate ..160/29
5.3.1. Prepararea soluțiilor sintetice de poluanți 160/29
5.3.2. Prepararea inoculului de bacterie *ISO SS* 160/29
5.4. Prepararea experimentală a adsorbanților/catalizatorilor pe bază de argilă 161/30
5.4.1. Metoda experimentală de preparare a argilelor modificate chimic 162/30
5.5. Caracterizarea materialelor modificate chimic 169/33
5.5.1. Caracterizarea bentonitei naturale Mt și a omologului său modificat chimic Al-PILC-Mt 169/33
5.5.2. Caracterizarea Montmorillonitului K10 și a omologului său modificat chimic AF-K10 ..174/37
5.6. Concluzii 180/
Capitolul 6. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ DISTRUCȚIA CATALITICĂ A POLUANȚILOR INDUSTRIALI 181/43
6.1. Studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă a poluanților industriali proveniți din industria alimentară – Malachite Green și Methylene Blue.....181/43
6.1.1. Teste de adsorbție și ozonare – protocol experimental……..……..182/44
6.1.2. Adsorbția coloranților MG și MB pe materialele poroase K10 și AF-K10.....182/44
6.1.3. Evoluția pH-ului în timpul ozonării necatalitice (reactor discontinuu, regim dinamic) 184/46
6.1.4. Influența corelației pH-ului cu interacțiunile catalizator-colorant (reactor discontinuu, regim dinamic) 191/52
6.1.5. Influența efectului dozării ozonului și al cantității de catalizatori K10 și AF-K10 (reactor discontinuu, regim dinamic) 195/55
6.1.6. Cinetica interacțiunilor chimice a MG și a MB 196/56
6.1.7. Regenerabilitatea adsorbantului / catalizatorului AF-K10 .....201/58
6.1.8. Influența efectului dozării ozonului și a cantității de catalizator Co-Ni-K10 în procesul de ozonare catalitică a MG (reactor discontinuu, regim dinamic) 203/
6.2. Studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă a poluanților de tip azo: Tartrazină, Sunset Yellow FCF, Congo Red, Reactive Black 5, Methyl Orange și Evans Blue, proveniți din ape industriale 205/60
6.2.1. Adsorbția coloranților de tip azo pe argile modificate chimic 205/60
6.2.2. Adsorbția colorantului AY23 .....206/61
6.2.3. Ozonarea necatalitică a colorantului AY23 și evoluția pH-ului în timpul acestui proces (reactor discontinuu, regim dinamic) 209/63
6.2.4. Ozonarea catalitică a colorantului AY23 utilizând K10 și Co-Ni-K10 (reactor discontinuu, regim dinamic) 210/63
6.3. Studiul reținerii amestecului de poluanți proveniți din apele uzate de la Fabrica Barleta 214/66

6.3.1. “Black liqueur” – amestec de coloranți toxici 214/66
6.3.2. Prepararea adsorbanților utilizați în studiul adsorbției amestecului de poluanți industriali proveniți din apele uzate de la Fabrica Barleta 215/67
6.3.3. Teste de chimisorbție UV-Vis.....215/67
6.4. Studiul activității catalitice și antibacteriane a materialului sintetizat BN-Ag^0 asupra poluantului industrial MG și asupra tulpinilor bacteriene *ISO SS* și *E.coli* 219/71
6.4.1. Influența efectului dozării ozonului și al cantității de catalizator BN-Ag^0 în timpul ozonării catalitice a MG (reactor discontinuu, regim dinamic).....219/71
6.4.2. Influența pH-ului în timpul ozonării catalitice a MG folosind BN-Ag^0 (reactor discontinuu, regim dinamic) 221/72
6.4.3. Inocularea bacteriei *ISO SS* – protocol experimental 223/74
6.5. Concluzii 225/
Capitolul 7. CONCLUZII GENERALE 227/77
Bibliografie 238/87
Valorificarea cercetărilor realizate 264/97
Premierea rezultatelor cercetării 273/103
Adnotare...../104
Anexe 273/

CONTRIBUȚII PRIVIND UTILIZAREA UNOR MATERIALE PE BAZĂ DE ARGILĂ ÎN REALIZAREA CATALIZATORILOR PENTRU DEPOLUAREA APELOR INDUSTRIALE

Introducere

1. Importanța și obiectivele propuse în studierea subiectului

Dezvoltarea economică și industrializarea la nivel mondial au condus la generarea și acumularea poluanților în mediul ambiant, ceea ce implică aspecte legate de mediu și de sănătatea umană. În domeniul protecției mediului, există o preocupare permanentă pentru reținerea și distrucția poluanților, în beneficiul sănătății populației.

Prezenta teză de doctorat abordează subiecte cu privire la depoluarea apelor industriale.

Motivația alegerii subiectului. Importanța majoră pe care o prezintă depoluarea apelor provenite din activități industriale, cât și menținerea lor curată, a constituit unul din motivele alegerii temei prezentei teze de doctorat. Al doilea argument care a motivat alegerea temei, este constituit din posibilitatea utilizării argilelor ca și catalizatori, în procese oxidative de distrucție a unor poluanți. Argilele sunt materiale naturale, ce se exploatează în mod curent în țara noastră și care prezintă proprietăți interesante pentru a fi utilizate industrial. Dintre materialele pe bază de argilă exploatate la noi în țară, prezenta teză de doctorat studiază proprietăților argilelelor montmorillonitice și posibilitățile de implementare acestora a unui caracter catalitic, precum și utilizarea lor în procese de depoluare a apelor industriale.

Tematica tezei de doctorat este în concordanță cu preocuparea continuă a Uniunii Europene pentru creșterea calității vieții prin reducerea poluării. Această este considerată importantă având în vedere multitudinea problemelelor legate de poluare care apar în mediul economic și cu precădere în mediul industrial. Importanța cercetărilor efectuate în teza de doctorat intervine prin realizarea unor materiale pe bază de argile, cu proprietăți catalitice, cu ajutorul cărora pot fi distruși poluanți industriali din unele ape uzate industriale. In descompunerea poluanților în substanțe cu potențial netoxic sau mai puțin toxic, au fost utilizate procese de oxidare avansată, la care materialele preparate au avut rol de catalizator.

Poluanții analizați. Poluanții țintă ai prezentei teze de doctorat sunt: Malachite Green (MG), Methylen Blue (MB), Acid Yellow 23 (AY23), bacteria *ISO SS* și apa reziduală de la imprimarea ambalajelor. Aceștia provin din următoarele surse industriale:

- industria alimentară – Fabrica Kandia Dulce;
- acvacultură - Fabrica Pescado;
- industria tipografică – Fabrica Barleta;
- a mai fost studiată și activitatea antibacteriană și bacteriostatică a unor materiale catalitice pe bază de argilă dopate cu argint, asupra unui material recoltat de colectivul Departamentului de “Biologie, Ecologie și Protecția Mediului ’’ din universitatea noastră, de la Stația de Epurare din Bacău.

Scopul tezei de doctorat constă în:

- prepararea unor catalizatori pe bază de argilă, dopați cu diferite elemente chimice;
- caracterizarea acestora;
- testarea lor privind capacitatea de reținere și de distrucție a poluanților, în cadrul unor procese de oxidare avansată.

Obiectivele cercetării prevăd:

- dobândirea de noi cunoștințe în domeniul materialelor microporoase pe bază de argilă, cu proprietăți catalitice și aplicabilitate directă în tratarea apelor poluate industriale;
- realizarea structurilor argiloase de nanomateriale modificate chimic, cu suprafețe specifice mari, capabile să rețină poluanți;
- implementarea caracterului catalitic unor structuri pe bază de argilă, prin doparea cu diferite elemente și realizarea de catalizatori;
- caracterizarea tuturor materialelor preparate;
- testarea materialelor în procese de reținere a unor poluanți industriali;
- cercetări privind distrucția poluanților industriali testați, folosind procese de oxidare avansată;
- testarea celor mai performanți catalizatori (din punct de vedere al proprietăților morfologice) în distrucția oxidativă a poluanților țintă;
- elaborarea instalației modelului experimental, la nivel de laborator;
- stabilirea parametrilor optimi, determinați la nivel de laborator, pentru metoda catalitică propusă;
- studii cinetice, stabilirea ordinelor de reacție pentru procesele de distrucție oxidativă a unor poluanți cu și fără catalizatori;
- diseminarea informațiilor și a rezultatelor cercetării proprii în vederea creșterii vizibilității și punerii în valoare a potențialului nostru de cercetare.

Noutatea și originalitatea tezei se manifestă prin faptul că s-au preparat și caracterizat catalizatori pe bază de argilă naturală indigenă. Acest material argilos a constituit un suport care a fost dopat cu diferite elemente și s-au realizat catalizatori capabili să mărească viteza reacțiilor de distrucție a unor poluanți în procesele oxidative studiate. Materialele la care s-a introdus argint în compoziție au manifestat și proprietăți antibacteriene și antibacteriostatice.

Prezenta teză de doctorat propune două tehnologii la nivel de laborator. O tehnologie de reținere a poluanților industriali pe materiale modificate chimic pe bază de argilă și una de distrucție catalizată cu ajutorul catalizatorilor preparați.

Prezenta teză de doctorat propune și o instalație la nivel de laborator metodă pentru depoluarea unor ape industriale cu reținerea și distrucția poluanților țintă.

Rezultatele principale obținute s-au manifestat în special în sfera unei abordări aplicative a utilizării unor materiale pe bază de argilă în procese de depoluare a unor poluanți din ape uzate industriale. În afara constatărilor experimentale, s-au înaintat și referiri la mecanismele de reacție care au loc în timpul proceselor, a fost analizată cinetica unor reacții cu determinarea ordinelor de reacție. Au fost prezentate efectele batocromice care apar în timpul proceselor.

2. Componența tezei de doctorat

Teza de doctorat este compusă din două părți. *Partea I* este constituită din patru capitole. *Partea a II-a* conține trei capitole. Aceasta are concluzii după fiecare capitol, dar are și un capitol separat de *Concluzii generale*. Rezultatele obținute sunt publicate în 49 lucrări științifice dintre care: 1 capitol de carte, 4 articole ISI, 3 articole BDI și 41 de participări la conferințe internaționale și naționale.

Partea I prezintă un studiu bibliografic din literatura de specialitate, care face referire la direcţiile actuale de cercetare pe plan mondial şi la studiul actual al cercetărilor în domeniul utilizării materialelor microporoase pe bază de argilă în depoluarea mediului precum catalizatori.

Partea a II-a prezintă cercetări experimentale proprii, privind obţinerea materialelor microporoase și nano-poroase pe bază de argilă, obținerea catalizatorilor prin adaosuri cu aplicaţii în reținerea unor poluanți și distrucția acestora prin cataliza eterogenă.

3. Prezentarea conținutului tezei de doctorat

Teza de doctorat este structurată pe 7 capitole. ***Partea I*** cuprinde capitolele 1, 2, 3 și 4.

În *Capitolul 1*, **Stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea proceselor oxidative în depoluarea mediului**, sunt prezentate aspecte privind utilizarea proceselor oxidative în depoluarea mediului, cât și aspecte legate de necesitatea tratării apelor reziduale, de problemele legate de acestea, respectiv: toxicitatea substanțelor poluante, dificultatea de a caracteriza și monitoriza aceste substanțe, precum și găsirea unei metode adecvate în vederea depoluării efluenților.

Sunt redate cele mai importante surse de ape uzate, precum și poluanții organici, anorganici și biologici care pot fi găsiți în acestea. Tot în acest capitol, sunt prezentați principalii indicatori fizico-chimici ai apelor uzate precum și metodele de analiză corespunzătoare fiecăruia, conform HG 352/2005. Sunt descrise atât metode convenționale (care se axează pe adsorbție) cât și metode avansate de oxidare (se axează pe procese hibride de ozonare catalitică).

Este prezentată o scurtă descriere a evoluției numărului de lucrări publicate pe an, referitoare la procesele avansate de oxidare, din 2010 până în 2020. Sunt evidențiate două hărți bibliometrice obținute cu ajutorul soft-ului VOSviewer a rețelei globale de colaborare între țările care au cercetat poluanți proveniți din diferite surse în perioada 2000-2019 și a celor mai frecvente cuvinte-cheie menționate privind producția globală de poluanți în perioada respectivă, precum și o statistică a celor mai importante reviste și jurnale de specialitate.

Sunt trecute în revistă cele mai studiate procese avansate de oxidare din anii 2010-2020, iar rezultatele prezentate procentual au fost calculate pe baza numărului de ori în care aceste tehnologii au fost utilizate ca metodă de tratament pentru poluanții-țintă în lucrări publicate în reviste indexate în baza de date Scopus. În urma acestui studiu, oxidarea fotocatalitică este cel mai utilizat proces în tratamentul polutanților organici, urmată de

procesele de oxidare cu ozon. Capitolul 1 se încheie cu prezentarea avantajelor și a dezavantajelor metodelor de remediere a apelor uzate provenite din diferite industrii.

În *Capitolul 2*, **Materiale microporoase utilizate în depoluarea mediului,** sunt prezentate noțiunile teoretice despre argilele naturale smectitice (bentonitele). Tot în acest capitol sunt prezentate proprietățile (de structură, mecanice și reologice) și aspectele legate de structura internă. Aceste materiale sunt utilizate precum materii prime la obținerea de adsorbanți și catalizatori. Sunt prezentate cele mai importante metode de modificare a structurii argilelor, cu accent pe stâlpuire (aceasta constă în schimbul ionic urmat de termoactivare).

Modificarea proprietăților materialelor microporoase de tipul argilelor pe cale chimică, folosind diferite procedee bazate pe proprietățile chimice ale acestora, conduc la obținerea de noi adsorbanți cu proprietăți adsorbtive specializate și extrem de bine controlate. Dintre aceste procedee, pot fi menționate: substituția izomorfa a Si sau a Al din rețeaua materialului microporos, modificarea raportului Si/Al, decationizarea, modificarea formei cationice prin schimb ionic, dealuminarea, desilicierea, sinteza directă etc.

Din motive economice, bentonitele apar ca suporturi catalizatoare promițătoare pentru purificarea apelor uzate. Sute de mii de tone de materiale argiloase sunt folosite în fiecare an, ca adsorbanți ai poluanților din ape și aer, sau desecanți și amelioratori ai solului.

Proceduri convenabile pot permite adaptarea judicioasă a proprietăților acido-bazice ale materialelor microporoase, a capacității lor de adsorbție și a afinității față de poluanți. Această flexibilitate deschide perspective reale de degradare oxidativă a diferiților poluanți organici, chiar dacă se găsesc în concentrații foarte mici, fiind cunoscut faptul că pentru concentrațiile mari ale poluanților, posibilitățile de reținere sunt vaste și cunoscute, probleme deosebite apărând la înlăturarea poluanților aflați în concentrații mici [1, 2].

Sunt descrise caracteristicile fiecărui procedeu de modificare chimică a argilelor de tipul smectitelor, cu avantajele și dezavantajele pe care le prezintă, precum și domeniile de utilizare ale materialelor obținute.

În *Capitolul 3*, **Depoluarea unor ape uzate industriale prin procese de oxidare cu ozon**, sunt prezentate cele mai importante caracteristici ale ozonului, ale procesului de ozonare și ale ozonării catalitice. Tot în acest capitol, este prezentată sub formă tabelară o parte din catalizatorii ce au fost testați în procesele de ozonare catalitică cu scopul unei distrucții totale a unor **poluanți industriali.**

Analiza ultimelor lucrări din literatura tehnică apărute pe acest domeniu, a oferit informații deosebit de utile, care au permis înțelegerea corelației dintre structura catalizatorului și proprietățile sale de suprafață, cât și a mecanismului de interacțiune cu moleculele de poluant din apele uzate. Astfel, în prezenta lucrare, am putut încerca influențarea/creșterea capacității de reținere a poluantului și implicit acționarea asupra sarcinii de suprafață a catalizatorului solid, prin variația unor factori tehnologici care țin de condițiile de sinteză a acestor materiale, cum ar fi: utilizarea unor reactanți, valoarea pH-ului, temperatura, agitarea, timpul, raportul lichid/solid etc. S-au putut induce proprietăți acido-bazice și caracter hidrofil pe suprafața catalizatorului prin introducerea de grupări funcționale

adecvate care să mărească puterea de reținere a poluanților de către catalizatorii preparați în laborator.

În *Capitolul 4*, **Metode de caracterizare a catalizatorilor obținuți pe bază de argile modificate chimic**, sunt prezentate tehnicile de analiză cele mai importante a acestor nanomateriale, și anume: analiza termogravimetrică (ATG), difracția cu raze X (DRX), spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR), determinări texturale (suprafață B.E.T., volumul porilor), spectrofotometrie ultraviolet-vizibil-infraroșu apropiat (UV-Vis), desorbție termică programată (TPD) și analiza dimensiunii particulelor.

Caracterizarea catalizatorilor obținuți prin modificarea chimică a argilelor este o etapă decisivă în implementarea acestora în diferite procese de cataliză la nivel de laborator, dar și **industrial.**

Partea a II-a formată din capitolul 5 și 6, prezintă **rezultatele proprii obținute** în urma cercetări experimentale pentru prepararea materialelor microporoase, cu aplicaţii în reținerea unor poluanți și distrucția acestora prin cataliza eterogenă. Au fost **preparate** prin **dopare cu elemente,** caracterizate și transformate în **catalizatori**, **16 materiale pe bază de argilă**. Dintre aceștia, au fost selectați în funcție de caracteristici, **6 catalizatori.** Toți catalizatorii selectați au prezentat performanțe deosebite.

Materiile prime și elementele folosite în prepararea catalizatorilor și în protocoalele experimentale sunt prezentate în **Tabelul 1.**

Tabel 1. Materii prime și reactivi utilizați în prepararea catalizatorilor și la testarea acestora

Proveniență/firmă	**Denumire reactiv**	**Notație**	**Formulă chimică**	**Masa moleculară ($g.mol^{-1}$)**
Valea Chioarului	**Bentonită naturală indigenă (Montmorillonit)**	Mt	-	-
Sigma - Aldrich	Bentonita	BNs	-	180,1
	Montmorillonit K10	K10	-	-
	Montmorillonit KSF	KSF	-	-
	Hidrotalcit	HT	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$	-
Fluka	**Bentonită**	BN	-	-
Acros organics	Nitrat de ceriu (III)	-	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434,22
	Clorură de Paladiu (puritate 99,995 %)	-	$PdCl_2$	177,33
Anachemia	Tetrahidroborat de sodiu (puritate 98,5 %)	-	$NaBH_4$	37,83
Chemycal company	Hidroxid de sodiu (puritate 98 %)	-	NaOH	40,00
Merck	Methylene Blue	MB	$C_{16}H_{18}CIN_3S \cdot xH_2O$	319,85
	Clorură de nichel (puritate 99,99 %)	-	$NiCl_2$	129,60
	Clorură de sodiu (puritate 99,99 %)	-	NaCl	58,44
	Clorura de aluminiu (puritate 99,99 %)	-	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	133,34
	Clorura de fier (II)	-	$FeCl_2$	126,75

Sigma - Aldrich	(puritate 98 %)			
	Azotat de argint (puritate 99 %)	-	$AgNO_3$	169,87
	Clorură de cobalt (puritate 98 %)	-	$CoCl_2$	129,84
	Clorură de cupru (puritate 99 %)	-	$CuCl_2$	135,45
	Clorură de zinc (puritate 98 %)	-	$ZnCl_2$	136,30
	Malachite Green oxalate salt	MG	$C_{23}H_{25}N_2 \cdot C_2HO_4 \cdot 0.5C_2H_2O_4$	463,50
	Acid Yellow 23 (conținutul de colorant > 85 %)	AY23	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	534,36
	Evans Blue (conținutul de colorant > 75 %)	EV	$C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$	960,81
	Congo Red (conținutul de colorant > 35 %)	CR	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	696,66
	Reactiv Black 5 (conținutul de colorant > 50 %)	RB5	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	991,82
	Methyl Orange (conținutul de colorant > 85 %)	MO	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327,33
	Sunset Yellow FCF (conținutul de colorant > 90 %)	SY-FCF	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	452,37
	Hidrazină monohidrată (puritate 98 %)	-	$NH_2NH_2 \cdot H_2O$	50,06
AquaNano	Argint coloidal (concentrație 20 ppm)	$Ag_{coloidal}$	-	-
-	Inocul bacterie *ISO SS*	*ISO SS*	-	-
Thermo Scientific	*E. coli* (ATCC 25922)	*E. coli*	-	-

În *Capitolul 5*, **Prepararea și caracterizarea catalizatorilor,** sunt cuprinse:

- metodele experimentale folosite în vederea sintetizării argilelor modificate chimic, pe care le-am utilizat ca adsorbanți de poluanți și ca suport în prepararea catalizatorilor;
- caracterizarea materialelor sintetizate și transformate în catalizatori;
- caracterizarea apelor industriale colectate;
- metodele de preparare a soluțiilor sintetice de poluanți utilizate în experimente;
- caracterizarea și prezentarea gradului de toxicitate a poluanților țintă;
- descrierea schemei instalației experimentale folosite în procesul de ozonare catalitică, concepută și realizată în "Laboratorul de Cataliză și Materiale Microporoase", din cadrul Universității „Vasile Alecsandri" din Bacău.

În *Capitolul 6*, **Cercetări experimentale privind factorii care influențează distrucția catalitică a poluanților industriali,** sunt prezentate aspecte privind:

- studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă cu ozon a MG și MB;
- teste de adsorbție și de ozonare simplă și catalitică;
- factori studiați care influențeză procesul de cataliză eterogenă sunt:
    - natura catalizatorului;
    - influența pH-ului de reacție (regim static și dinamic);
    - corelația pH-ului cu interacțiunile catalizator-poluant (regim dinamic);
    - influența debitului de ozon (regim dinamic);
    - influența cantității de substanță cu acțiune catalitică (regim dinamic);
    - influența concentrației poluantului (regim dinamic);
    - date referitoare la cinetica de adsorbție (regim dinamic discontinuu).

Capitolul 7, **Concluzii generale**, cuprinde principalele rezultate obținute în urma cercetării, contribuțiile proprii asupra studiilor de degradare oxidativă catalitică, de dinamică și de cinetică a reținerii și distrucției poluanților industriali țintă.

PARTEA I. STUDIU BIBLIOGRAFIC. MATERIALE ȘI METODE

Capitolul 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA PROCESELOR OXIDATIVE ÎN DEPOLUAREA MEDIULUI

Argument privind necesitatea tratării apelor reziduale

Primele stații de epurare au apărut la finalul secolului XIX, în 1898, când a fost introdus pentru prima oară primul indicator de calitate al apei, consumul biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5) [3, 4]. Nivelul poluării apelor a crescut de-a lungul anilor direct proporțional cu dezvoltarea **industrială**. Astfel, a fost necesar a se formula un cadru legislativ, care să cuprindă regulamente stricte referitoare la reversarea poluanților direct în natură, cu precădere în ape.

Epurarea apelor a capătat în ultimii ani o atenție sporită deoarece din cei 3 % apă dulce de pe Terra, doar 0,3 % poate fi direct utilizată în activitațile antropice [5].

Poluarea apelor prin intermediul compușilor organici este o problemă importantă de mediu ce trebuie abordată, având în vedere impactul negativ al acestor molecule, atât din cauza toxicității lor directe, cât și a derivaților acestora. Prezența unor astfel de compuși în ape, apare datorită utilizărilor lor în numeroase **activități industriale.**

Tratamentele de apă primară care includ flocularea - coagularea materiei organice sunt esențiale în procesele de depoluare, dar ele se dovedesc de cele mai multe ori a fi insuficiente. Evacuarea **apelor uzate industriale** netratate suficient este o preocupare majoră în societatea actuală.

În anul 2019, populația mondială a depășit cifra de 7,7 miliarde [6]. Pentru a satisface cerințele populației crescute, a fost necesar ca **producția industrială** să fie intensificată. Acest lucru a condus la generarea de **ape uzate industriale** în cantități foarte mari.

Tratamentele oxidative aplicate apelor uzate sunt esențiale pentru o reabilitare completă, fără a avea vreun impact asupra biodiversității și asupra sănătății umane. Procedeele avansate de oxidare (Advanced Oxidation Processes (AOP)) au fost investigate și implementate în depoluarea apelor uzate.

Compoziția **apelor uzate industriale** depinde de **ramura industrială** de unde provin. Apele uzate pot conține o mare varietate de compuși organici, cum ar fi: pesticide organoclorurate, pesticide organofosforice, clorofenoli, combustibili, hidrocarburi aromatice policiclice (PAH), bifenili policlorurați (PCB), coloranți, etc.

Majoritatea poluanților organici, metaboliților lor, precum și subproduselor de degradare sunt raportați [7] a nu fi biodegradabili, ci pot persista în apă, chiar și după ce au fost tratați prin metode convenționale. Aceștia tind să se bioacumuleze în mediu, și în cele din urmă, să intre în rețeaua trofică.

Chiar și după aplicarea tratamentelor primare și secundare asupra apei poluate, au fost detectați compușii organici în concentrații scăzute în matrici complexe [8]. Bioacumularea lor are un impact negativ pe termen lung asupra biodiversității și indirect asupra sănătății umane [9]. Efectul lor poluant depinde puternic de structura lor chimică, de proprietățile fizico-chimice, de concentrații și evident, de incapacitatea lor de a fi „metabolizate" prin natură.

Majoritatea compușilor organici sunt foarte rezistenți și nu pot fi biodegradați de flora nativă sau îndepărtați prin tratamente convenționale aplicate apelor poluate.

Prin Hotărârea de Guvern nr. 188 din 28 Februarie 2002 venită în completarea *Legii Apelor nr. 107* din 25 Septembrie 1996, au fost stabilite standarde ce trebuie a fi respectate, astfel încât apele uzate să poată fi evacuate în condiții de maximă siguranță în receptorii apelor de suprafață.

Metodele care se bazează pe concentrarea poluanţilor trebuie completate cu etape de neutralizare a poluanţilor rezultaţi. Metodele care urmăresc degradarea poluanţilor ar trebui ideal să conducă la produşi netoxici, cum sunt: azotul, dioxidul de carbon şi apa.

Adsorbția este un fenomen de suprafaţă. Atunci când un poluant este în contact cu o suprafaţă solidă (mezo, micro, nano) numită adsorbant, forţele intermoleculare de atracţie dintre poluant şi solid fac ca moleculele de poluant numit adsorbat, să fie concentrate la suprafaţă. Este un proces simplu ce permite recuperarea adsorbantului, a adsorbatului și reutilizarea acestora.

Adsorbanții utilizați, în general, în procesele de adsorbție sunt solizi cu compoziție chimică variată și proprietăți fizico chimice diverse. Adsorbanții cei mai des utilizați sunt: silicea, alumina, oxizii, silicații, răşinile sintetice, polimerii, schimbători de ioni și cărbunele activ. Dintre aceștia, silicații (care sunt argilele și zeoliții) având proprietăți deosebite (ca de exemplu: gonflare, plasticitate, rezistență la compresiune, permeabilitate), sunt folosiți în procese de deshidratare și adsorbție selectivă a diferitelor molecule organice.

Metode avansate de tratare a apelor reziduale

Metodele avansate de tratare a apelor reziduale precum foto-oxidarea, procesul Fenton și ozonarea pot fi îmbunătățite prin diverse căi de activare, de exemplu cu radiații UV-vizibile, ultrasunete, microunde și tehnici electrochimice. Aceste metode de tratare a apei prin procesele avansate de oxidare implică diverse tehnologii bazate pe utilizarea de: peroxid de hidrogen (H_2O_2), radiații ultraviolete (UV), oxigen (O_2), ozon (O_3) și altele [10-15].

Procese de oxidare

Procesele care implică formarea de OH- în cantitate suficientă pentru a afecta purificarea apei sunt cunoscute sub denumirea de Procese Avansate de Oxidare (AOP) [16].

O definiție mai largă a AOP include tehnicile ce implică oxidanți precum $SO_4^{\bullet-}$ și $Cl^{\bullet}$ [17]. AOP sunt în esență tehnologii fizico-chimice bazate pe generarea *in-situ* de specii oxidante care posedă o reactivitate ridicată față de materia organică și anorganică [18]. AOP au loc în condiţii obişnuite de temperatură, implicând generarea unor specii foarte reactive, în special radicali hidroxil [19], în cantitate suficientă pentru a avea efect în procesele de epurare.

AOP sunt utilizate pe scară largă pentru îndepărtarea constituenților organici recalcitranți din **apele uzate industriale** și municipale. Acestea se bazează pe producerea și utilizarea unui oxidant foarte reactiv, neselectiv, radicalul hidroxil (OH•). OH• are un potențial redox foarte ridicat (E ° HO • / H_2O = 2,81 V / ENH) ce reacționează cu compușii organici, ducând la mineralizarea lor. Modul său de acțiune se bazează pe înlocuirea atomului de hidrogen, transfer de electroni sau adăugare electrofilă. Radicalul liber hidroxil (•OH) este mai reactiv decât oxigenul atomic, ozonul, radicalul perhidroxil, clorul, permanganatul și peroxidul de hidrogen și poate reacționa rapid cu o mare varietate de substraturi organice [20, 21].

AOP-urile funcționează de obicei la / sau aproape de temperatura și presiunea ambiantă [22]. Cele mai utilizate AOP sunt: (H_2O_2 / Fe^{2+}, O_3 / UV, UV / H_2O_2, O_3 / H_2O_2, O_3 / H_2O_2 / UV, catalizator / O_3 / UV și catalizator / O_3). Aceste procese sunt eficiente pentru îndepărtarea rapidă a poluanților organici din apă. AOP oferă o varietate de modalități posibile de a produce radicali hidroxil, ca de exemplu prin utilizarea directă a ozonului, sau a ozonului și a peroxidului de hidrogen.

Prin AOP se încearcă să se genereze o concentrație suficientă de radicali •OH care să ducă la o mineralizare completă a compușilor organici toxici și obținerea de CO_2, H_2O și acizi anorganici [23] sau, cel puțin, să îi transforme în reziduri mai puțin toxice și mai ușor de tratat. Prin aceste procese, se poate realiza o mineralizare totală a poluanților organici în CO_2 și apă, numai dacă se adaugă o cantitate optimă de catalizator, agent oxidant și se găsește pH-ul optim și concentrația substratului organic [24]. Eficiența acestor tehnologii este puternic afectată de compoziția apei uzate care conține poluanții țintă. De exemplu, prezența unui conținut ridicat de materie organică și ioni anorganici în unele **ape uzate industriale** duce la dezvoltarea unor reacții concurențiale între acești compuși și poluanții țintă pentru speciile oxidante generate de *in-situ* care exercită un efect inhibitor asupra procesului [25].

Reviste de specialitate precum: *Science of the Total Environment, Chemosphere, Environmental Science and Pollution Research, Environmental Pollution* și *Water Research* s-au remarcat ca reviste cu cel mai mare număr de publicații despre aceste procese, adunând 31 % din lucrări și 34 % din toate citările [26].

Procese de oxidare avansată (H_2O_2/O_3, UV)

O mare diversitate de compuși chimici necesită metode diferite pentru tratarea apei. Tehnicile oxidative sunt deosebit de interesante atunci când sunt aplicate apelor poluate deja predispuse la etapele de tratament primar și secundar, adică atunci când se vizează o mineralizare totală a acestora.

Capitolul 2. MATERIALE MICROPOROASE UTILIZATE ÎN DEPOLUAREA MEDIULUI

Materiale microporoase

O cercetare amănunțită a fost efectuată cu privire la adsorbția poluanților de către diferiți adsorbanți. Procesul de adsorbție al poluanților ce se pot găsi în apele uzate reprezintă cel mai mare interes în tratamentul acestora. Adsorbția se bazează pe retenția poluanților pe suprafața unui material solid sau adsorbant viu (de exemplu: alge, ciuperci, bacterii) sau biologic inactiv (de exemplu: unele materii organice sau minerale) [27, 28].

Adsorbția este un proces simplu și reprezintă acumularea (concentrarea) unei substanțe la suprafața dintre două faze prin reținerea acesteia în faza condensată (lichid, solid) [29]. Substanța care se acumulează la suprafața dintre faze se numește adsorbat, iar faza solidă sau lichidă pe care se realizează reținerea substanței se numește adsorbant [29]. Este considerată un proces verde cu un cost de investiții redus comparativ cu alte tehnici de eliminare a poluanților [30].

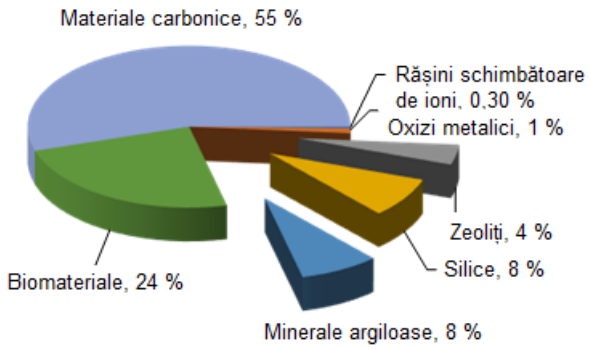


Fig. 2.1. Cele mai utilizate materiale adsorbante din anii 2010-2020 (Diagramă modificată după [26])

În **Fig. 2.1** sunt reprezentate procentual cele mai utilizate materiale adsorbante folosite în adsorbția / mineralizarea poluanților. Procesul de adsorbție a fost folosit pe scară largă pentru reținerea contaminanților precum: diclofenac, carbamazepină, ibuprofen, ciprofloxacină, cofeină, paracetamol, tetraciclină, bisfenol A, triclosan și unii coloranți [26]. Unele minerale și materiale anorganice, cum ar fi: argila, zeoliții, nanoparticulele de oxid de magneziu, oxid de aluminiu, siliciu sau rășinile schimbătoare de ioni au prezentat, capacitatea de a îndepărta poluanții din apele poluate.

Silica poate fi modificată chimic pentru a-și îmbunătăți afinitatea față de poluanți, fiind astfel posibilă sintetizarea materialelor pe bază de silice adaptate cu proprietățile morfologice dorite pentru a fi utilizate ca adsorbanți eficienți și suporturi catalitice [1, 31].

În mod similar, mineralele argiloase au fost folosite ca adsorbanți ai metalelor grele și ai poluanților organici. Argilele prezintă o porozitate ridicată, o suprafață specifică mare și pot fi stâlpuite pentru a-și spori capacitatea de îndepărtare a poluanților și pentru a crește

potențialul lor catalitic. Argilele naturale modificate chimic au fost utilizate în mod eficient ca adsorbanți ai poluanților în apele uzate, depozite de deșeuri, scurgeri de petrol etc. Unele dintre cele mai studiate argile sunt: montmorillonit, ilit, saponit, bentonită, kaolinit și vermiculit [30, 32].

Argilele ocupă un loc important printre mineralele utilizate la **nivel industrial**, având un rol deosebit asupra calității vieții omului fiind utilizate în solurile pe care sunt cultivate plante, la fabricarea diferitelor **produse industriale** și a materialelor de construcții.

Depozitele de minerale cele mai des valorificate în **industrie** conțin filosilicați trilamelari de tipul smectitelor. Aceștia sunt rezultatul înlocuirii parțiale/totale a Al^{3+} din straturile octaedrice și parțiale a Si^{4+} din straturile tetraedrice cu alți cationi.

Argila naturală numită bentonită comercială are în compoziție aproximativ 50-70% montmorillonit și restul fiind feldspat, mică, cuarț, pirita, calcita, cristobalit și nisip grosier. Bentonita se formează prin dezagregarea tufurilor vulcanice.

Montmorillonitul este un grup filosilicat foarte moale de minerale care se formează atunci când precipită din soluția de apă sub formă de cristale microscopice, cunoscute sub numele de argilă. Este numit după localitatea Montmorillon din Franța.

In România, bentonita a fost și este exploatată din zăcămintele de la Valea Chioarului (Maramureș), Ocna Mureș, Borzești-Cluj, Șeușa-Ciugud (Alba), Banat (Tufări, Rugi), Prahova (Breaza), Moldova (Suceava) ș.a.

Metode de modificare a structurii argilelor (bentonitelor)

În literatura de specialitate sunt prezentate diferite metode de modificare a structurii interne a materialelor microporoase cu scopul îmbunătățirii anumitor proprietăți ale acestora, ca de exemplu: suprafața specifică, porozitatea, precum și caracteristicile adsorbante ale acestora.

Metodele de modificare a structurii sunt:

- activarea cu acizi minerali;
- activarea prin tratare cu baze;
- intercalarea altor cationi la nivelul structurii argilei prin schimb ionic;
- stâlpuirea.

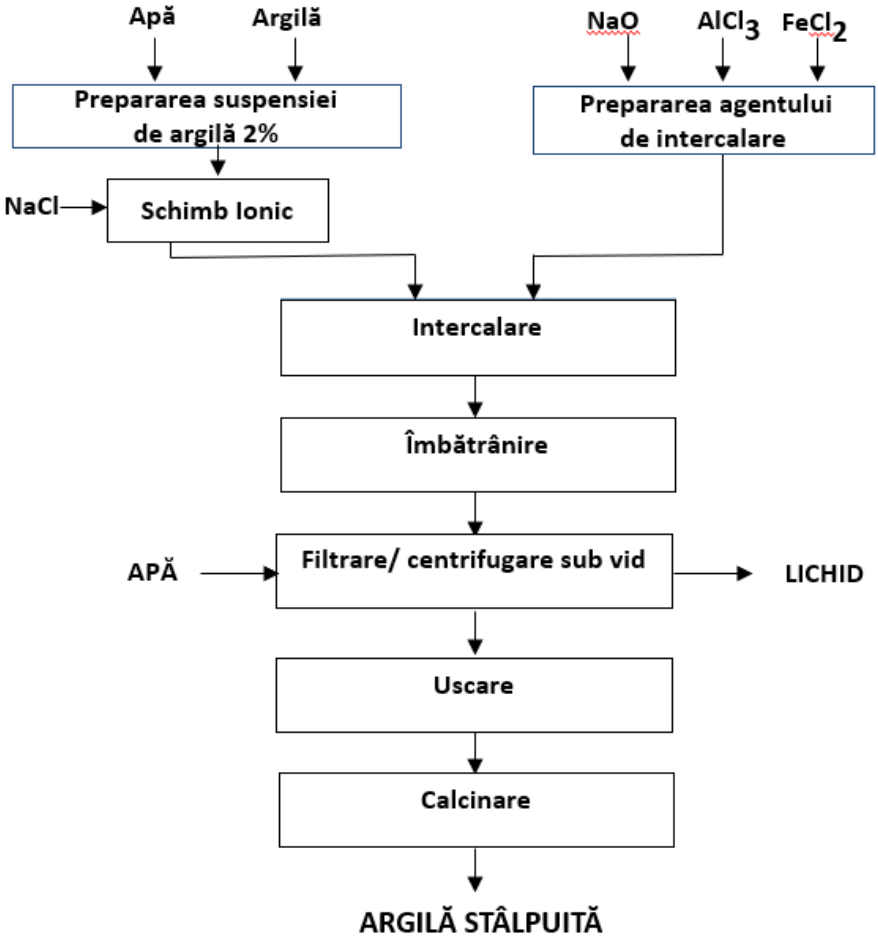
Stâlpuirea argilelor

În prezenta teză de doctorat, accentul s-a pus pe modificarea argilelor bentonitice prin următoarele metode și anume: schimb ionic, stâlpuire și modificare chimică prin impregnare.

Stâlpuirea este procesul prin care compusul lamelar este transformat în materiale: micro-, mezo- și nano-poroase, care își mențin structura lamelară și prezintă stabilitate termică. Ceea ce se obține se numește compus lamelar, argilă stâlpuită sau nanomaterial cu stâlpi [33].

În această teză de doctorat, cercetările experimentale privind schimbarea structurală a argilelor cationice se concentrează pe metodele mixte de stâlpuire, reprezentarea schematică a preparării argilelor stâlpuite fiind prezentată în **Schema 1.**

Dacă materialul intercalat nu este calcinat, structura stâlpului va fi hidrolizată și distrusă. În funcție de condițiile de temperatură și umiditate, descompunerea se poate produce în câteva săptămâni datorită hidrolizei polihidroxicationului de Al. Prin urmare, calcinarea este o etapă importantă în producția de argile stâlpuite, conferindu-le stabilitate, astfel putând fi depozitate pentru o perioadă lungă de timp în condiții normale de mediu [34].



Schema 1. Reprezentarea schematică a preparării argilelor modificate chimic [35]

Capitolul 3. DEPOLUAREA UNOR APE UZATE INDUSTRIALE PRIN PROCESE DE OXIDARE CU OZON

În atmosfera inferioară, ozonul este considerat a fi un poluant al aerului, dăunător pentru oameni, animale și plante. În opoziție, în stratosferic are rolul de a proteja viața pe pământ de radiațiile ultraviolete nocive de la soare [36, 37].

O_3 poate fi considerat un oxidant prietenos cu mediul deoarece se dezintegrează în oxigen fără a forma produse secundare în reacțiile de oxidare. Este un gaz albastru pal reactiv și foarte instabil, mai greu decât aerul, generat *in-situ* [38]. Ozonul este o moleculă triatomică, caracterizată prin atomi de oxigen terminali cu 6 electroni.

În funcție de condițiile de reacție, și mai ales de pH, O_3 molecular dizolvat poate reacționa direct cu compușii organici sau poate produce hidroxil și alți radicali care reacţionează apoi cu substraturile organice [39]. O_3 poate reacționa, de asemenea, cu captatori dând naștere la produse nedorite [40].

Reactivitatea ridicată a O_3 provine, fie din potențialul intrinsec de oxido-reducere al structurii sale moleculare în medii acide, fie din cel al radicalilor generați în soluții alcaline. O_3 este foarte eficient în îndepărtarea constituenților organici ce pot fi găsiți în **apele uzate industriale** și municipale, fiind chiar mai reactiv decât clorul, permanganatul și peroxidul de hidrogen și poate reacționa rapid cu o mare varietate de substraturi organice [41, 42].

O_3 este un oxidant puternic și util pentru scindarea legăturilor multiple (cromofori ai coloranților) și a compușilor fenolici [42, 43]. Poate elimina poluanții organici, inclusiv cei care conțin grupări aromatice, duble legături și grupări amino [44, 45]. Datorită configurației sale electronice, reacțiile cu ozon în apă includ oxido-reducerea, cicloadiția dipolară și substituția electrofilă.

În ultimele decenii, ozonarea a fost intens folosită în tratarea apei poluate datorită dezvoltării generatoarelor de O_3 la scară largă, împreună cu instalarea redusă. O_3 poate fi generat din aer pretratat, oxigen prin iradiere cu UV sau prin intermediul unei descărcări electrice [46].

Un proces de ozonare se bazează întotdeauna pe efectul mecanismelor de reacție directe și indirecte. Aceasta este o consecință a dezintegrarii O_3 în apă în radicali OH. Acești radicali sunt compuși cu viață foarte scurtă, care au un mecanism de oxidare mai puternic decât cel al O_3.

Ozonarea catalitică

Dintre toate tehnicile oxidative, cea mai eficientă și ecologică este reprezentată de ozonarea catalitică [47]. Procesul de ozonare catalitică implică O_3 și un catalizator omogen sau eterogen.

Ozonarea catalitică prezintă trei avantaje principale față de ozonarea tradițională:

1. îmbunătățirea utilizării ozonului;
2. creșterea eficienței eliminării poluanților;

3. mineralizarea îmbunătățită a materiei organice [48].

În cataliza de suprafață, viteza globală a unui proces fizico-chimic este guvernată de contribuția diferitelor etape consecutive și mai ales de etapa de control cinetic [49]. În funcție de puterea interacțiunii cu suprafața reactivului, procesul de ozonare poate implica adsorbție fizică sau chimică. Interacțiunea prea puternică a reactivilor, intermediarilor sau produșilor duce la distrugerea catalizatorului.

Spre deosebire de ozonarea simplă, ozonarea catalitică permite formarea eficientă a radicalilor hidroxil și la pH scăzut. Ozonarea catalitică utilizează catalizatori pentru a realiza descompunerea controlată a ozonului și al formării radicalilor hidroxil. Prin urmare, ozonarea catalitică poate fi plasată în grupul de metode numite procese avansate de oxidare, deși există unele excepții, astfel că aceasta ar trebui să asigure degradarea rapidă a poluanților organici și, de asemenea, o mineralizare mai eficientă atât a micropoluanților, cât și a materiei organice naturale [50].

În ciuda eforturilor cercetărilor într-un ritm accelerat în domeniul ozonării catalitice, mecanismele proceselor catalitice sunt încă în mare parte necunoscute. Câțiva catalizatori s-au dovedit a fi eficienți în creșterea randamentului ozonării, dar mecanismul unor astfel de procese catalitice este încă de rezolvat. O înțelegere a mecanismelor de formare a radicalilor hidroxil în timpul ozonării catalitice este vitală pentru a introduce această tehnică în tratarea apei la **scară industrială.**

Procesele de ozonare catalitică utilizează mai multe fenomene și pot fi împărțite în următoarele subtehnici, care facilitează descompunerea O_3 și formarea radicalilor hidroxil:

- *ozonarea catalitică omogenă* - descompunerea O_3 este catalizată de ionii metalelor tranziționale;
- *ozonarea catalitică eterogenă* - descompunerea O_3 este catalizată de catalizatori solizi.

Cei mai folosiți catalizatori în cataliza eterogenă sunt:

- oxizii și metalele (Al_2O_3 [51-56], MnO_2 [54, 57-59], TiO_2 [60-70], FeOOH [52, 71-75], ZnO [76], Cu, Pt, Co [77] și metale nobile [77, 78]) pe suport (TiO_2,SiO_2, CeO_2, Al_2O_3, AC);
- catalizatori micști de hidroxid [79, 80];
- oxizi metalici micști [75, 81-85];
- argilă, minerale argiloase [42, 79, 86];
- zeoliți modificați cu metale și catalizatori pe bază de carbon [72] [87-96].

Catalizatori pe bază de argilă modificată chimic prin stâlpuire

De mai bine de trei decenii, metodele de stâlpuire a argilei au captat o atenție sporită pentru a fi utilizate la **nivel industrial.** La nivel de laborator, metoda de obținere a catalizatorilor pe baza de argilă stâlpuită este laborioasă și de aceea, ne-am propus să reducem timpul de obținere a acestora și să găsim modalități de extindere la **nivel industrial**. Stâlpuirea argilelor constă în intercalarea între straturile lor diferiți cationi pentru a obține materiale microporoase cu o structură rigidă și cu o distanță mare între straturi.

Argilele stâlpuite pot fi clasificate în trei mari categorii: complexe organo-argile, minerale argiloase anorganice și minerale argiloase organo-anorganice.

Natura sării precursoare este esențială în stâlpuire, iar distanțele dintre lamele sunt obținute în general prin hidroliza unei sări metalice cu o bază tare (sau un acid tare) în funcție de natura metalului ales. După calcinare, la diferite temperaturi, policationii intercalați, transformându-se în stâlpi sub formă de clustere de oxizi metalici rigizi și rezistenți, conferă acestor solide stabilitate termică ridicată, suprafață microporoasă dezvoltată și aciditate ridicată [97].

Dintre multitudinea posibilităților catalizatorilor ce pot fi folosiți în cataliza eterogenă în vederea tratării apelor poluate, prezenta teză pune accentul pe catalizatori pe bază de argilă obținuți prin procesul de stâlpuire.

O caracteristică suplimentară a montmorillonitului constă în structura sa lamelară cu două fețe. Acesta din urmă oferă o capacitate de două ori mai mare de a reține atât cationii metalici adsorbiți, cât și cei dispersați în vecinătatea suprafeței solide. S-a constatat deja că pH-ul moderat acid favorizează schimbul de ioni slab de către protoni, oferind, prin urmare, suficienți cationi eliberați care pot avea, de asemenea, interacțiuni cu moleculele neadsorbite de ozon și substratul organic [98-100]. În plus, ambele fețe ale lamelelor de montmorillonit posedă suficiente încărcări electrostatice care îmbunătățesc capacitatea de adsorbție. Suprafața solidă poate atrage și concentra, nu numai moleculele de substrat organic, ci și ozonul în formă adsorbită și dizolvată, împreună cu microbule dispersate.

Activitatea catalitică ridicată a montomorillonitului necesită un număr mare de straturi de argilă disponibile, care nu contribuie la procesele de suprafață menționate mai sus. În unele cazuri, purificarea mineralelor argiloase se dovedește a fi necesară pentru procesele de ozonare deoarece prezența carbonaților, bicarbonaților și a materialelor organice poate afecta eficiența ozonului. În procesele oxidative, carbonații și bicarbonații acționează ca și captatori de radicali, în timp ce componentele organice implică procese de ozonare competitive nedorite.

În majoritatea cazurilor, catalizatorii pe bază de montmorillonit sunt preparați pornind de la schimbul de Na^+ (NaMt) [101-104].

Capitolul 4. METODE DE CARACTERIZARE A CATALIZATORILOR OBȚINUȚI PE BAZĂ DE ARGILE MODIFICATE CHIMIC

Înainte de utilizarea catalizatorilor pe bază de argile modificate chimic în procese de depoluare a apelor uzate, este necesară caracterizarea fizico-chimică și meneralogică a acestora, respectiv determinarea compoziției mineralogice, compoziției chimice, suprafeței specifice, morfologiei, acidității, bazicității de suprafață etc.

Cunoașterea nanomaterialelor din punct de vedere structural are o mare importanță și necesită autodeterminare, fiind decisivă pentru proprietățile lor chimice și fizico-mecanice. În acest scop, în această teză de doctorat sunt utilizate diferite metode de caracterizare, și anume: analiza termogravimetrică (ATG), difracția cu raze X (DRX), spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR), determinări texturale (suprafață B.E.T., volum de pori), spectrofotometrie ultraviolet-vizibil-infraroșu apropiat (UV-Vis), desorbție termică programată (TPD) și analiza dimensiunii particulelor.

O alegere corectă a adsorbantului se poate face numai după ce se cunosc toate proprietățile și caracteristicile acestuia. În vederea realizării acestui lucru, rezultă necesitatea obținerii de analize fizice, chimice și fizico-chimice pentru a se determina principalii parametri de interes ai materialului. Printre acești parametri se numără: dimensiunea particulelor, aciditatea de suprafață, suprafața specifică, compoziție mineralogică, compoziție chimică, dimensiunea și distribuția porilor, morfologia particulelor etc.

Determinarea proprietăților adsorbenților / catalizatorilor obținuți prin modificarea chimică a argilelor cationice utilizate în această lucrare înainte de introducerea în **procesul tehnologic industrial** reprezintă o condiție obligatorie la adsorbție, respectiv cataliză eterogenă.

Caracterizarea nanomaterialelor sintetizate (catalizatorilor) se realizează folosind analize chimice (în scopul stabilirii compoziției), analize fizice (pentru stabilirea diametrului porilor și a distribuției dimensiunii acestora, precum și a particulelor), analize fizico-chimice și morfologice.

S-au evidențiat și prezentat fundamentele teoretice care stau la baza metodelor de analiză. În concluzie, datele ce reies în urma analizelor fizico-chimice sunt foarte importante pentru înțelegerea și interpretarea fenomenelor care apar la adsorbția / cataliza poluanților pe argile naturale și modificate chimic.

PARTEA a II a. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII. CONTRIBUȚII PROPRII

Capitolul 5. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR

5.1. Caracterizarea apelor uzate industriale

Apele uzate analizate în cadrul experimentelor au provenit din 3 surse industriale, și anume:

- industria alimentară - Fabrica Kandia Dulce;
- industria piscicolă - Fabrica Pescado;
- industria tipografică - Fabrica Barleta.

Prin Hotărârea de Guvern nr. 188 din 28 Februarie 2002 venită în completarea Legii Apelor nr. 107 din 25 Septembrie 1996, au fost stabilite standarde ce trebuie a fi respectate, astfel încât apele uzate să poată fi evacuate în condiții de maximă siguranță în receptorii apelor de suprafață.

In conformitate cu Hotarârea de Guvern nr. 188/2002 sunt aprobate:

1) *NTPA 011/2002* – Norme tehnice cu privire la colectarea, epurarea și evacuarea apelor uzate orăşeneşti;

2) *NTPA 001/2002* - Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanţi a apelor uzate (orăşeneşti și industriale) la evacuarea în receptori naturali;

3) *NTPA 002/2002* - Normativul privind condiţiile de evacuare a apelor uzate în reţelele de canalizare ale localităţilor și direct în staţiile de epurare.

În **Tabelul 5.1.** sunt prezentați unii dintre principalii indicatori fizico-chimici, obținuți în urma analizelor făcute pe apele uzate provenite de la fabricile: Kandia Dulce, Pescado și Barleta.

Prezenta teză de doctorat, tratează probleme legate cu precădere de coloranții proveniți din industria alimentară care se găsesc în concentrații foarte mici (sub 10^{-5} M), dar care pot provoca diferite efecte negative asupra mediului înconjurător și asupra sănătății umane, dar și coloranți proveniți din industria tipografică.

Tabel 5.1. Indicatori fizico-chimici obținuți în urma analizei apelor uzate industriale

Indicator de calitate	Limita maximă admisă		U.M.	Sursa industrială		
	NTPA-001	*NTPA-002*		Fabrica Kandia Dulce	Fabrica Pescado	Fabrica Barleta
Coloranți	-	-	%	1,02	1,27	1,80
pH	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5	-	8,5	9,00	5,65
Materii în suspensie	35(60)	350	mg/dm^3	555	780	950
Consumul biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5)	20 - 25	300	mg O_2/dm^3	320	450	580
Consum chimic de oxigen - metoda cu dicromat de potasiu [CCO-Cr]	70 - 125	500	mg O_2/dm^3	610	685	850
Reziduu filtrat la 105°C	2000	-	mg $/dm^3$	2100	2500	2900
Azot amoniacal (NH_4^+)	2 - 3	30	mg $/dm^3$	40	55	70
Azotați (NO_3^-)	25 – 37	-	mg $/dm^3$	40	45	60
Azotiți (NO_2^-)	1-2	-	mg $/dm^3$	2,61	3,72	4,55
Sulfuri și hidrogen sulfurat (S_2^-)	0,5	1	mg $/dm^3$	1,1	1,4	2
Sulfiți (SO_3^2)	1	2	mg $/dm^3$	2,4	3,1	3,3
Sulfați (SO_4^{2-})	600	600	mg $/dm^3$	740	950	980
Fosfor total (P)	1 – 2	5	mg $/dm^3$	5,2	5,55	6,54

Activitățile industriale intensive generează efecte negative ce se reflectă în degradarea mediului înconjurător afectându-l, dar și asupra sănătății umane, în urma interacțiunii acestora cu efluenții toxici rezultați. Interesul special dedicat coloranților organici rezultă din concentrația lor mult prea mare comparativ cu o mare varietate de poluanți organici eliberați în apele uzate provenite din diferite **industrii** (alimentară, farmaceutică, textilă etc. [105-109]). Coloranții organici de mediu cauzează o problemă majoră la nivel mondial din cauza toxicității lor acute și cronice. Aceștia sunt utilizați pe scară largă în cantități mari în diferite **industrii,** cum ar fi: textilă, alimentară, cosmetică, farmaceutică etc. Numai **industria** textilă reprezintă două treimi din producția totală de coloranți [110].

Coloranții proveniți din apele uzate industriale testate au fost analizați prin metoda spectrofotometrică și cu ajutorul echipamentului specializat pentru culoare CIELAB (spațiu de culoare CIELAB, denumit și L*a*b*, este un spațiu de culoare definit de Comisia Internațională pentru Iluminare (abreviat CIE).).

Apele reziduale bogate în **coloranți organici** sunt în continuare o problemă de mediu foarte importantă. Prezența coloranților în mediul înconjurător are un impact negativ asupra biodiversității și mai ales asupra faunei acvatice. Acest lucru ar trebui să impună o reglementare mai strictă pentru **producătorii industriali** care elimină ape reziduale bogate în coloranți [111].

Una dintre cele mai importante strategii de prevenire a poluării apelor se bazează pe reținerea efluenților toxici rezultați în urma intenselor **activități industriale** pe diferiți adsorbanți înainte de a fi eliberați în mediu. Randamentul procesului de adsorbție depinde în mare măsură de proprietățile adsorbantului, de condițiile de contactare a agentului poluant (coloranții) cu particulele de adsorbant, precum și de parametrii tehnologici.

Datorită faptului că proprietățile adsorbantului influențează decisiv eficiența reținerii coloranților, se impune prepararea de noi materiale care prezintă o regenerabilitate bună, o capacitate de reținere ridicată și care să fie convenabile din punct de vedere economic.

Cercetările au arătat un interes deosebit privind utilizarea argilelor de tipul smectitelor ca materiale ce pot substitui diferiți adsobenți cum ar fi cărbunele activ, datorită disponibilității acestora în natură, a proprietăților bune de adsorbție, precum și datorită costului foarte redus de obținere [112-114]. În scopul îmbunătățirii proprietăților de adsorbție a adsorbanților/catalizatorilor pe bază de argile de tip smectite, se utilizează diferite metode de intercalare a acestora cu diferiți cationi.

Cercetarea experimentală efectuată și prezentată în acest capitol a urmărit realizarea de noi adsorbanți care să aibă și funcție catalitică, utilizați ulterior în procesul de adsorbție / ozonare catalitică a poluanților industriali **Methylen Blue (MG), Malachite Green (MB), Acid Yellow 23 (AY23), Sunset Yellow - FCF (SY-FCF), Congo Red (CR), Reactiv Black 5 (RB5), Methyl Orange (MO)** și **Evans Blue (EB)** precum și testarea activității antibacteriene asupra tulpinilor ***ISO SS*** și ***E.coli***.

5.2. Stabilirea poluanților „model”

Majoritatea coloranților sunt toxici și foarte greu de descompus, fiind o combinație de grupări cromofore, cum ar fi grupări nitrozo (-N = O), nitro ($-NO_2$), azo (-N = N-), cu inele aromatice și fragmente auxocrome precum grupările amino ($-NH_2$) și grupările hidroxil fenolice. Această structură chimică determină nu numai intensificarea culorii, ci și stabilitatea chimică a biodegradării aerobe, a luminii, a căldurii și a agenților oxidanți [115].

Un interes deosebit este dedicat în această lucrare, **coloranților MB, MG și AY23.** Toate tehnicile de oxidare au o caracteristică comună, dar prezintă și un mare dezavantaj, acela de a forma inevitabil biprodușii dăunători. S-a constatat că tratamentele oxidative sunt esențiale pentru distrucția completă fără a avea vreun impact asupra biodiversității și asupra sănătății umane.

În scopul mineralizării totale a coloranților din **diferite industrii**, literatura de specialitate propune utilizarea proceselor de oxidare catalitică. Aceste procese sunt sensibile la variații de: pH, temperatură, concentrația de ozon, concentrația colorantului, cantitatea de catalizator și durata [2]. Pentru a combate aceste dezavantaje ale metodelor de oxidare, se propune utilizarea **catalizatorilor eterogeni** pe bază de argile modificate chimic.

5.2.1. Caracterizarea și toxicitatea poluantului „model 1” – colorantul Malachite Green

MG (cunoscut și ca “Verde Diamant B” sau „Verde Victoria B”) este clasificat în **industria coloranților** ca un colorant triarilmetan (**Fig. 5.1**). Acesta se folosește, de obicei, în agricultură și **industria piscicolă**, ca agent puternic anti-bacterian, anti-fungic, antiparazitar și colorant, dar se mai utilizează și pentru a da culoare materialelor textile, ambalajelor etc [116].

Efectele produse în urma prezenței în mediu prin acumularea de sedimente în mediul acvatic pot cauza dispariția speciilor de pești, sau chiar a vieții acvatice în timp din cauza toxicității sale. Este citotoxic pentru celulele de mamifere și acționează ca agent de stimulare a tumorii [117]. La oameni, ar putea provoca efecte cancerigene, mutagene și teratogene dacă intră în lanțul alimentar [118].

Utilizarea MG a fost interzisă în mai multe țări, nefiind aprobată de US Food and Drug Administration, însă acest colorant este încă foarte utilizat datorită costului redus, a disponibilității și eficacității sale ușoare [119, 120].

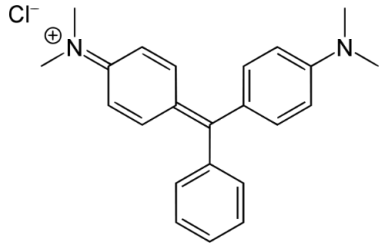


Fig. 5.1. Structura moleculară a MG

5.2.2. Caracterizarea și toxicitatea poluantului „model 2” - colorantul Methylen Blue

Conform literaturii de specialitate [121], Japonia a stabilit o limită maximă de reziduuri ce reprezintă 10 µg/kg pentru MB în produsele acvatice. MB este folosit uzual ca antifungic în crescătoriile piscicole. În Uniunea Europeană, utilizarea acestui colorant în acvacultură, respectiv industria alimentară, este interzisă.

Pe lângă utilizările din industria alimentară, MB este folosit și ca medicament pentru tratamentul methemoglobinemiei și a otrăvirii cu cianură, dar și colorant pentru bumbac, lână și mătase sau ca indicator redox în chimia analitică [122].

Structura moleculară a MB este ilustrată în **Fig 5.2.** MB poate prezenta diferite efecte dăunătoare omului, cum ar fi: iritarea vezicii, iritații ale gurii, gâtului, esofagului și al stomacului, amețeli, dureri de cap, febră, anemie, iritarea pielii cu roșeață și mâncărime, greață și vărsături.

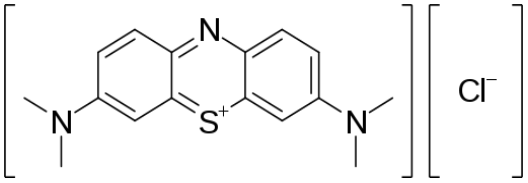


Fig. 5.2. Structura moleculară a MB

Principala utilizare a sa este de a fi colorant [122], dar poate fi folosit ca agent antibacterian, antifungic și antiparazitar în domeniul piscicol, la crescătoriile de pești [24]. Prezența sa în mediul acvatic este acum recunoscută ca fiind dăunătoare pentru floră și faună acvatică. Este citotoxic la celulele mamiferelor și acționează ca agent de creștere a tumorii [123]. Poate fi folosit ca și colorant histologic, pentru a colora unele celule, de exemplu: celulele obrajilor umani cu scopul de a le face nucleii mai observabili sau pentru colorarea filmelor de sânge în citologie.

5.2.3. Caracterizarea și toxicitatea poluantului „model 3" - colorantul azo Acid Yellow 23

Structura moleculară a AY23 este ilustrată în **Fig 5.3.** AY23 (E102) este o sare organică de sodiu, care este sarea trisodică a acidului tartrazinic. Acesta are rol de colorant histologic și colorant alimentar, fiind unul dintre cei mai stabili, comestibili și sintetici pigmenți.

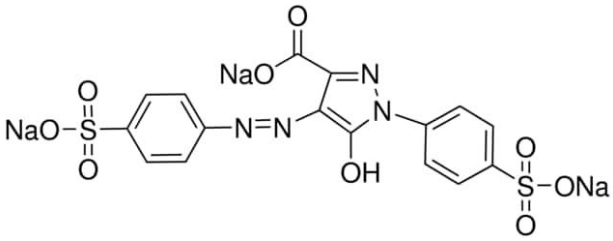


Fig. 5.3. Structura moleculară a AY23 (Tartrazină)

Este utilizat pe scară largă ca aditiv alimentar, cum ar fi colorarea în băuturi (sucuri, băuturi carbogazoase), băuturi mixte, dulciuri și produse de cofetărie. În plus, are și o gamă largă de utilizări în industria farmaceutică, cosmetică, textilă și alte industrii [122]. Tartrazina, ca pigment sintetic comestibil, are avantajele unei colorări puternice și a unui preț redus.

Aditivul (E102) ce se dorește a fi oxidat se află pe lista agenților cancerigeni alături de Blue Patent V (E131), Acid Red (E123), Food Green 4 (E142) și Sunset Yellow (E110). Coloranții alimentari, așa cum se vede pe etichetele alimentelor, se găsesc în cantități considerabile, care pot afecta sănătatea umană, cauzând diferite boli netratabile.

Afinitatea îmbunătățită a mineralelor argiloase testate față de coloranții organici a fost explicată prin îmbunătățirea hidrofobiei prin partea organică incorporată. Cu toate acestea, eliminarea pe bază de adsorbție și chemosorbție a colorantului este un proces de echilibru care duce în mod inevitabil la urme de coloranți reziduali. De asemenea, necesită etape suplimentare în regenerarea adsorbantului și în gestionarea colorantului eliminat.

5.2.4. Caracterizarea și toxicitatea poluantului "model 4" - bacteria *ISO SS*

Bacteria testată a fost tulpina ***ISO SS*** izolată prin tehnica de izolare a culturii pure a probelor de nămol stabilizate anaerob de la Stația de Epurare din Bacău [124]. Pe tulpinile izolate din nămolul stabilizat anaerob (*ISO SS*) s-a efectuat o caracterizare obligatorie în procesul de identificare a speciilor bacteriene.

Nefiind un studiu microbiologic strict, datele prezentate sunt considerate suficiente pentru o caracterizare primară a tulpinilor izolate. Aspectele culturale ale coloniilor, colorarea Gram, testul oxidazei, observațiile microscopice ale formelor celulare în preparatele native sunt unele dintre evaluările efectuate pe izolate (ISO) în nămolul stabilizat anaerob la care se adaugă o analiză spectrală a culturii *ISO SS* [124].

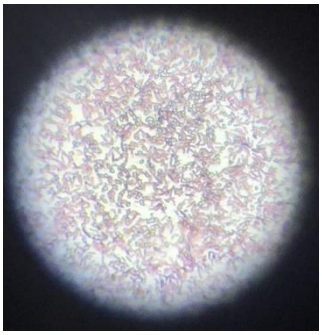


Fig. 5.4. Vedere microscopică a bacteriei ISO SS colorare Gram (40x)

În vederea caracterizării tulpinii *ISO SS* s-a realizat colorația Gram (**Fig. 5.4**), testul de oxidază, analiza spectrală (FTIR) și s-au determinat caracteristicile culturale ale coloniei (aspect, formă, culoare) prezentate în **Tabelul 5.2.**

Tabel 5.2. Caracterizarea tulpinii bacteriene *ISO SS* [124]

Probă experimentală	**Codul eșantionului izolat**	**Colorarea GRAM**	**Testul oxidazei**	**Caracteristici culturale pe gel nutritiv**
Nămol netratat	*ISO SS*	G-	OXI -	cocobacil, colonii mici, margini rotunde, aspect lucios, miros fecaloid

Conform literaturii de specialitate [124], înregistrarea spectrelor obținute din bacterii izolate într-un mediu agar nutrient obișnuit a fost realizată prin transferarea unei porțiuni din colonie cu instrumente sterile, astfel încât să se evite contaminarea probelor. A fost utilizată reflexia totală ATR atenuată a spectrofotometrului de absorbție în infraroșu (Tensor 27, Bruker).

Caracteristicile structurale și compoziționale ale tulpinilor bacteriene pure izolate [124] derivate din nămolul stabilizat anaerob au fost identificate folosind transformata Fourier prin tehnica spectroscopiei în infraroșu. Spectrele membranei celulare conțin principalele moduri de vibrație ale polizaharidelor și proteinelor. Fiecare spectru înregistrat pentru tulpina izolată a fost procesată matematic (s-a utilizat a doua derivată deoarece permite evidențierea maximelor „ascunse”) [125].

În **Fig. 5.5** se poate observa că în intervalul 900-1530 cm^{-1} benzile caracteristice ale nămolului și ale mediului nutritiv Geloză nu se regăsesc.

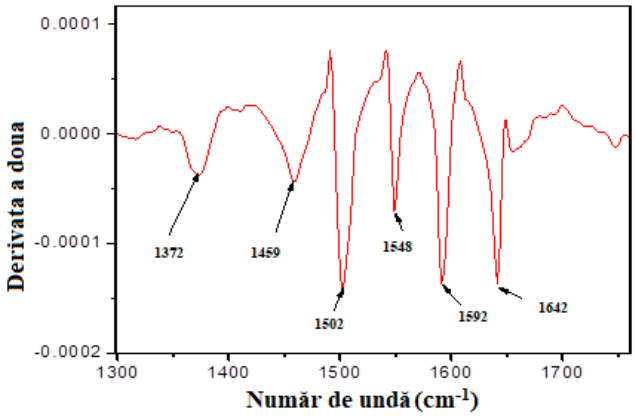


Fig. 5.5. Spectrul de absorbție ATR-IR atribuit regiunii 1300 - 1800 cm^{-1} pentru tulpina *ISO SS* din care a fost extras spectrul geloză [124]

5.3. Prepararea soluțiilor poluante „model" și realizarea de soluții sintetice de ape uzate

5.3.1. Prepararea soluțiilor sintetice de poluanți

Soluțiile poluante de tip model au fost preparate la diferite concentrații inițiale de poluanți MB, MG și AY23 în intervalul 0,5 · 10^{-5} – 10^{-4} M. Concentrațiile poluanților din soluțiile sintetice preparate în laborator sunt similare cu cele ale apelor uzate provenite din acvacultură și industria alimentară.

5.3.2. Preparare inocul bacterian *ISO SS*

Fig. 5.6 prezintă modelul de lucru pentru prepararea inoculului, din tulpina bacteriană izolată anterior [124] și a cutiilor Petri ce conțin proba de argilă și inocul de bacterie. Inoculul s-a preparat din suspensia bacteriană *ISO SS* cu o densitate de 0,5 Mcfarland (din cultura tânără 18-24 h de incubare la 37 °C). Însămânțarea a fost efectuată cu 500 µL *ISO SS* și împrăștiată uniform pe mediul Muller-Hinton. Cutiile Petri au fost lăsate pe masa de lucru timp de 3-5 min pentru a se absorbi inoculul pe mediul de cultură. Cantitățile de argilă modificată chimic cu ioni de argint au fost așezate în centru (după metoda de difuzie Kirby-Bower pentru DST), în triplicat. Plăcile Petri însămânțate au fost plasate în termostat la 37 °C. După 24 h, s-au citit zonele de inhibiție (în mm), observându-se astfel acțiunea BN-Ag^0 asupra tulpinii bacteriene.



(a) (b) (c)

Fig. 5.6. Modul de lucru folosind inocul de bacterie *ISO SS* și cutie Petri cu mediu Muller Hinton (a),

însămânțarea cutiilor Petri cu inocul bacterian (b), placi Petri ce conțin inocul și argilă modificată chimic (c)

5.4. Prepararea experimentală a adsorbanților/catalizatorilor pe bază de argilă

Eficacitatea procesului de adsorbție, respectiv de ozonare catalitică depinde în mare măsură de proprietățile adsorbantului/catalizatorului, de condițiile de contactare agent poluant – particule de adsobent/catalizator, precum și de parametrii tehnologici. Datorită faptului că **proprietățile adsorbantului/catalizatorului influențează eficiența proceselor de reținere / distrucție a poluanților**, se impune prepararea de materiale noi, care să prezinte o capacitate bună de reținere/distrucție, o regenerabilitate ridicată și un cost redus.

În urma studiului literaturii de specialitate, cercetările au arătat un interes aparte pentru utilizarea argilelor de tipul bentonitelor ca și materiale eficiente în procesele de adsorbție, dar și de ozonare catalitică.

Cercetarea experimentală efectuată a urmărit **realizarea procedeului de modificare chimică a bentonitelor naturale și comerciale în scopul obținerii de noi adsorbenți / catalizatori** care să fie utilizați în procesul de adsorbție și de ozonare catalitică a coloranților model 1, 2 și 3 prezentați anterior.

Adsorbenții/catalizatorii noi obținuți prin modificarea chimică a argilelor sunt supuși caracterizării analizelor fizice, chimice și fizico-chimice cu scopul cunoașterii caracteristicilor acestora. După o caracterizare completă (dimensiunea particulelor, suprafața specifică, aciditatea de suprafață, dimensiunea și distribuția porilor, compoziția mineralogică, compoziția chimică, morfologia particulelor) și determinarea principalilor parametri, se pot alege adsorbanții/catalizatorii ce urmezează a fi **utilizați** în diferite **procese de adsorbție / ozonare catalitică.**

Obiectivul principal al cercetării experimentale a fost prepararea de noi materiale pe bază de argilă cu acțiune catalitică, caracterizarea și testarea acestora în procese de reținere și/sau distrucție oxidativă a poluanților industriali țintă. Obiectivul secundar a fost alocat studiului influenței parametrilor procesului de distrucție catalitică.

5.4.1. Metoda experimentală de preparare a argilelor modificate chimic

În urma studiului literaturii de specialitate prezentat, s-a decis ca modificarea chimică a argilelor să se facă după metoda intercalării altor cationi la nivelul structurii argilei prin schimb ionic și/sau a stâlpuirii acestora.

În cadrul prezentei teze, s-au utilizat ca **materii prime** trei bentonite comerciale, respectiv: **Bentonită** (Sigma Aldrich), **Montmorillonit K10** (Sigma Aldrich), **Montmorillonit KSF** (Sigma Aldrich) și o ***bentonită naturală indigenă***.

Materialul natural de la care s-a pornit a fost **bentonita naturală indigenă,** procurată din zăcămintele de la Valea Chioarului, Județul Maramureș, România. Aceasta a fost în prealabil separată granulometric, recuperată și utilizată doar fracțiunea sub 80 μm. Fracțiunea recuperată a fost uscată în etuvă la 100˚C timp de 2 ore. Materialul astfel obținut a fost denumit în continuare **Mt**.

În **Tabelul 5.3.** sunt prezentate condițiile experimentale de preparare a adsorbanților / catalizatorilor utilizați în procese de adsorbție / ozonare și/sau ozonare catalitică. S-au preparat **13 adsorbanți cu acțiune catalitică** pe bază de argilă. Aceștia au fost denumiți după cum urmează: **AF-K10, Fe-K10, Al-Fe-K10, Fe-Al-K10, Co-Ni-K10, Fe-Co-Ni-K10, Al-PILC-Mt, Pd – (Al-PILC), Pd – (Ce -Al-PILC), Ce-Al-PILC, Al-PILC-BN, Ce-Al-PILC-BN** și **Pd–(Ce-Al-PILC-BN).**

Tabel 5.3. Condiții experimentale de preparare a adsorbanților / catalizatorilor utilizați în procese de adsorbție / ozonare / ozonare catalitică

Nr.	Materie primă/ proveniență	Agenți de intercalare/concentrație/raport molar	Temperatura de impregnare	Temperatura de uscare/timp	Temperatura / timp calcinare	Denumire adsorbant cu acțiune catalitică
P1x	K10 (Sigma-Aldrich)	Fe^{2+} ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$); 2 M; Al^{3+} ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$); 2 M; (1:1)	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C/ 2 h	**AF-K10**
P2x	K10 (Sigma-Aldrich)	Fe^{2+} ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$); 2 M;	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C/ 2 h	**Fe-K10**
P3x	K10 (Sigma-Aldrich)	Fe^{2+} ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$); 2 M; Al^{3+} ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$); 2 M; (5:1)	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C/ 2 h	**Al-Fe-K10**
P4x	K10 (Sigma-Aldrich)	Fe^{2+} ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$); 2 M; Al^{3+} ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$); 2 M; (1:5)	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C/ 2 h	**Fe-Al-K10**
P5x	K10 (Sigma-Aldrich)	Co^{2+} $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; 0,1 M; Ni^{2+} $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 0,1 M; (1:1)	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C/ 2 h	**Co-Ni-K10**
P6x	K10 (Sigma-Aldrich)	Fe^{2+} ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$); 0,1 M; Co^{2+} $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; 0,1 M; Ni^{2+} $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 0,1 M; (1:1:1)	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C/ 2 h	**Fe-Co-Ni-K10**
P7x	Mt (Valea	Al^{3+} $AlCl_3 \cdot 6H_2O$;	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h;	400˚C/ 2 h	**Al-PILC**

	Chioarului)	2 M;		100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;		
P8x	Mt (Valea Chioarului)	Al^{3+} $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; 2 M; H_2PdCl_4 ; 34,46 mM (25 mL);	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C / 2 h	**Pd – (Al-PILC)**
P9x	Mt (Valea Chioarului)	Al^{3+} $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; 2 M; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 1 % (50 mL);	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C / 2 h	**Ce-Al-PILC**
P10 x	Mt (Valea Chioarului)	Al^{3+} $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; 2 M; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 1 % (50 mL); H_2PdCl_4; 34,46 mM (25 mL);	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C / 2 h	**Pd-(Ce-Al-PILC)**
P11 x	Bentonită (Fluka)	Al^{3+} $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; 2 M;	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C / 2 h	**Al-PILC-BN**
P12 x	Bentonită (Fluka)	Al^{3+} $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; 2 M; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 1 % (50 mL);	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C / 2 h	**Ce –Al – PILC-BN**
P13 x	Bentonită (Fluka)	Al^{3+} $AlCl_3 \cdot 6H_2O$; 2 M; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 1 % (50 mL); H_2PdCl_4; 34,46 mM (25 mL);	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	400˚C / 2 h	**Pd–(Ce-Al-PILC-BN)**
P14 x	Mt (Valea Chioarului)	$AgNO_3$; 0,2 N; $NaBH_4$; 10%;	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	-	**BN-Ag^0**
P15 x	KSF (Sigma-Aldrich)	$AgNO_3$; 0,2 N; $NaBH_4$; 10%;	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	-	**KSF-Ag^0**
P16 x	KSF (Sigma-Aldrich)	Ag coloidal; (20 ppm)	80 ˚C	60 ˚C/ 1 h; 80 ˚C/ 1 h; 100 ˚C/ 1 h; 120 ˚C/ 1 h;	-	**KSF-$Ag_{coloidal60}$**

În ultimii ani, rezistența bacteriană la antibiotice a crescut și au fost raportate în literatura de specialitate [126] o multitudine de boli infecțioase apărute ca efect direct al rezistenței la antibiotice [127]. Deși nanoparticulele de argint, aur, zinc și cupru au prezentat

o bioactivitate ridicată, cele de argint se consideră a fi cele mai promițătoare. Conform literaturii [122], ionii de argint eliberați din nanoparticulele instabile de argint sunt responsabili pentru acțiunea biocidă.

Utilizarea excesivă la nivel mondial a antibioticelor a dus la apariția rezistenței la antibiotice, care este o problemă de sănătate în creștere. În literatură, mai mulți autori [128, 129] menționează că, datorită dimensiunilor mici și a raportului de suprafață mare la volum, AgNPs (nanoparticule de argint) prezintă activități antimicrobiene puternice împotriva tulpinilor bacteriene Gram-negative și Gram-pozitive.

Bacteriile naturale nu dezvoltă rezistență la AgNPs [124]. Din acest motiv, unul dintre **obiectivele prezentei teze de doctorat** este interesul pentru obținerea de noi materiale sintetizate prin **intercalarea argilelor cu nanoparticule de argint**. În acest sens, s-a format un mecanism ce implică costuri reduse în vederea obținerii unor materiale promițătoare pe bază de argilă modificată chimic cu ioni de argint. Astfel, tot cu ajutorul materiilor prime prezentate anterior, s-au preparat încă **3 adsorbanți cu acțiune catalitică** și **antibacteriană**: **BN-Ag^0, KSF-Ag^0, KSF-$Ag_{coloidal60}$.**

5.5. Caracterizarea materialelor modificate chimic

Pentru a putea fi utilizate în procese de adsorbție sau cataliză, este importantă cunoașterea caracteristicilelor acestor materiale pe bază de argilă modificate chimic. Pentru o caracterizare completă a acestora, s-au folosit metodele prezentate în Capitolul 4.

5.5.1. Caracterizarea bentonitei naturale Mt și a omologului său modificat chimic Al-PILC-Mt

Materialul Mt este un mineral natural autohton, care nu a fost procesat în prealabil. Astfel, s-a acordat o atenție deosebită caracterizării lui. Caracteristicile și compoziția mineralogică a acestuia sunt redate în **Tabelul 5.4.** și **Tabelul 5.5.** Mt a fost utilizat ca materie primă în protocolul de lucru al catalizatorului **Al-PILC-Mt.**

Tabel 5.4. Caracteristicile bentonitei naturale indigene Mt [130]

Nr.crt.	***Caracteristici***	***Valoare***
1.	Rest pe sită 0063 (%, max.)	30
2.	Rezistență la compresiune (N/cm^2, min.)	5
3.	Nisip liber (%, max.)	10
4.	Cifra bentonitică (min.)	0,9
5.	Gradul de gonflare (cm^3/g, min.)	5
6.	Cationi interschimbabili (Na+K)/ (Ca+Mg)	>1
7.	pH-ul (min.)	7,5
8.	Umiditatea (%, max.)	10

Tabel 5.5. Compoziția mineralogică a bentonitei naturale indigene [130]

Nr.crt.	*Component*	*%*
1.	Montmorillonit	57-62
2.	Cristobalit	30-35
3.	Cuarț	1-3
4.	Ilit	-
5.	Feldspați	-

În urma analizei mineralogice a **bentonitei naturale,** se observă faptul că acest material are un conținut ridicat de montmorillonit. Din acest motiv, acesta este considerat a fi un candidat bun în vederea obținerii unor adsorbenți/catalizatori eficienți în reținerea/distrucția coloranților.

5.5.1.1. Determinarea distribuției mărimii porilor, izotermelor de adsorbție/desorbție, a suprafeței specifice și a acidității de suprafață

Structura poroasă a argilelor este definită de următorii parametri texturali: porozitate, suprafață specifică, volumul porilor, forma și distribuția mărimii porilor. Pentru determinarea acestora, se utilizează de obicei adsorbția-desorbția fizică a următoarelor gaze: N_2, Ar, Kr sau O_2 la temperatura de fierbere a acestora sau a vaporilor precum benzen sau tetraclorură de carbon. La temperatura de lucru, cei din urmă prezintă presiuni de vapori ridicate și reacționează cu materialul solid studiat.

Pentru caracterizarea structurală a Mt, s-au *determinat suprafața specifică* folosindu-se metoda BET (Brunauer, Emmett, Teller) și *distribuția mărimii porilor* prin calculul Barrett-Joyner-Halenda (BJH) și *izotermele de adsorbție-desorbție* a azotului. Înainte de măsuratorile de adsorbție, eșantioanele au fost degazate la 180°C în vacuum timp de 4 h.

Din **Fig. 5.7,** se poate observa că argila naturală autohtonă conține cu preponderență mezo și micropori, această variație fiind una uzuală și poate fi explicată prin prezența în structură a diferitelor minerale ce prezintă caracteristici diferite.

Din **Fig. 5.8,** se poate observa că argila naturală autohtonă modificată chimic conține tot mezo și micropori în structură. Creșterea în înălțime a picurilor caracteristice curbelor de distribuție sunt prezentate în **Fig. 5.7** și **5.8** în regiunea mezoporoasă. Aceasta evidențiază formarea numărului mare de mezopori (2-50 nm).

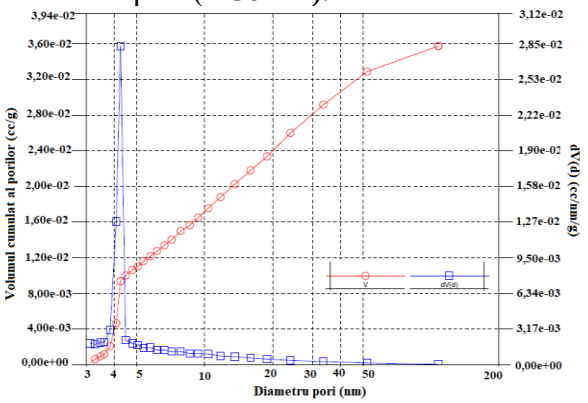


Fig. 5.7. Curba de distribuție a mărimii porilor a argilei naturale autohtone

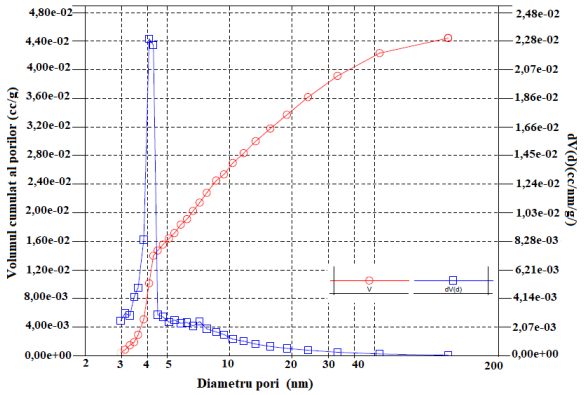


Fig. 5.8. Curba de distribuție a mărimii porilor a argilei Al-PILC-Mt

Izoterma de adsorbție / desorbție a azotului a fost înregistrată la 77,35 K în domeniul presiunii relative P/P_0 = 0,005-1,0 utilizând un aparat NOVA 2200e Gas Sorption Analyzer (Quantachrome). Prelucrarea datelor a fost efectuată folosind software-ul NovaWin, versiunea 11.03.

În **Fig. 5.9,** sunt prezentate izotermele obținute pentru argila naturală în comparație cu Al-PILC-Mt. Acestea sunt asemănătoare din punct de vedere al formei. Conform clasificării IUPAC a izotermelor de adsorbție, **izotermele obținute** sunt similare cu cele de tip IV și prezintă un histerezis de tip H2 ce corespunde formării unor agregate de pori în formă de fante și cu dimensiuni variabile.

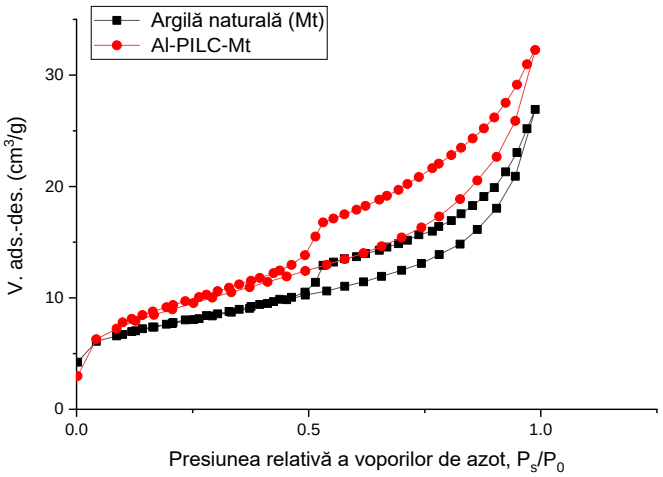


Fig. 5.9. Izotermele de adsorbție-desorbție a argilei naturale Mt și a Al-PILC-Mt

Suprafața specifică a argilei naturale, cât și a omologului său modificat chimic Al-PILC-Mt s-a determinat cu ajutorul metodei BET. Prin modificarea chimică, suprafața specifică a argilei crește de la 25,80 $m^2 \cdot g^{-1}$ la 31,64 $m^2 \cdot g^{-1}$ conform **Tabelului 5.6.**

Tabel 5.6. Rezultate texturale bentonita naturală Mt și Al-PILC-Mt

Denumire probă	*Suprafața specifică* ($m^2 \cdot g^{-1}$)	*Volumul total al porilor* ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	*Diametrul mediu al porilor (nm)*
Mt	25,80	0,0416	6,456
Al-PILC-Mt	31,64	0,0499	6,308

5.5.1.2. Determinarea experimentală a compoziției mineralogice

Cu ajutorul difracției cu raze X, se pot determina modificările care apar la nivelul structurii cristaline a argilelor modificate chimic, de exemplu: determinarea distanței interlamelare, a compoziției mineralogice etc. Analiza a fost făcută cu ajutorul difracției cu raze X pe pulbere folosind un difractometru Rigaku Geigerflex care funcționează la 50 kV și 40 mA și cu o radiație CuKα (λ = 0,157 nm).

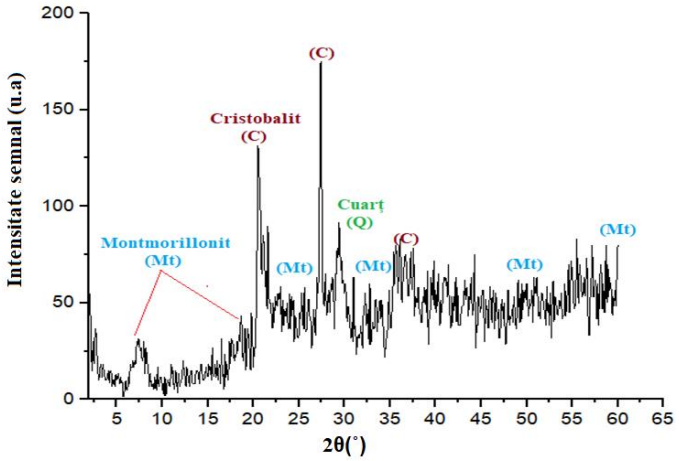


Fig. 5.10. Difractograma caracteristică a bentonitei naturale indigene (Mt)

Fig. 5.10, prezintă difractograma caracteristică a argilei naturale montmorillonit. Datele mineralogice obținute sunt asemănătoare cu alte rezultate publicate în literatura de specialitate pentru bentonite naturale exploatate [131], fiind alcătuite, în principal, din montmorillonit și minerale neargiloase (impurități) precum: cristobalit și cuarț.

În scopul studierii condițiilor modificării chimice prin stâlpuire asupra cristalinității Mt, s-a realizat difractograma pentru Al-PILC-Mt prezentată în **Fig. 5.11.** Rezultatele analizei DRX indică faptul că, cristalinitatea Mt scade odată cu modificarea chimică. Rețeaua cristalină nu se distruge complet, ci se conservă parțial, iar fracțiunile neargiloase nu se modifică.

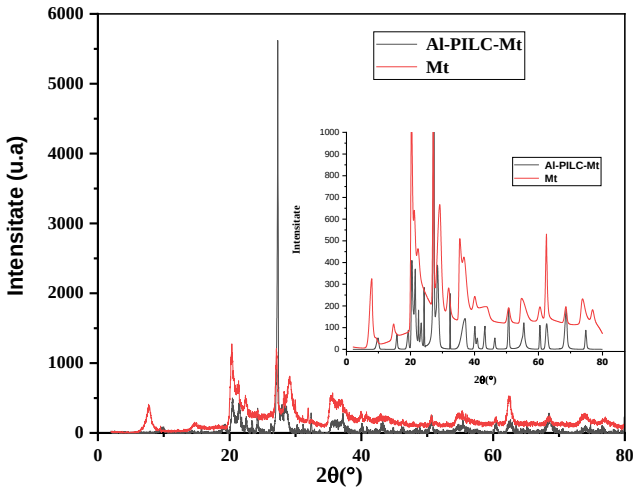


Fig. 5.11. Difractogramele DRX ale **Montmorillonitului (Mt)** și **Al-PILC-Mt** (P7x)

5.5.2. Caracterizarea Montmorilonitului K10 și a omologului său modificat chimic AF-K10

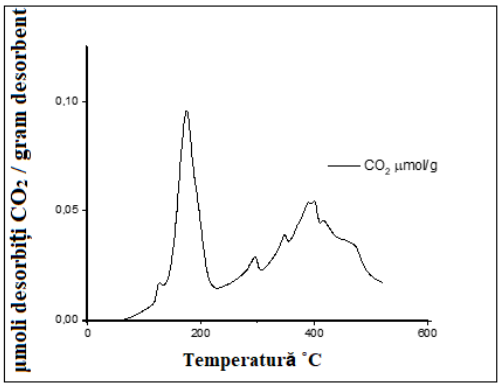
5.5.2.1. Măsurători prin termodesorbție programată (TPD)

Cu ajutorul măsurătorilor **TPD,** pot fi observate moleculele desorbite de pe o suprafață. Acest lucru poate fi realizat când temperatura suprafeței este crescută. Scopul analizei a fost de a determina **bazicitatea suprafeței argilelor** și **caracterul hidrofil** al acestora, cu privire la capacitatea de retenție a CO_2 și a apei (CO_2 Retention Capacity (CRC) și Water Retention Capacity (WRC)).

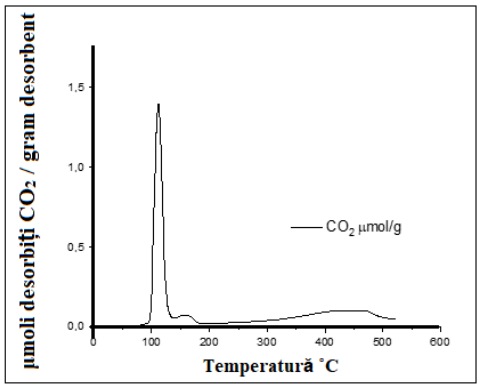
1. Determinarea bazicității suprafeței și interacțiunile acido-bazice argilă colorant

Reacțiile catalizate de argilă sunt dependente de adsorbția reactantului, care, la rândul său, ar trebui să depindă de interacțiunile acid-bază, electrostatice și hidrofile-organofile. Bazicitatea suprafeței catalizatorului este de așteptat să favorizeze interacțiunile cu grupările acide ale moleculelor organice investigate. Măsurătorile TPD a CO_2 și apei au permis evaluarea bazicității suprafeței și a caracterului hidrofil, exprimate în termeni de capacitate de retenție corespunzătoare (CRC respectiv WRC).

În **Fig. 5.12** se poate observa că argila comercială K10 a desorbit termic o cantitate mai mare de CO_2 comparativ cu omologul său modificat chimic AF-K10, atingând valori de aproximativ 1,4 $\mu moli \cdot g^{-1}$ versus 0,10 $\mu moli \cdot g^{-1}$.



(a)



(b)

Fig. 5.12. Modelele CO_2-TPD ale K10 (a) și ale AF-K10 (b) prima serie TPD (TPD1) efectuată sub un curent de azot de 15 mL·min^{-1} (la 5 ˚C) pe o probă proaspătă saturată anterior cu CO_2 în exces [132]

Valoarea CRC a argilei modificate AF-K10 (567,98 µmoli·g^{-1}) a fost de aproximativ trei ori mai mare decât cea a Montmorillonitului K10 (167,70 µmoli·g^{-1}) conform **Tabelului 5.7**. Acesta este un indicator precis al bazicității intrinseci mult mai scăzute a K10 în comparație cu omologul său modificat chimic. Basicitatea marcată a AF-K10 este preponderent de rezistență slabă. Aceasta apare prin încorporarea grupurilor amfoterice în grupele Al-OH ușor bazice în timpul procesului de modificare chimică.

Tabel 5.7. Proprietățile texturale și capacitățile de retenție CRC și WRC pentru K10 și AF-K10 [132]

Catalizator	Si/Al mol/mol	Suprafața specifică ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Dimensiunea medie a porilor (nm)	CRC (µmoli·g^{-1})		WRC (nmoli·g^{-1})	
				TPD1	TPD2	TPD1	TPD2
K10	5,78	220	14,5	167,70	38,93	0,05	0
AF-K10	-	250	6,0	567,98	96,78	0,02	0

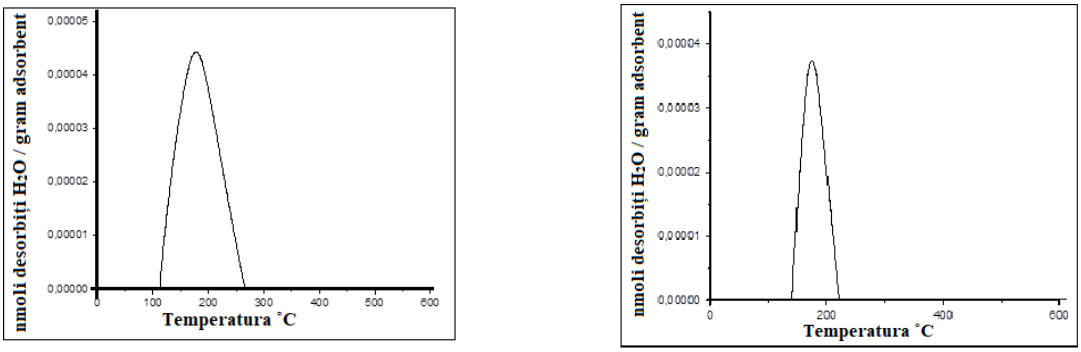
Bazicitatea mai scăzută a K10 permite prezicerea unui comportament mai acid în medii apoase, precum și interacțiuni îmbunătățite cu molecule organice mai puțin acide și bazice. Conform acesteia, K10 ar trebui să atragă mai degrabă molecule organice prin funcțiile lor amfoterice bazice și chiar mai puțin acide.

Caracteristică comună ambelelor modele CO_2-TPD este că acestea prezintă trei vârfuri de desorbție corespunzătoare locurilor de bază slabe (scăzute la 150 ˚C), medii (între 150 și 200 ˚C) și puternice (în jur de 400 ˚C). Acestea din urmă s-au dovedit a fi preponderent pe AF-K10 umbrind aproape complet celelalte două puncte. Acest lucru indică faptul că modificarea chimică a argilei îmbunătățește semnificativ elementele de bază slabe în detrimentul locurilor de bază medii și puternice. Determinările TPD2 realizate cu probe deja deshidratate au prezentat valori CRC mult mai mici de 38,93 µmoli·g^{-1} pentru K10 și 96,78 µmoli·g^{-1} pentru AF-K10, comparativ cu cele înregistrate cu probe proaspete în același raport. Acest lucru poate fi explicat prin suprimarea contribuției apei la reținerea CO_2, ca urmare a deshidratării în timpul TPD1. Pe baza valorii CRC, K10 se dovedește a fi mult mai acid decât bentonita brută [133], datorită tratamentelor speciale termice și acide.

2. Determinarea caracterului hidrofil și dispersia argilei în apă

Eficacitatea reacțiilor catalizate de argilă depinde și de suprafața accesibilă reactanților. Această suprafață este determinată de dispersia particulelor de argilă în mediu apos, care, la rândul său, ar trebui să depindă de afinitatea argilei față de apă. Aceasta este exprimată aici în termeni de capacitate de retenție a apei (CRC). Modelele H_2O-TPD au arătat un singur vârf de desorbție între 130-140 ˚C și aproximativ 270 ˚C pentru K10 și un vârf de intensitate mai mică între 130 ˚C și aproximativ 230-240 ˚C pentru AF-K10, prezentate în **Fig. 5.13**. Cantitatea de apă desorbită termic reprezintă umiditatea originală a probei de pulbere proaspătă [132].

Aceste date sugerează un caracter hidrofil mai mare pentru K10, reflectat de valoarea sa WRC (0,05 nmoli·g^{-1}) mai mare în comparație cu AF-K10 (0,02 nmoli·g^{-1}). Este de așteptat ca materialul K10 să prezinte o dispersie mai mare în medii apoase în comparație cu omologul său modificat chimic. Cu toate acestea, aceste valori rămân în continuare foarte scăzute în comparație cu cele raportate deja în literatură pentru bentonită sau omologii săi purificați și schimbați ionic [133].



(a) (b)

Fig. 5.13. Modelele H_2O-TPD ale K10 (a) și ale AF-K10 (b) prima determinare TPD (TPD1) efectuată sub un flux de azot de 15 mL·min^{-1} la 5 ˚C pe o probă proaspătă, saturată anterior cu CO_2 în exces.

5.5.2.2. Determinarea proprietăților structurale și texturale prin DRX

Cu ajutorul acestei analize, s-a urmărit determinarea modificărilor care au loc la nivelul structurii cristaline a probelor de argilă, determinarea compoziției mineralogice, a distanței interlamelare etc. În acest scop, s-a folosit un difractometru Rigaku Geigerflex care funcționează la 50 kV și 40 mA și are o radiație CuKα (λ = 0,157 nm). Difractograma corespunzătoare Montmorillonitului K10 comercial, precum și al omologului său modificat chimic AF-K10 este prezentată în **Fig. 5.14.**

Rezultatele obținute, privite din punct de vedere mineralogic, sunt în conformitate cu datele existente în literatura de specialitate [131], principalii componenți fiind: montmorillonit alături de cristobalit și cuarț.

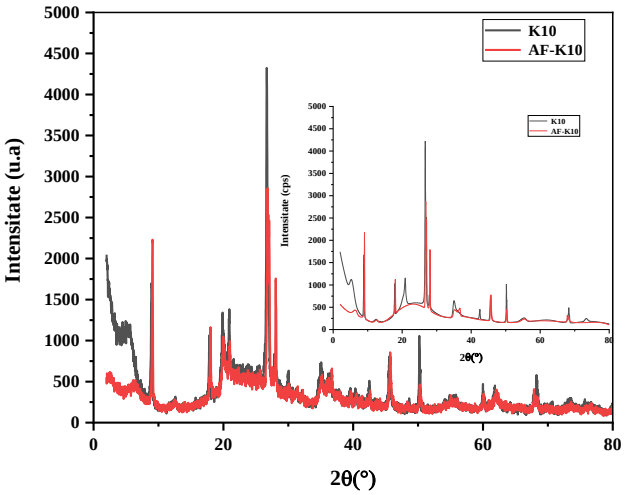


Fig. 5.14. Difractogramele DRX a lui K10 și AF-K10

K10 a fost utilizat datorită faptului că prezintă o bună dispersie în apă, caracter acid scăzut și basicitate Lewis crescută în comparație cu Montmorillonitul schimbat ionic [134]. Schimbul de ioni complet se vizualizează prin forma mai ascuțită a picului 001 DRX și printr-o deplasare a distanței bazale d_{001} de la 12 Å până la 9 Å. Aceast fapt este explicat datorită compactării structurii ca urmare a eliminării mai multor varietăți de specii mai voluminoase.

Difractograma materialului modificat chimic K10 cu Al și Fe a fost susținut și de lărgirea picului 001 DRX (**Fig. 5.14).** Modificarea argilei este concretizată și într-o creștere a distanței bazale de la 14 Å până la 20 Å, deci în spațiul interlamelar au fost incluși agenții de intercalare [135].

5.5.2.3. Analiza FTIR

Analiza prin spectroscopie FT-IR relevă diferențele ce apar la nivelul structurii chimice a argilelor după procesul de modificare chimică. În funcție de variațiile numărului de undă, sunt scoși în evidență cationii liberi, precum și cationii din spațiul interlamelar. Aceștia apar ca rezultat al interacțiunilor care au avut loc în matricea argiloasă în timpul procesului de modificare chimică. Spectrele FTIR au fost înregistrate pe un spectrometru Agilent Technologies Cary 630 FTIR.

Măsurătorile au furnizat dovezi ale apariției procesului modificat chimic prin scăderea intensității pentru banda de 3623 cm^{-1}, atribuită vibrației de întindere a legăturii OH (**Fig. 5.15).** De asemenea, s-a constatat că banda Si-O-Si la 981 cm^{-1} se deplasează ușor spre frecvențe mai mari, sugerând o descompunere a elasticității grupului Si-O-Si. Acest lucru poate fi datorat formării următoarelor legături covalente vecine. Montmorillonit K10 are o suprafață specifică (SSA) egală cu valoarea 220 $m^2 \cdot g^{-1}$ (**Tabel 5.7.**), care este în aceeași ordine de mărime ca și alte date raportate în literatură [136, 137].

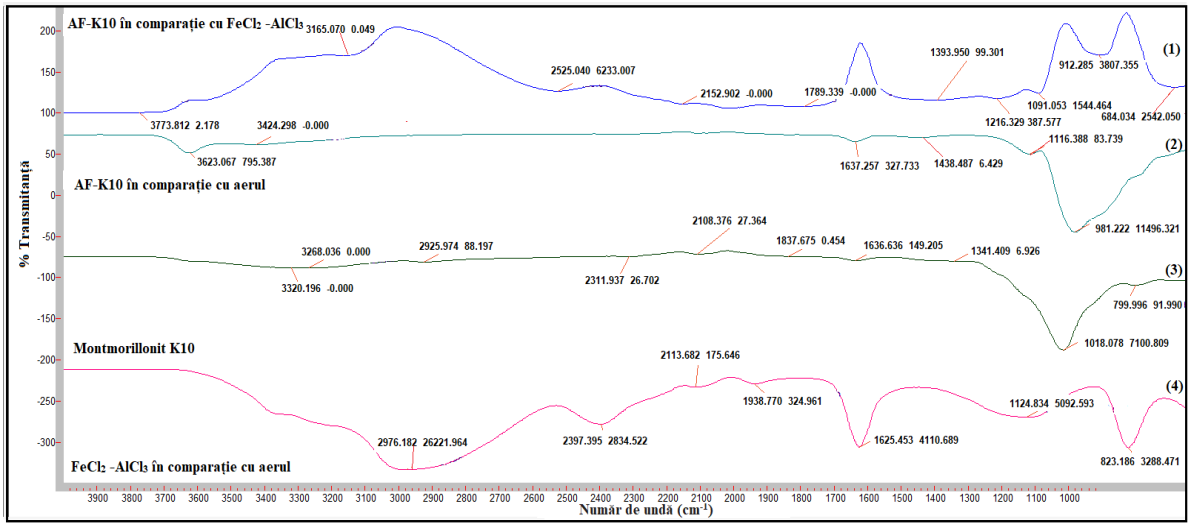


Fig. 5.15. Spectrul FTIR Montmorillonit K10 și AF-K10 cu atribuirile, AF-K10 în comparație cu $FeCl_2$-$AlCl_3$ (1), AF-K10 în comparație cu aerul (2), Montmorillonit K10 (3) și $FeCl_2$-$AlCl_3$ în comparație cu aerul (4)

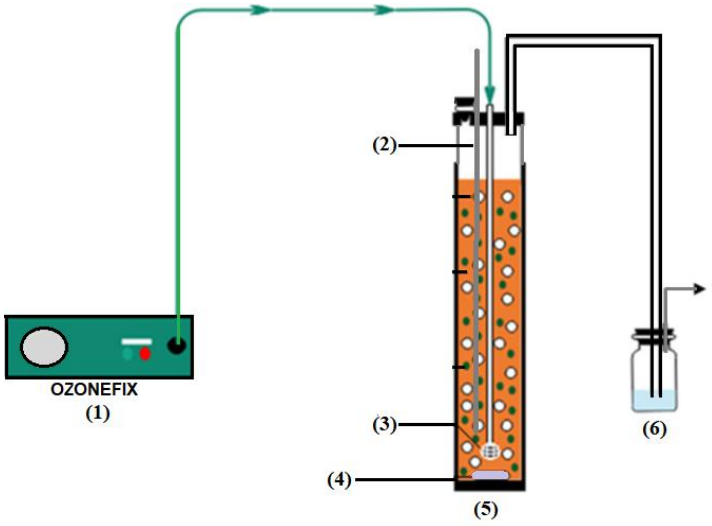
Capitolul 6. CERCETĂRI PRIVIND FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ DISTRUCȚIA CATALITICĂ A POLUANȚILOR INDUSTRIALI

Partea experimentală de testare al adsorbanților / catalizatorilor preparați în cadrul prezentei teze de doctorat s-a axat pe:

- *studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă a poluanților industriali proveniți din industria alimentară - Malachite Green și Methylene Blue;*
- *studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă a poluanților de tip azo: Tartrazină, Sunset Yellow FCF, Congo Red, Reactive Black 5, Methyl Orange și Evans Blue, proveniți din ape industriale;*
- *studiul reținerii amestecului de poluanți proveniți din apele uzate de la Fabrica Barleta;*
- *studiul activității catalitice și antibacteriane a materialului sintetizat BN-Ag^0 asupra poluantului industrial MG și asupra tulpinilor bacteriene ISO SS și E.coli.*

6.1. Studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă a poluanților industriali proveniți din industria alimentară - Malachite Green și Methylene Blue

Studiul experimental s-a focalizat pe ozonarea catalitică a poluanților: MG și MB cu ajutorul catalizatorilor pe bază de argile modificate chimic prin impregnare/stâlpuire, în scopul de a obține un randament cât mai mare de distrucție catalitică a acestor poluanți industriali. Instalația experimentală în care s-a realizat ozonarea catalitică este prezentată în **Schema 6.1.**



Schema 6.1. Schema instalației experimentale folosite în procesul de ozonare catalitică la nivel de laborator

Legendă: 1 – generator de ozon; 2 – termometru; 3 – agitator cu termostat; 4 – magnet; 5 – reactor; 6 – recipient de colectare a ozonului în exces.

În **cadrul acestui studiu,** a fost testată performanța catalizatorilor pe bază de argilă minerală și anume: K10, AF-K10 și Co-Ni-K10 în procesul de degradare oxidativă a soluțiilor de coloranți MG și MB. Acesta a urmărit **două direcții** importante, și anume: **studiul adsorbției coloranților MB și MG** și **studiul parametrilor ce influențează ozonarea necatalitică și catalitică.**

6.1.1. Teste de adsorbție și ozonare – protocol experimental

În cadrul acestui protocol, au fost efectuate diferite teste preliminare de adsorbție pentru obținerea izotermelor de adsorbție, care sunt un indicator concret al procesului de reținere și apoi a distrucției poluanților. Reținerea coloranților s-a realizat într-un experiment în care s-a lucrat în condiții de echilibru discontinuu cu 10 mg de argilă în 20 mL de concentrație 150, 300, 450 și 600 $mg \cdot L^{-1}$ soluții standard de MB și MG. Toate soluțiile de MB și MG au fost lăsate peste noapte la 300 K într-o baie de apă cu temperatura controlată. pH-ul fiecării soluții a fost ajustat până la valoarea 5 cu ajutorul unei soluții de HCl de concentrație 0,2 M.

Procesul de ozonare a fost realizat în regim de lucru discontinuu, într-un reactor cilindric de sticlă de 60 mL prin barbotarea ozonului care a fost furnizat de un generator de ozon (OZONFIX, România) folosind aerul ambiant ca și gaz de intrare.

6.1.2. Adsorbția coloranţilor MG și MB pe materialele poroase K10 și AF-K10

Atunci când un poluant, de exemplu, unul din coloranții din prezentul studiu, este în contact cu o suprafaţă solidă numită adsorbant, forţele intermoleculare de atracţie dintre poluant şi solid fac ca moleculele de poluant (numit adsorbat) să fie concentrate la suprafaţa activă a materialului. Adsorbția este un fenomen de suprafață, care implică și suprafața internă a porilor, fiind un proces simplu ce permite reținerea poluantului, dar și posibilitatea recuperării adsorbantului cât și reutilizarea acestuia.

În prezenta lucrare, atenția a fost îndreptată asupra reținerii concentrațiilor mici de poluant, deoarece cantitățile mari pot fi ușor îndepărtate prin metodele clasice. Problema se pune la dificultatea crescută de a îndepărta poluanții care se află în cantități foarte mici sau în urme. Adsorbția a fost studiată la diferite concentrații de colorant în intervalul $0,5 \cdot 10^{-5} – 5 \cdot 10^{-5}$ M.

Tendința generală a fost îndepărtarea progresivă a moleculelor de colorant dizolvate în soluție. Aceasta a fost susținută de o scădere a intensității în timp a absorbanței soluției la o lungime de undă de 664 nm pentru MB pe K10 (**Fig. 6.1a**) și AF-K10 (**Fig. 6.1b**) și la 618 nm pentru MG pe K10 (**Fig. 6.2a**) și AF-K10 (**Fig. 6.2b**). Acest lucru a fost evidențiat și de o decolorare vizibilă a ambelor soluții de coloranți.

Dispariția totală a culorii din probele analizate a fost înregistrată numai în cazul adsorbției pe materialul K10.

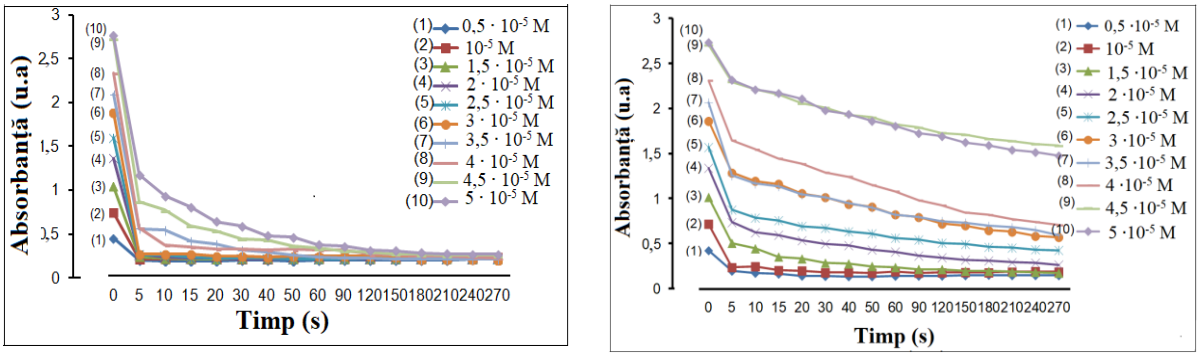


Fig. 6.1. Evoluția în timp a absorbanței soluției de colorant la 664 nm în prezența de K10 (a) și AF-K10 (b) pentru diferite concentrații de MB [132]

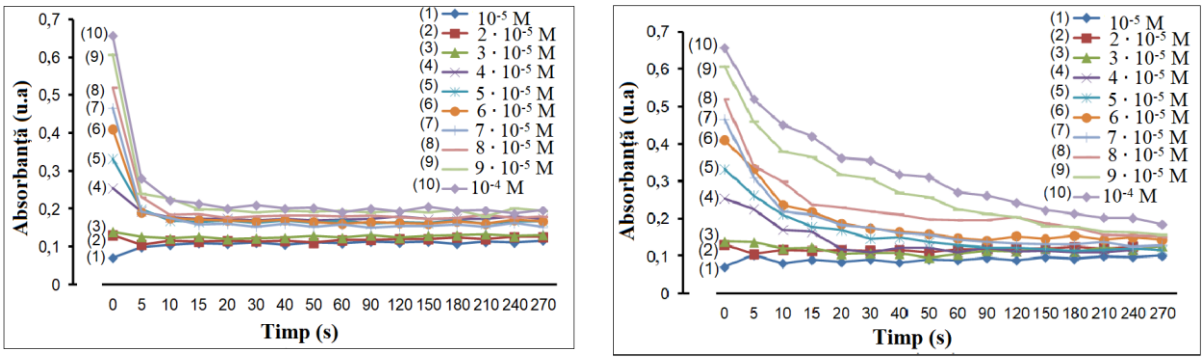


Fig. 6.2. Evoluția în timp a absorbanței soluției de colorant la 618 nm în prezența de K10 (a) și AF-K10 (b) pentru diferite concentrații de MG [132]

Scăderea concentrației coloranților s-a realizat după timpi de contact ce au variat de la 150 - 180 s până la 5 s. În acest timp, concentrațiile soluțiilor au scăzut de la $5 \cdot 10^{-5}$ M până la $0,5 \cdot 10^{-5}$ pentru ambii coloranți.

În schimb, nu s-a realizat o îndepărtare totală a colorantului MB în prezența AF-K10 pentru concentrația care depășește $1,5 \cdot 10^{-5}$ M (**Fig. 6.1b**) și la toate concentrațiile MG (**Fig. 6.2b**). Această adsorbție a fost mult mai puțin pronunțată pentru MG, chiar și pe K10 în prezența unei concentrații scăzute de colorant. Acest lucru poate fi explicat prin dimensiunea mai mare a MG în comparație cu cea a MB. Rezultatul este important deoarece oferă dovezi clare că adsorbția coloranților joacă un rol-cheie în procesul de ozonare catalitică. Afinitatea aparent mai scăzută a AF-K10 în comparație cu K10 față de MB este în concordanță cu valoarea sa WRC mai mică și caracterul hidrofil (**Tabel 5.7).** Acest lucru contrastează cu basicitatea mai mare a AF-K10, care ar trebui să promoveze adsorbția moleculei acide, cum ar fi MB (*pKa* = 3,8). Așadar, **interacțiunea acido-bazică** a MB cu suprafața argilei, dacă există, fie **joacă un rol minor**, fie este umbrită de **obstacole privind procesul de difuzie**.

Cea mai plauzibilă explicație implică **două cauze** posibile:

1) un **diametru mai îngust al porilor** (6 nm versus 14,5 nm pentru K10) care împiedică difuzia coloranților către porozitatea internă;

2) o **suprafață accesibilă mai mică** din cauza gradului de dispersie mai scăzut în apă, ca urmare a caracterului hidrofil inferior al AF-K10. Aici, compoziția elementară a AF-K10 ar

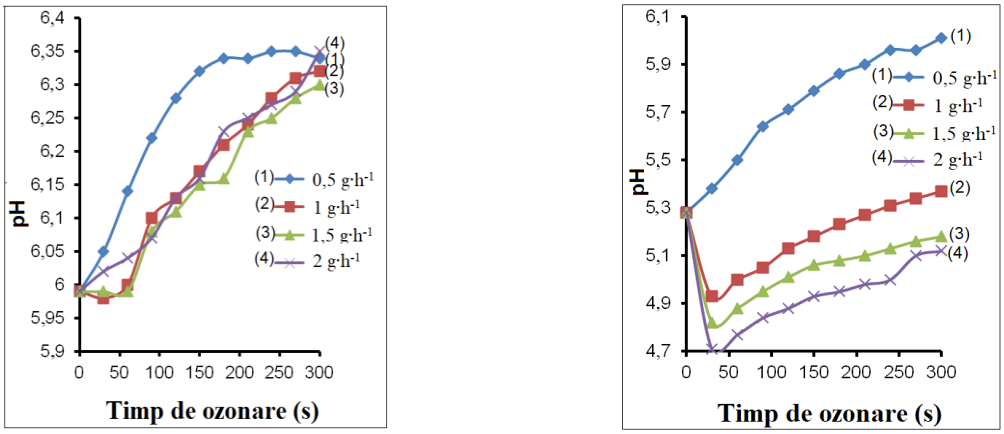
putea fi dăunătoare, ea favorizând adsorbția puternică a moleculelor MB acide și mărirea concentrației la intrările porilor prin atenuarea difuziei către suprafața internă.

6.1.3. Evoluția pH-ului în timpul ozonării necatalitice (reactor discontinuu, regim dinamic)

S-a constatat că pH-ul amestecului de reacție evoluează diferit în timp, în funcție de: natura colorantului, debitul de ozon, absența / prezența catalizatorului și tipul acestuia.

Mecanism propus

Conform rezultatelor obținute în cadrul ozonării simple, tendința generală în absența catalizatorului este reprezentată de o ușoară creștere a pH-ului în timp, de la 6,0 la aproximativ 6,35 pentru MB și mai puțin pronunțat de la 5,3 până la aproximativ 6,0 pentru MG **(Fig. 6.3).** Această modificare a pH-ului se datorează creșterii ușor bazice a intermediarilor hidroxilați amfoteri, în concordanță cu literatura [42, 43].



(a) (b)

Fig. 6.3. Evoluția în timp a pH-ului soluțiilor de $5 \cdot 10^{-5}$ M de MB (a) și MG (b) la diferite cantități de ozon în absența catalizatorului. Amestec de reacție la pH intrinsec (valoare inițială în grafic): 20 mL soluție de colorant [132]

Modificarea a fost ușor atenuată pentru MB și chiar inversată pentru MG pentru timpi scurți de ozonare de până la 40-50 s (folosindu-se 0,022 până la 0,027 g O_3) la creșterea debitului de ozon de la 0,5 $g \cdot h^{-1}$ până la 2 $g \cdot h^{-1}$. Rezultatul modificării se datorează ozonării sporite pentru timpi de reacție scurți, cu o producție rapidă de specii acide.

Procesul de ozonare s-a declanșat în etape consecutive de oxidare rezultate cu modificări suferite la inelul alchil și fenil, cu formarea unei largi varietăți de intermediari, inclusiv p-benzoil-N, N-dim-anilină (**Tabel 6.1.**) și cu cantități mici de specii acide, chiar și după timpi scurți de ozonare. Rezultatul obținut a fost deja raportat în literatură pentru MB [133]. Fenomenul s-a dovedit a fi mai pronunțat pentru MG, ilustrat prin analiza HPLC-ToF-MS care este prezentată în **Fig. 6.4 - 6.8.**

Tabel 6.1. Principalii intermediari identificați care rezultă din ozonarea MG timp de 1 min [132]

Compusul identificat/Procesul supus (HPLC numărul vârfului)[1]	Formula	Masa ($g \cdot mol^{-1}$)	m/z	Specii ionice	MG	Timpul de retenție (minute)		
						MG ozonat		
						Fără catalizator	K10	AF-K10
MG/nici un proces	$C_{23}H_{25}N_2$	329,2018	329,2012	M^+	6,8	6,8	6,8	6,8
MG/demetilare(7)	$C_{22}H_{23}N_2$	315,1861	315,1856	M^+	6,6	6,6	6,6	6,6
MG/dublă demetilare(b)[b]	$C_{21}H_{21}N_2$	301,1705	301,1699	M^+	6,4	6,4	6,4	6,4
MG/oxidare(6)[b]	$C_{23}H_{25}N_2O$	345,1967	345,1961	M^+	no[c]	6,45	6,45	no[c]
p-Benzil-N, N-dime-anilină(9)	$C_{15}H_{15}NO$	225,1154	226,1226	MH^+	8,4	8,4	8,4	8,4

[a] Numărul de vârf a fost atribuit compusului identificat în diagrama HPLC-ToF-MS ca în **Figura 6.6.**

[b] Aici s-a găsit că doi compuși apar la timpi de retenție foarte apropiați în același vârf HPLC larg.

[c] Nu a fost observat.

Fenomenul a fost mai evidențiat pentru MG, fapt ce sugerează o reactivitate ridicată față de ozon în comparație cu MB, care este în concordanță cu afirmația anterioară. De remarcat este faptul că, cea mai mare creștere a valorii pH-ului pentru ambele soluții de coloranți a fost observată la cel mai mic debit de ozon (0,5 $g \cdot h^{-1}$). Rezultatul ilustrează un proces slab de ozonare și totodată, arată că procesul de hidroxilare predomină în soluție atunci când se folosesc cantități mici de ozon dizolvat, având în vedere că acesta are o solubilitatea redusă în medii apoase.

Cea mai mare scădere a pH-ului a fost observată pentru MG în timpul de reacție sub 50 s în care s-au folosit cele mai mari debite de ozon (2,0 $g \cdot h^{-1}$). Consumul ridicat de ozon duce la formarea rapidă de specii acide și contrastează cu solubilitatea limitată a gazelor. Această reacție apare, probabil, în urma oxidării directe a coloranților cu bule de ozon în absența catalizatorului.

Așa cum era de așteptat, rezultatul a coincis cu faptul că ozonarea directă cu ozon molecular predomină în mediile acide [2, 43, 99, 100, 138, 139].

Creșterea pH-ului pentru timpul de ozonare de peste 50 s (0,027 g O_3) poate favoriza propagarea mecanismului prin radicali hidroxil în detrimentul procesului direct de ozonare. Cu toate acestea, ozonarea prin cale radicală, dacă există, ar trebui să aibă doar o contribuție minoră în intervalul pH-ului de la acid la neutru [2, 100, 139].

Analiza HPLC-ToF-MS a amestecului după 1 min de ozonare a fost realizată cu ajutorul unui instrument HPLC Agilent Eclipse, din seria 1200. Pentru această analiză, s-au folosit două faze mobile: 1. H_2O + 0,1% acid formic; 2. acetonitril + 0,1% acid formic iar volumul injecției a fost de 5 μL. O soluție de reserpină cu raportul m / z egal cu 609,2807 pentru ionul $[MH]^+$ a fost folosită ca standard intern pentru referința de masă.

În continuare în **Fig. 6.4 – 6.8**, este prezentat eșantionul de control cromatogramă ionică extrasă de MG ($C_{23}H_{25}N_2$):

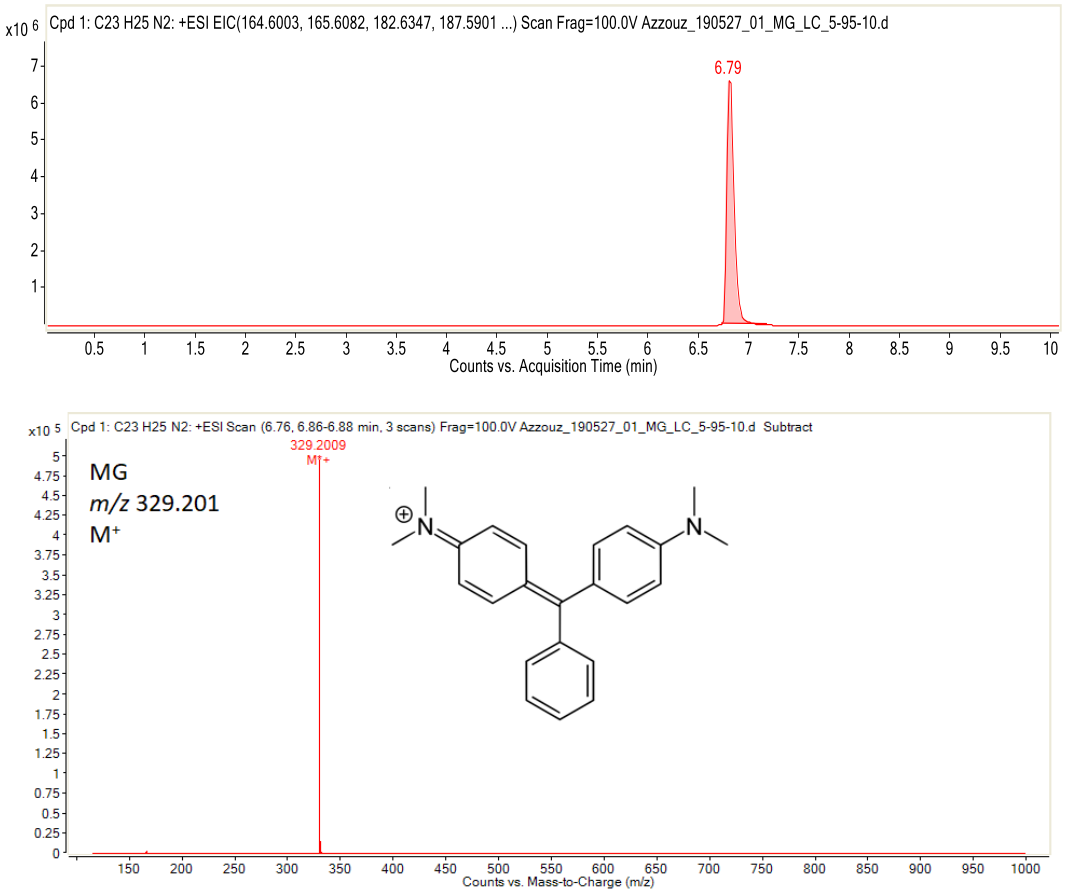


Fig. 6.4. Diagrama LC-ToF-MS a soluției apoase inițiale a MG ($5 \cdot 10^{-5}$ M) înainte de ozonare

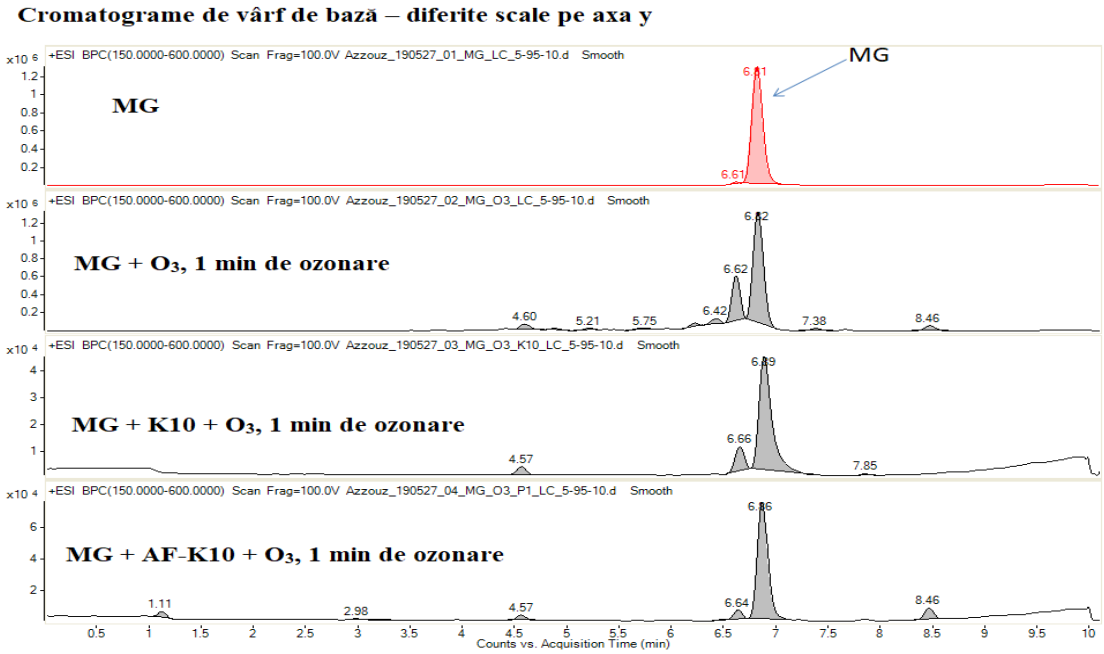
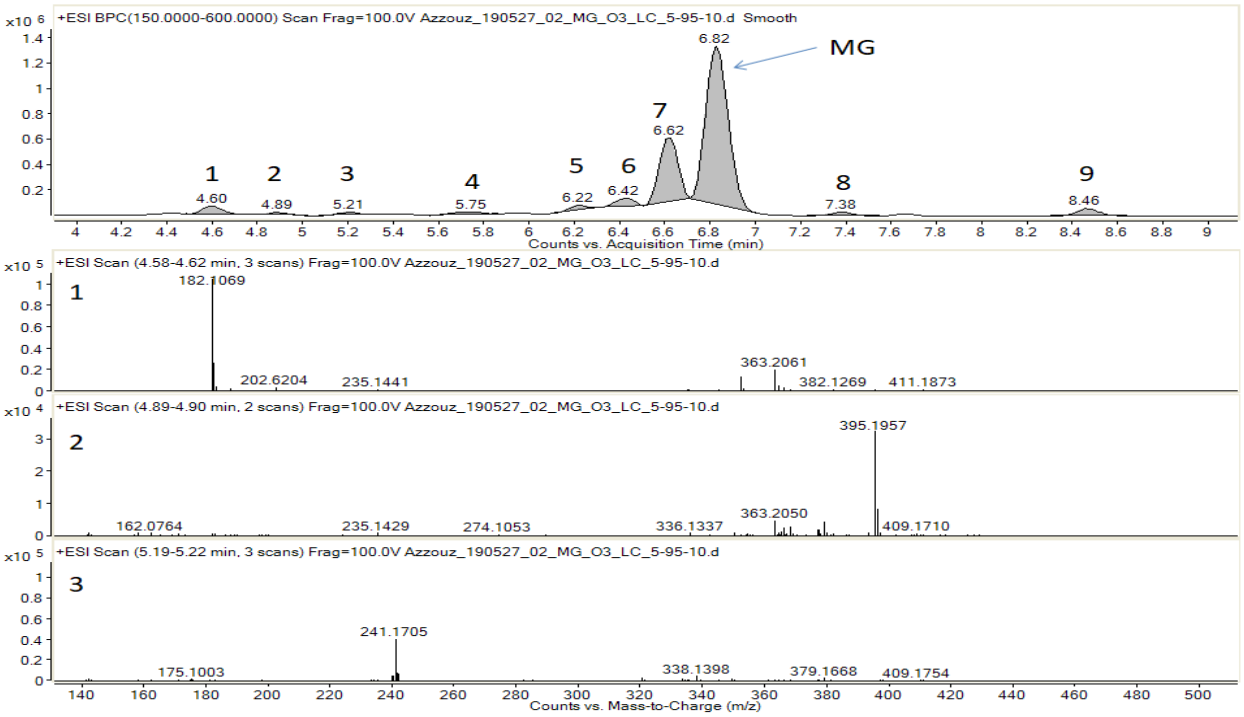
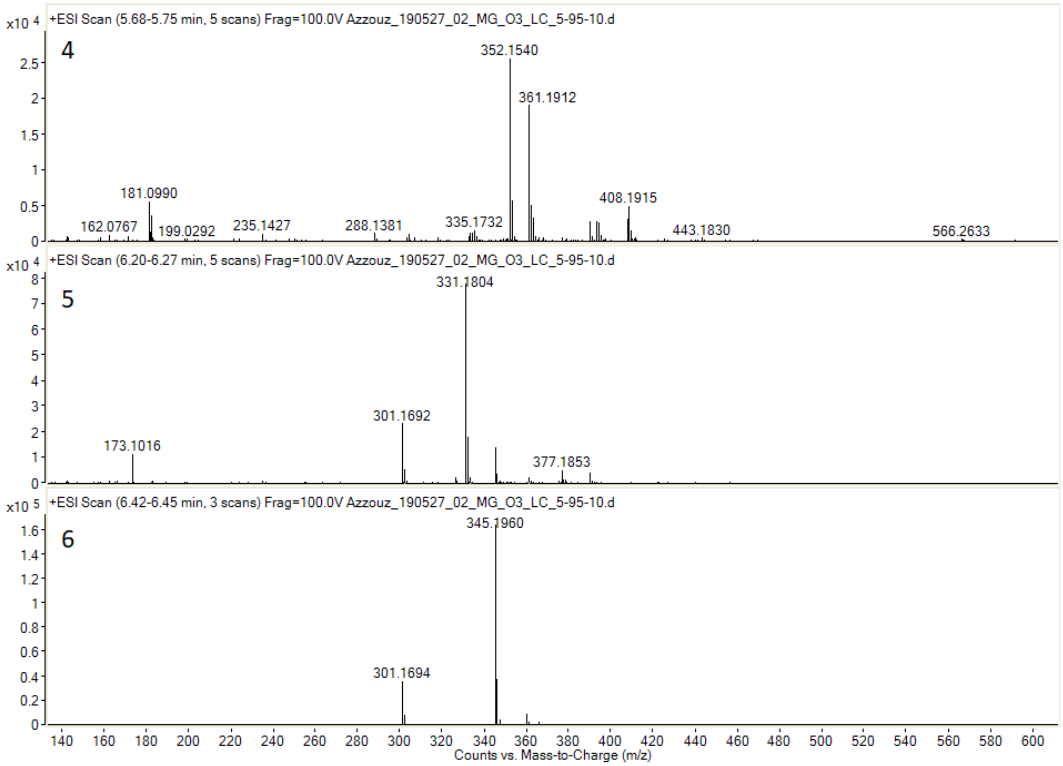


Fig. 6.5. Cromatogramele de vârf de bază obținute la diferite scări de axa Y prin diagrama LC-ToF-MS a amestecului de ozonare MG după 1 min de ozonare în absența și prezența lui K10 și AF-K10

MG + O_3


+ESI BPC(150.0000-600.0000) Scan Frag=100.0V Azzouz_190527_02_MG_O3_LC_5-95-10.d Smooth
MG
6.82
7
6.62
1
4.60
2
4.89
3
5.21
4
5.75
5
6.22
6
6.42
8
7.38
9
8.46
Counts vs. Acquisition Time (min)
+ESI Scan (4.58-4.62 min, 3 scans) Frag=100.0V Azzouz_190527_02_MG_O3_LC_5-95-10.d
1
182.1069
202.6204
235.1441
363.2061
382.1269
411.1873
+ESI Scan (4.89-4.90 min, 2 scans) Frag=100.0V Azzouz_190527_02_MG_O3_LC_5-95-10.d
2
395.1957
162.0764
235.1429
274.1053
336.1337
363.2050
409.1710
+ESI Scan (5.19-5.22 min, 3 scans) Frag=100.0V Azzouz_190527_02_MG_O3_LC_5-95-10.d
3
241.1705
175.1003
338.1398
379.1668
409.1754
Counts vs. Mass-to-Charge (m/z)

MG + O_3


+ESI Scan (5.68-5.75 min, 5 scans) Frag=100.0V Azzouz_190527_02_MG_O3_LC_5-95-10.d
4
352.1540
361.1912
181.0990
408.1915
162.0767
199.0292
235.1427
288.1381
335.1732
443.1830
566.2633
+ESI Scan (6.20-6.27 min, 5 scans) Frag=100.0V Azzouz_190527_02_MG_O3_LC_5-95-10.d
5
331.1804
301.1692
173.1016
377.1853
+ESI Scan (6.42-6.45 min, 3 scans) Frag=100.0V Azzouz_190527_02_MG_O3_LC_5-95-10.d
6
345.1960
301.1694
Counts vs. Mass-to-Charge (m/z)

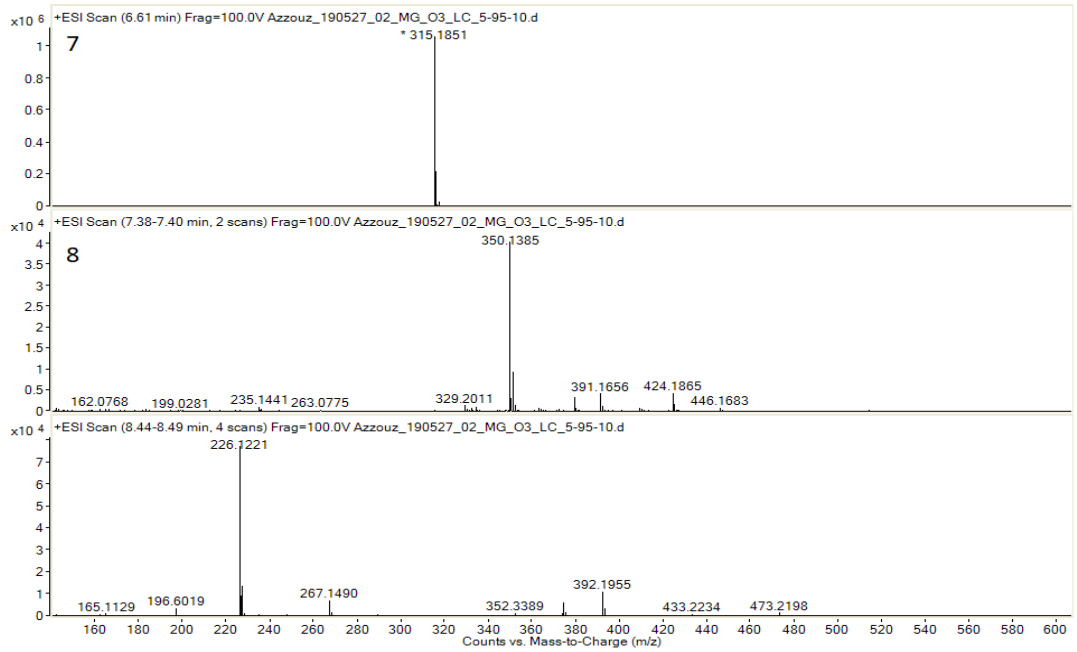


Fig. 6.6. Spectre de masă extrase din diagrama LC-ToF-MS a amestecului de ozonare MG după 1 min de ozonare fără catalizator. Concentrația inițială de colorant = $5 \cdot 10^{-5}$ M

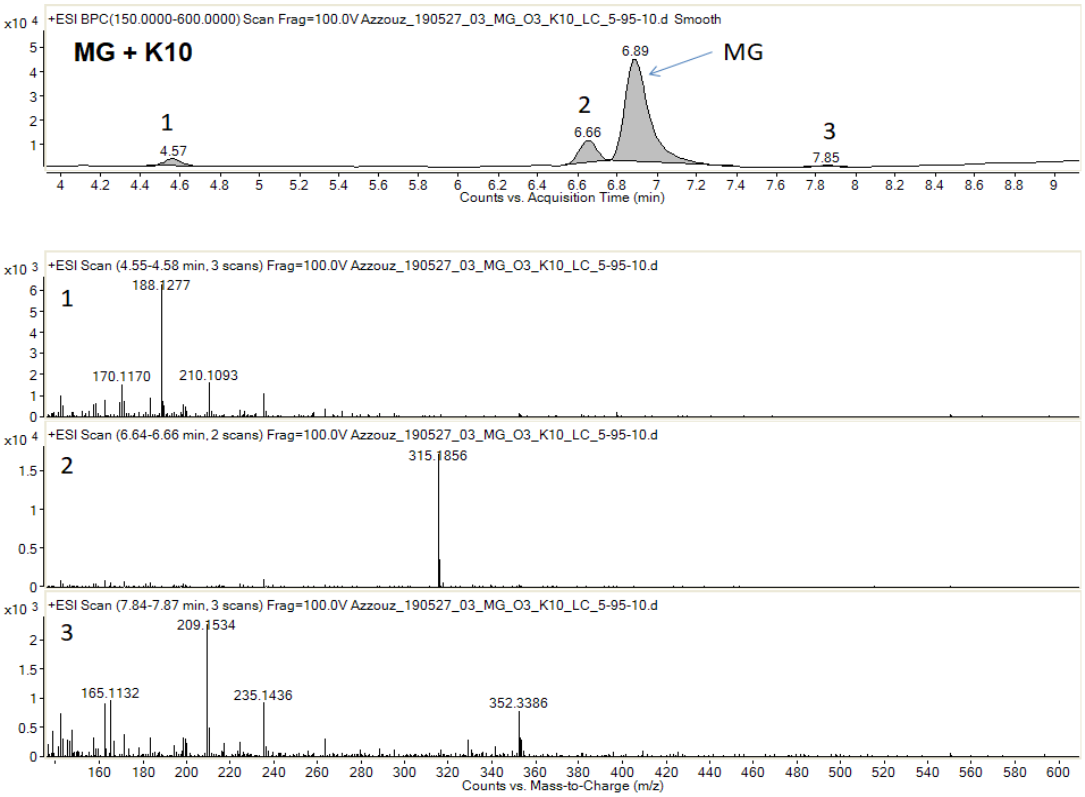


Fig. 6.7. Spectre de masă extrase din diagrama LC-ToF-MS a amestecului de ozonare MG după 1 min de ozonare în prezența K10. Concentrația inițială de colorant = $5 \cdot 10^{-5}$ M

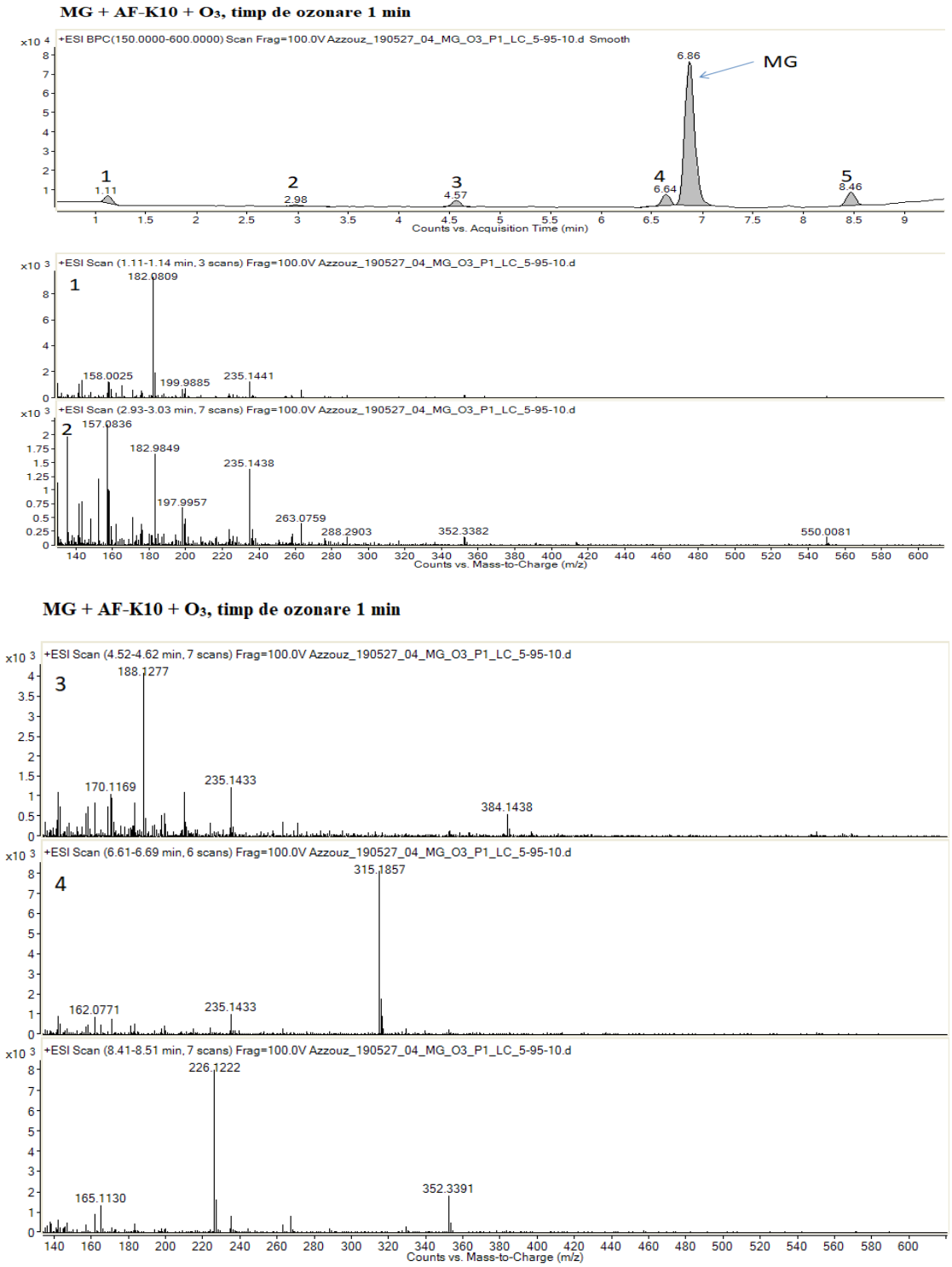


Fig. 6.8. Spectre de masă extrase din diagrama LC-ToF-MS a amestecului de ozonare MG după 1 min de ozonare în prezența AF-K10. Concentrația inițială de colorant = $5 \cdot 10^{-5}$ M

6.1.4. Influența corelației pH-ului cu interacțiunile catalizator-colorant (reactor discontinuu, regim dinamic)

Adăugarea catalizatorului a dus la modificări ale distribuției intermediare. Acest lucru a fost susținut de apariția noilor vârfuri HPLC-ToF-MS pentru MG la timpi de retenție mai scurți (compusul 1 la 1,1 min) și de îmbunătățirea timpului atribuit formării p-benzoil-N,N-dime-anilină (compusul 9 la 8,4 min) (**Tabel 6.1.**) în detrimentul majorității vârfurilor HPLC-ToF-MS observate în absența catalizatorilor.

Efectul adăugării catalizatorului **AF-K10** a fost analizat comparativ cu următoarele materiale argiloase cu acțiune catalitică: **K10 (Sigma-Aldrich), KSF (Sigma-Aldrich), Bentonita (Fluka), Bentonita (Sigma Aldrich) și Hidrotalcit (Sigma Aldrich).** Adăugarea catalizatorilor a dus și la creșterea pH-ului în timp, cu excepția soluției de MB în prezența AF-K10. Cea mai mare creștere a valorii pH-ului a fost înregistrată la un debit de ozon de 1,5–2,0 $g \cdot h^{-1}$ pentru ambii coloranți **(Fig. 6.9).**

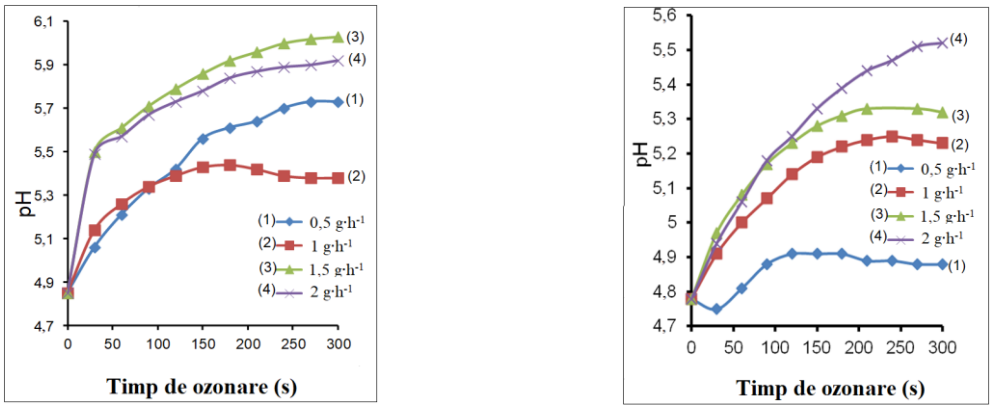
Mecanism propus

pH-ul ușor mai ridicat în timpul ozonării MB când s-a folosit un debit de ozon mai mic de 1,5 $g \cdot h^{-1}$ arată o formare îmbunătățită a derivaților hidroxilați din MB în comparație cu MG. Prezența materialului K10 a dus la o tendință similară de creștere a pH-ului în timp, ca și în absența catalizatorului. În momentul introducerii catalizatorului în soluțiile de colorant, acesta a indus o scădere a pH-ului intrinsec inițial până la 4,9 (MB) și 4,8 (MG). Totodată a indus și o valoare mai mică pentru ambii coloranți pe parcursul procesului de ozonare (**Fig. 6.9**).

Măsurătorile suplimentare au arătat apariția unor medii acide în prezența probelor de argilă K10 și KSF pentru toți coloranții studiați (**Tabel 6.2).** În schimb, adăugarea de AF-K10 a produs fenomene inverse cu creșterea variației pH-ului de la 6 - 6,3 până la 7,25 - 7,0 pentru MB și de la 5,3 - 6,1 până la 6,7 - 7,5 pentru MG (**Fig. 6.10**).

Valorile pH-ului alcalin au variat între 10,01 - 10,14 și au fost înregistrate la adăugarea AF-K10 în diferite soluții de coloranți. Acest lucru poate fi explicat datorită bazicității mai mari a AF-K10 în comparație cu K10 și în concordanță cu măsurătorile TPD (**Tabel 5.7**). Mediile alcaline au fost, de asemenea, observate în prezența bentonitei (Fluka) și a hidrotalcitului (Sigma Aldrich), cunoscute pentru caracterul bazic intrinsec.

pH-ul mediului de ozonare pare să fie dependent de cel inițial indus de fiecare catalizator din soluția de colorant. Un astfel de fenomen a fost raportat într-o lucrare anterioară a colectivului nostru [133], confirmând încă o dată că diferite molecule de coloranți în prezența catalizatorilor induc pH-uri diferite în amestecul de reacție, el depinzând de proprietățile acido-bazice ale catalizatorului. O anumită valoare a pH-ului poate promova o cale de reacție specifică a ozonului în detrimentul alteia [2, 42, 99, 100, 139].



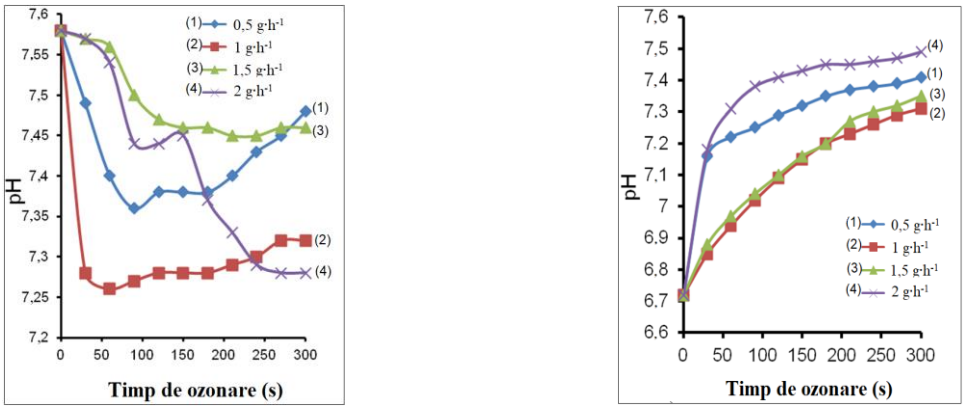
(a) (b)

Fig. 6.9. Evoluția în timp a pH-ului soluțiilor de $5 \cdot 10^{-5}$ M de MB (a) și MG (b) în prezența K10 la diferite fluxuri de ozon. Amestec de reacție la pH intrinsec (valoare inițială în grafic): 20 mL soluție de colorant cu catalizator de 5 mg [132]

Bazicitatea AF-K10 nuanțează alcalinitatea slabă rezultată din formarea inevitabilă de intermediari amfoteri către intermediari ușor bazici. Cu toate acestea, derivații acizi, susținuți de scăderea pH-ului de la 7,58 până la aproximativ 7,26 în timpul ozonării MB nu pot fi mascați. În plus, valorile diferite ale *pKa* a moleculelor de coloranți și catalizatori de argilă favorizează diferite procese de protonare-deprotonare. În funcție de intensitatea lor, astfel de procese pot modifica interacțiunile electrostatice sau organofile ale speciilor chimice implicate. Aceste interacțiuni pot influența tipul de adsorbție a reactantului pe suprafața solidă.

Dimensiunea particulelor prezentată în **Tabelul 6.2** a fost evaluată în mediu apos utilizând un instrument Malvern-Zetasizer Nano Series. Potențialul Zeta a fost măsurat cu ajutorul aparatului Brookhaven.

Interacțiunile electrostatice ar trebui să aibă loc între grupurile hidrofile ale moleculei de colorant și încărcările de suprafață ale catalizatorului cu silanoli și atomi de oxigen din rețea. În schimb, interacțiunile organofile ar trebui să apară între grupul hidrofob al moleculei de colorant (precum inelele fenilice mai mult sau mai puțin alchilate) și insulele hidrofobe de suprafață (precum grupările Si-O-Si) departe de siturile schimbabile și marginile lamelelor.



(a) (b)

Fig. 6.10. Evoluția în timp a pH-ului soluțiilor de $5 \cdot 10^{-5}$ M de MB (a) și MG (b) în prezența K10 la diferite fluxuri de ozon. Amestec de reacție la pH intrinsec (valoare inițială în grafic), 20 mL soluție de colorant, catalizator 5 mg [132]

Mecanism propus

După cum s-a menționat anterior, structura modificată chimic ar trebui să fie lipsită de capacitate mare de gonflare. Astfel, concentrația colorantului la intrarea porilor ar trebui să împiedice difuzia internă a colorantului. Acest lucru contrastează cu activitatea mai mare a catalizatorului, oferind dovezi clare că interacțiunea hidrofilă colorant-AF-K10, dacă există, ar trebui să joace un rol minor. Pe acest catalizator, ar trebui să predomine interacțiunea hidrofobă, susținută de valoarea negativă mai mare a potențialului Zeta al lui AF-K10 (-37,74 mV) comparativ cu cel al K10 (-20 mV) în prezența MG. Rezultatul sugerează apariția unor sarcini negative pe suprafața AF-K10, unde anionii cloruri ar trebui să acționeze ca un strat exterior. Aceasta necesită o orientare a grupărilor de clorură de amoniu ce aparțin moleculei MG către soluție, cel mai probabil, datorită interacțiunii hidrofobe între grupările fenil și AF-K10.

Interacțiunile implicate în adsorbție sunt determinate de valorile *pKa* ale fiecărui grup din fiecare moleculă organică. Conform acestor valori *pKa* [133, 140], este de așteptat ca Sunset Yellow (*pKa* = 9,20) și grupul azo al Tartrazinei (*pka* = 10,86) să se adsoarbă mai bine pe K10 decât pe AF-K10. Acesta din urmă ar trebui să atragă mai degrabă molecule de MB (*pKa* = 3,8), grupul sulfonic (*pKa* = 2) și grupul acetat (*pKa* = 5) al Tartrazinei și într-o măsură mai mică molecule de MG (*pKa* = 6,80). De aici rezultă că, și pentru un anumit colorant organic, interacțiunile argilă-colorant ar trebui să difere în funcție de bazicitatea suprafeței argilei. De exemplu, Tartrazina ar trebui să se adsoarbă mai bine pe K10 prin grupa sa azo (*pKa* = 10,86), dar și pe AF-K10 prin grupele sale sulfonice (*pKa* = 2) și grupa acetat (*pKa* = 5) datorită bazicității mai mari. Cu toate acestea, adsorbția colorantului pe catalizatorul de argilă depinde și de pH-ul amestecului de reacție, ceea ce conduce inevitabil la procese de deprotonare-protonare ce induc interacțiuni electrostatice de adiție și influențează astfel contribuția proprietăților acido-bazice.

Bazicitatea mai mare a AF-K10 (CRC = 567,98 $\mu mol \cdot g^{-1}$) ar trebui să favorizeze absorbția coloranților prin grupările lor mai puțin bazice sau acide, spre deosebire de K10 (167,70 $\mu mol \cdot g^{-1}$).

Tabel 6.2. Efectele adăugării catalizatorului de argilă (2 g·L^{-1}) în diverse soluții apoase de coloranți (10^{-5} M) [132]

Molecula de colorant	Tartrazină ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$)			Sunset Yellow FCF (E110) ($C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$)			Evans blue ($C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S$)			Malachite Green ($C_{23}H_{25}ClN_2$)	
pH[a] intrinsec	6,08			6,93			7,62			5,53	
Catalizatora rgilă	pH	Granulație (nm)	Zeta potențial (mV)	pH	Granulație (nm)	Zeta potential (mV)	pH	Zeta potențial (mV)	pH	Granulație (nm)	Zeta potențial (mV)
K10 Sigma-Aldrich	4,72	1666	-35,55	5,04	1553	-37,19	5,02	-43,27	4,27	1653	-20,59
KSF Sigma-Aldrich	3,29	1779	-0,01	3,31	1977	2,71	3,39	-9,48	3,31	1426	5,43
Bentonita (Fluka)	9,66	1155	-29,93	9,69	1132	-31,55	9,26	-40,65	8,74	1155	-56,18
Bentonita Sigma-Aldrich	6,91	1322	-38,88	9,85	1599	-35,38	6,92	-46,17	4,56	1154	-34,31
AF-K10	10,09	2546	-32,125	10,14	1809	-38,07	10,07	-37,83	10,01	2551	-37,74
Hydrotalcit Aldrich	9,8	3023	2,44	9,98	3435	-12,11	9,66	-23,09	9,49	3381	-0,68

[a] Măsurarea intrinsecă a pH-ului într-o soluție apoasă de colorant 5 · 10^{-5} M.

6.1.5. Influența efectului dozării ozonului și a cantității de catalizatori K10 și AF-K10 (reactor discontinuu, regim dinamic)

În prima etapă de ozonare, dozarea ozonului și concentrația catalizatorului sunt, fără îndoială, cei mai importanți factori. În absența ozonului, prin adsorbție s-a obținut reținerea coloranților pe **K10** în procent de **78,11 %** pentru MB și **50,90 %** pentru MG, în timp ce cu **AF-K10** s-au obținut randamente mai mici, respectiv **23,79 %** pentru MB și **56,02 %** pentru MG.

Scăderea concentrației coloranților oferă o confirmare clară a apariției fenomenului de adsorbție **(Tabel 6.3).** Prin interacțiunea acid-bază între MB acid (*pKa* = 3,8) și K10 acid, adsorbția nu ar trebui să fie implicată. În plus, adsorbția prin schimb de cationi pe K10, dacă există, ar trebui să aibă o contribuție minoră.

Tabel 6.3. Efectele dozei de ozon și ale concentrației catalizatorului asupra randamentului de conversie a coloranților pe termen scurt[a] [132]

Catalizator	MB (664 nm) *pKa* = 3,8				MG (618 nm) *pKa* = 6,80			
	Doză O_3 ($g \cdot h^{-1}$)	η (%)[b]	Cantitatea de catalizator ($mg \cdot L^{-1}$)	η (%)[b]	Doză O_3 ($g \cdot h^{-1}$)	η (%)[c]	Cantitatea de catalizator ($mg \cdot L^{-1}$)	η (%)[c]
K10	0	**78,11**	-	-	0	**50,90**	-	-
	0,5	61,60	2,5	51,74	**0,5**	**94,91**	2,5	67,56
	1,0	67,77	5,0	58,98	1,0	91,37	**5,0**	**70,28**
	1,5	**76,43**	**10**	**83,92**	1,5	71,99	10	46,11
	2,0	73,38	15	82,42	2,0	70,34	15	35,72
AF-K10	0	**23,79**	0	**23,79**	0	**56,02**	-	-

	0,5	-	2,5	98,66	0,5	-	2,5	95,10
	1,0	-	5,0	99,22	1,0	-	5,0	88,54
	1,5	-	10	99,58	1,5	-	10	92,64
	2,0	-	**15**	**99,63**	2,0	-	**15**	**97,50**

[a] Testele de adsorbție / ozonare au fost efectuate în decurs de 40 s în soluție de colorant $5 \cdot 10^{-5}$ M în apă distilată, sub diferite cantități de ozon în prezența unei concentrații constante de catalizator (5,0 mg·L^{-1}) sau cu cantități variate de catalizator, sub debit de ozon (0, 5, 1, 1, 5 și 2 g·h^{-1}, la 303 K)

[b] Randamentul de conversie a colorantului de MB a fost evaluat pe baza benzilor UV-Vis la 664 nm în soluție MB.

[c] Randamentul de conversie a colorantului MG a fost evaluat pe baza benzilor UV-Vis la 618 nm în soluție MG.

Randamentul de îndepărtare a MG obținut în absența ozonului a fost în aceeași ordine de mărime pentru ambii catalizatori **50,90 %** pe K10 și **56,02 %** pe AF-K10. În timp ce pentru MB cu K10 s-a obținut un randament de **78,11 %** și pentru AF-K10 **23,79 %.**

În contradicție, MG a prezentat un randament de conversie ușor mai scăzut decât MB în prezența catalizatorului, indiferent de debitul de ozon și concentrația catalizatorului folosită. Acest lucru oferă dovezi clare ale rolului-cheie al adăugării catalizatorului, indicând faptul că ozonarea coloranților adsorbiți prevalează în detrimentul celor care apar în soluție, probabil datorită unei sinergii.

În toate cazurile, simpla adăugare de catalizator a produs o creștere semnificativă a randamentului de îndepărtare a coloranților. Acest efect a fost cu mult mai pronunțat pentru AF-K10 cu eliminarea aproape totală a coloranților după doar **40 s** de ozonare folosind doar **0,016 g O_3**. Efectul se datorează unei activități catalitice ridicate și a unei posibile contribuții a catalizatorului la depășirea solubilității scăzute a gazului în mediul apos prin adsorbția reactantului, mai ales după declanșarea ozonării.

Randamentele de distrucție cele mai bune s-au obținut în cazul folosirii procesului de distrucție catalitică. Pentru poluantul industrial MB randamentul cel mai bun de distrucție a fost egal cu **99,63 %,** iar pentru MG **97,50 %,** când s-au utilizat aceleași condiții experimentale și anume: **15 mg·20 mL^{-1} catalizator AF-K10**, **2 g·h^{-1} O_3**, timp de ozonare **40 s.**

Randamentele de degradare obținute cu materialul **K10** au fost **51,74 - 83,92 %** și respectiv **35,72 - 71,99 %**. Dacă comparăm aceste rezultate, ele pot fi explicate, cel puțin parțial, prin contribuția adsorbției MB prin interacțiune hidrofilă, după cum s-a menționat anterior. Acest lucru este în concordanță cu valorile WRC mai mari ale AF-K10 în comparație cu K10. AF-K10 poate contribui, în mod favorabil la interacțiuni suplimentare acid-bază prin caracterul său bazic mai ridicat, care se presupune că îmbunătățește adsorbția speciilor mai acide, cum ar fi MB (*pKa* = 3,8) și MG (*pKa* = 6,8). Aceste descoperiri explică rolul unui astfel de catalizator în scurtarea semnificativă a duratei procesului.

6.1.6. Cinetica interacțiunilor chimice a MG și a MB

Studiul cinetic a fost efectuat folosind un spectrofotometru HELIOS OMEGA-2011. Mecanismele de reacție și contribuția adsorbției au fost investigate folosind modele de pseudo-prim ordin și pseudo-al doilea ordin. Acesta s-a realizat în reactoare închise, agitate în regim discontinuu și a fost realizat în prezența catalizatorilor K10 și AF-K10, cât și în absența lor.

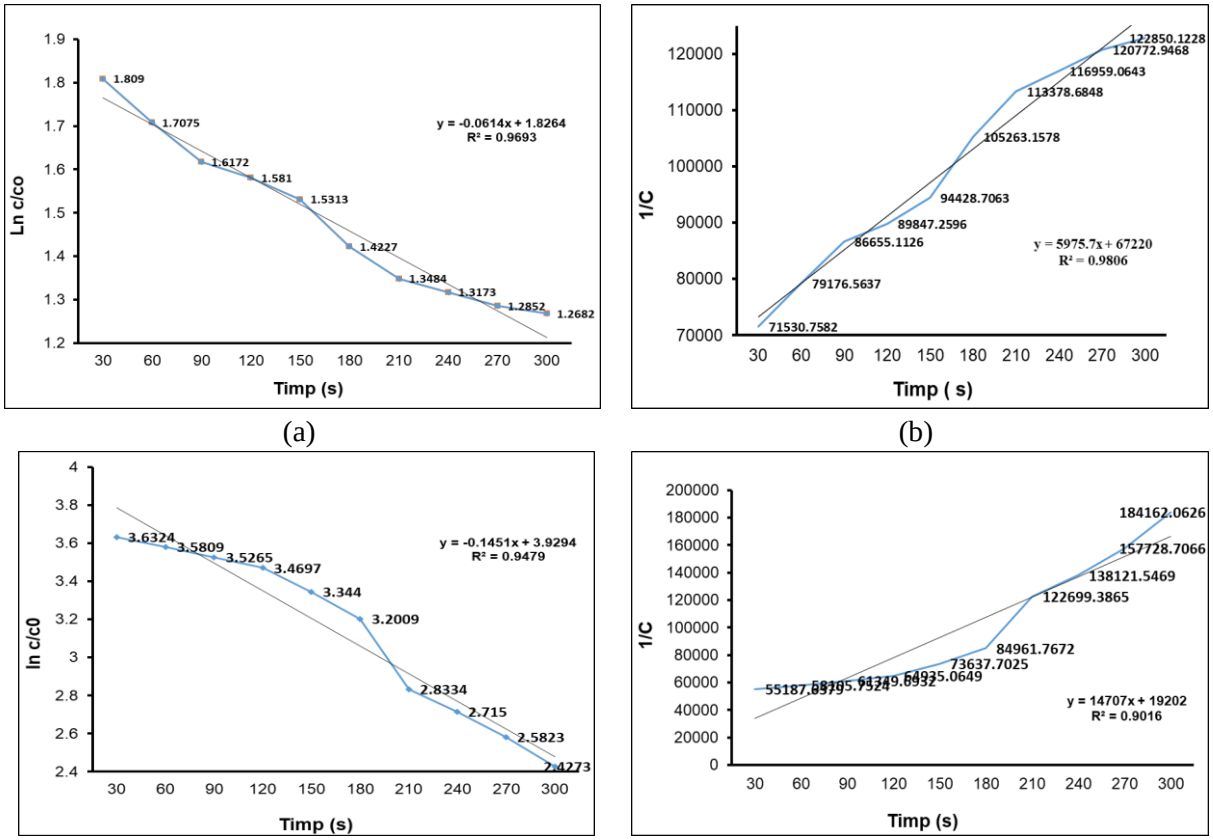


Fig. 6.11. Curbe cinetice MG (10^{-4} M) de ordinul I la 618 nm a), ordinul II la 618 nm b), ordinul I la 415 nm c) și ordinul II la 415 nm d) în absența catalizatorilor, 30 s - 300 s; 0,5 g·h^{-1} O_3

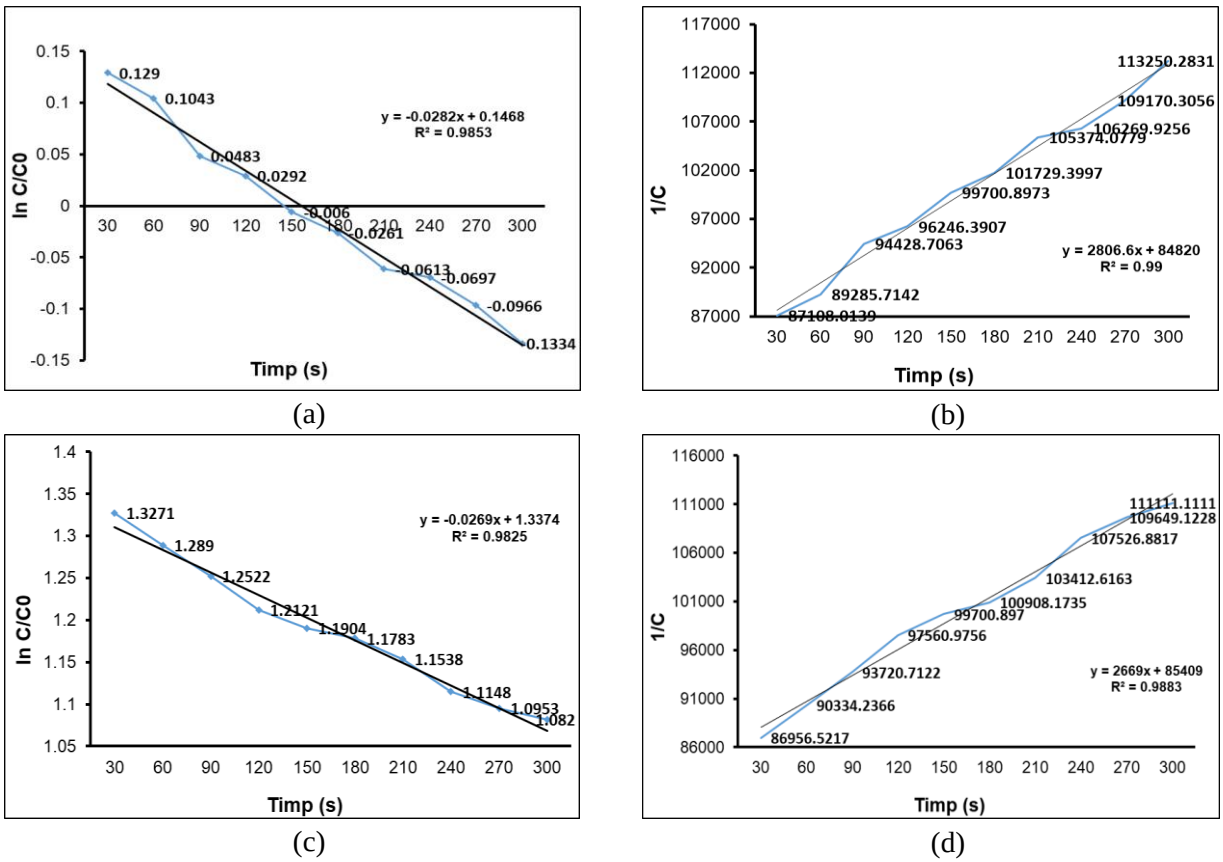


Fig. 6.12. Curbe cinetice MB (10^{-5}M) de ordinul I la 664 nm a), ordinul II la 664 nm b), ordinul I la 612 nm c) și ordinul II la 612 nm d) în absența catalizatorilor, 30 s - 300 s; 0,5 $g \cdot h^{-1}$ O_3

Apariția interacțiunilor coloranților cu suprafața catalizatorului este un indicator precis al rolului pe care îl are adsorbția coloranților în cinetica procesului. O prezentare rapidă a evoluției în timp a benzilor principale UV-Vis pentru ambii coloranți la lungimile de undă 664 și 612 nm pentru MB și 618 și 415 nm pentru MG au arătat schimbări semnificative în cinetica procesului cu și fără material K10.

Încercările de a aplica atât modelele de cinetică de ordinul 1, cât și cele de ordinul 2 în cazul ozonării catalizate de K10 au prezentat valori necorespunzătoare modelelor cinetice. Acest lucru este, cel mai probabil, din cauza combinațiilor de activitate catalitică apreciabilă a K10 cu interacțiuni diverse între colorant și K10.

O analiză mai profundă a cineticii procesului în primele 5-6 minute de ozonare cu și fără material K10 a arătat că ozonizarea respectă o cale de ordinul *n*, așa cum s-a observat deja pentru alte molecule de coloranți. Modelul cinetic corespunzător a prezentat o liniaritate mai mare cu valori R^2 mult mai apropiate de unitate.

În altă ordine de idei, cinetica procesului de ozonare investigat apare ca un amestec de diverse mecanisme. Procesul de ozonare trebuie declanșat în soluția apoasă a MB și a MG cu o concentrație de ozon variabilă și apoi constantă, din cauza solubilității scăzute în apă a O_3. Astfel, se generează cei mai mulți intermediari [43, 100].

În cazul procesului de ozonare catalitică folosind AF-K10 a MG și MB, încercarea de a aplica un model cinetic de ordinul I sau II a prezentat valori necorespunzătoare modelului cinetic ca și în cazul folosirii materialului K10**.**

6.1.7. Regenerabilitatea catalizatorului AF-K10

În acest subcapitol, a fost studiat gradul de regenerabilitate al materialului modificat chimic AF-K10 în procesele de ozonare catalitică. Catalizatorul AF-K10 poate fi recuperat și reutilizat în cicluri repetitive de distrucție. După fiecare ciclu, catalizatorul a fost recuperat prin centrifugare simplă și apoi spălat cu apă bidistilată pentru următoarele cicluri de cataliză eterogenă.

Reutilizarea catalizatorului implică doi factori:

- în primul rând reciclabilitatea prin recuperarea completă a catalizatorului din amestecul de reacție;
- în al doilea rând stabilitatea activității catalitice.

S-a constatat că stabilitatea activității catalitice scade de la **99,63 %** la **80,55 %** după **10 cicluri** de ozonare în vederea distrucției poluantului industrial MB și de la **97,50 %** la **74,95 %** în cazul MG. Aceasta poate fi considerată ca fiind o stabilitate apreciabilă pentru utilizarea potențială în aplicațiile practice din industrie. Cercetările sunt încă în desfășurare în această direcție.

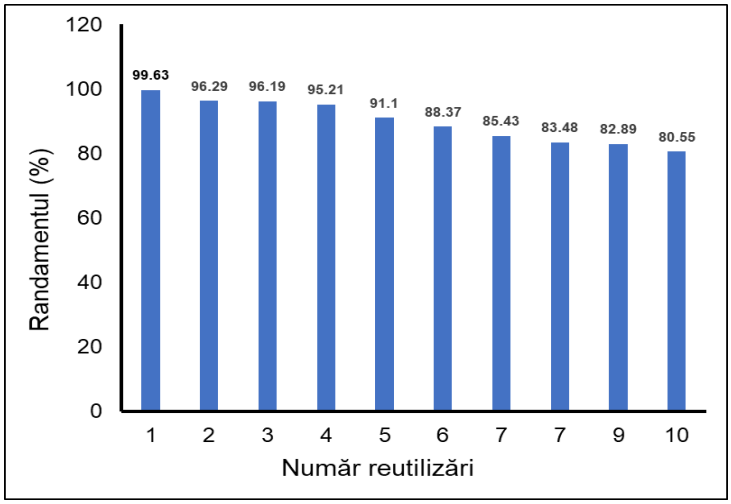


Fig. 6.13. Reutilizarea catalizatorului AF-K10 în distrucția catalitică a poluantului industrial MB. Condițile de distrucție: concentrația MB = $5 \cdot 10^{-5}$ M, masa catalizatorului AF-K10 = 5 mg·L^{-1}, 0,022 g·h^{-1} O_3, timp de ozonare 40 s

Rezultatele raportate în **Fig. 6.13** și **Fig. 6.14** indică faptul că materialul catalitic AF-K10 poate fi reciclat și reutilizat de mai mult de 10 ori, păstrându-și proprietățile catalitice în proporție de aproximativ 74%.

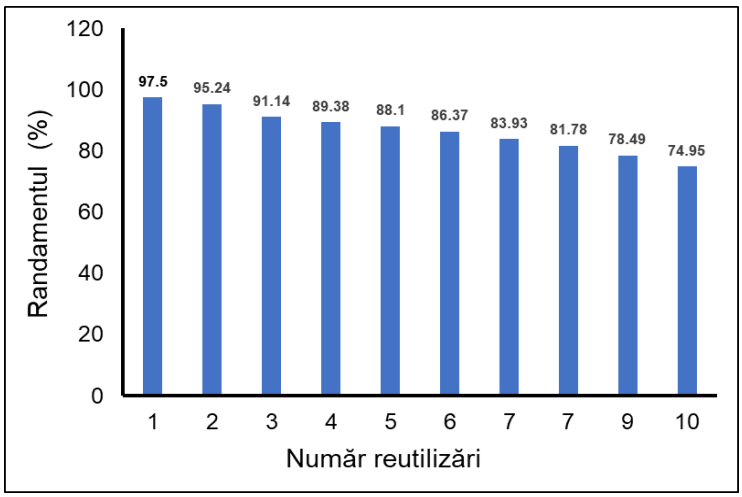


Fig. 6.14. Reutilizarea catalizatorului AF-K10 în distrucția catalitică a poluantului industrial MG. Condițile de distrucție: concentrația MG = $2 \cdot 10^{-5}$ M, masa catalizatorului AF-K10 = 5 mg·L^{-1}, 0,022 g·h^{-1} O_3, timp de ozonare 40 s

Catalizatorul AF-K10 studiat, a prezentat o performanță de utilizare repetitivă apreciabilă în comparație cu alte sisteme catalitice raportate în literatură (**Tabel 6.4.).**

Tabel 6.4. Comparație privind durabilitatea și stabilitatea catalizatorului AF-K10

Molecula de poluant	**Concentrația poluantului**	**Catalizator**	**Timp de ozonare**	**Număr de reutilizări**	**Bibliografie**
MG	$2 \cdot 10^{-5}$ M	**AF-K10**	40 s	10	
	0,125 mM	T. asperellum	10 min	-	[141]

		lacaza			
	0,1 mM	PET2-APTES-Ag/Cu	9 min	5	[142]
	0,15 mM	Nanoparticule OCh-ML	15 min	4	[143]
MB	$5 \cdot 10^{-5}$ M	**AF-K10**	40 s	10	
	0,1 M	PET2-APTES-Ag/Cu	7 min	8	[142]
	0,06 mM	Au@polypyrole/Fe_3O_4	42 min	5	[144]
	0,1mM	Fe codopat TiO_2	30 min	3	[145]

6.2. Studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă a poluanților de tip azo: Tartrazină, Sunset Yellow FCF, Congo Red, Reactive Black 5, Methyl Orange și Evans Blue, proveniți din ape industriale

În cadrul acestui studiu, s-a urmărit a se analiza eficacitatea a patru catalizatori, și anume: **K10**, **AF-K10**, **Co-Ni-K10** și **Fe-Co-Ni-K10**, asupra unui grup extins de poluanți (coloranți de tip azo). În vederea realizării experimentelor, s-a lucrat în laborator cu soluții sintetice de coloranți industriali de concentrație $5 \cdot 10^{-5}$ M.

6.2.1. Adsorbția coloranţilor de tip azo pe argile modificate chimic

În timpul absorbției, localizarea benzii de absorbție în UV-VIS se modifică față de un standard ales astfel:

- prin **deplasare batocromă** – se înțelege deplasarea unui maxim de absorbție către λ (nm) mai mari (ν și energii de tranziție electronică mai mici) datorată unor factori structurali în molecula compusului organic;
- prin **deplasare hipsocromă -** are loc modificarea unui maxim de absorbție către λ (nm) mai mici (ν și energii de tranziție electronică mai mari) datorată unor factori structurali prezenți în molecula compusului colorantului organic;
- creșterea sau scăderea intensității absorbției se numește **efect hipercrom** sau după caz **hipocrom**, efecte prezentate schematic în **Fig. 6.15.**

Pentru a putea face **o comparație**, pe lângă molecula de **Tartrazină** care a fost aleasă fiind un compus țintă azo, s-au folosit încă cinci coloranți, și anume: **SY-FCF, CR, RB5, MO și EB.** Peste 20 mL soluție de colorant de concentrație ($5 \cdot 10^{-5}$ M) se adaugă diferite cantități de adsorbanți: **K10, AF-K10**, **Co-Ni-K10** și **Fe-Co-Ni-K10** respectiv (2,5; 5; 10; 15 $mg \cdot L^{-1}$).

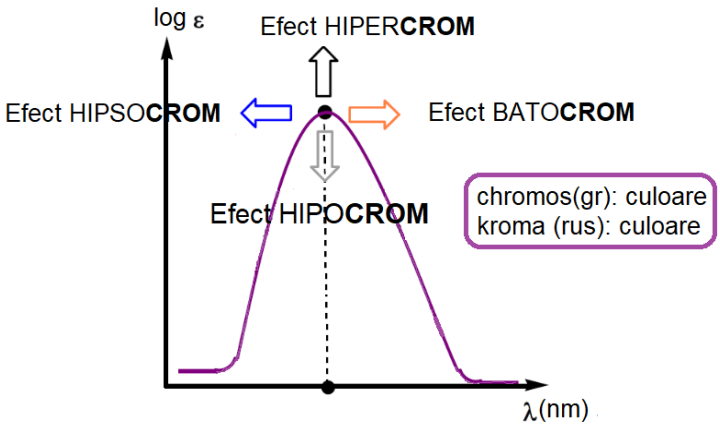


Fig. 6.15. Efectele de deplasare a unei benzi de absorbție în UV-Vis [146]

In timpul amestecului are loc o intensificare a culorii. Cele mai bune randamente de reținere au fost obținute atunci când s-au utilizat adsorbanții AF-K10 și Co-Ni-K10. Acest lucru poate fi explicat printr-o posibilă sinergie argilă-colorant care implică absorbția atât prin interacțiuni hidrofobe, cât și prin interacțiuni suplimentare acid-bază.

6.2.2. Adsorbția colorantului AY23

Adsorbția colorantului AY23 a fost studiată la o concentrație de $5 \cdot 10^{-5}$ M. Peste 20 mL soluție de colorant au fost adăugate cantități diferite de adsorbanți: K10, AF-K10, Co-Ni-K10 și respectiv Fe-Co-Ni-K10 (2,5; 5;10 și 15 $mg \cdot L^{-1}$).

În timpul procesului a avut loc o creștere a intensității absorbanței în timp la lungimea de undă caracteristică 425 nm a soluției sintetice de colorant alimentar AY23 pe K10. Când a fost utilizat ca adsorbant AF-K10, pe lângă apariția efectului hipercrom, a existat, și o trecere la o lungime de undă mai mică. Această modificare a apărut atunci când au fost utilizate 10 și respectiv 15 mg de absorbant.

În cazul adsorbanților Co-Ni-K10 și Fe-Co-Ni-K10 a avut loc apariția aceluiași efect hipercrom ca și la utilizarea materialului K10, cu excepția faptului că intensitatea creșterii absorbanței este mai mică. În toate cele patru cazuri, creșterea absorbanței a fost, de asemenea, susținută de o intensificare a culorii soluțiilor de colorant. Adsorbția prin interacțiunea acid-bază între AY23 (pKa = 10,86) cu K10, AF-K10, Co-Ni-K10 și Fe-Co-Ni-K10 nu ar trebui să fie implicată. În plus, adsorbția prin schimb de cationi pe catalizatori, dacă există, ar trebui să aibă o contribuție minoră.

Randamentele efectelor de deplasare a unei benzi de absorbție în UV-Vis sunt prezentate în **Tabelul 6.5.**

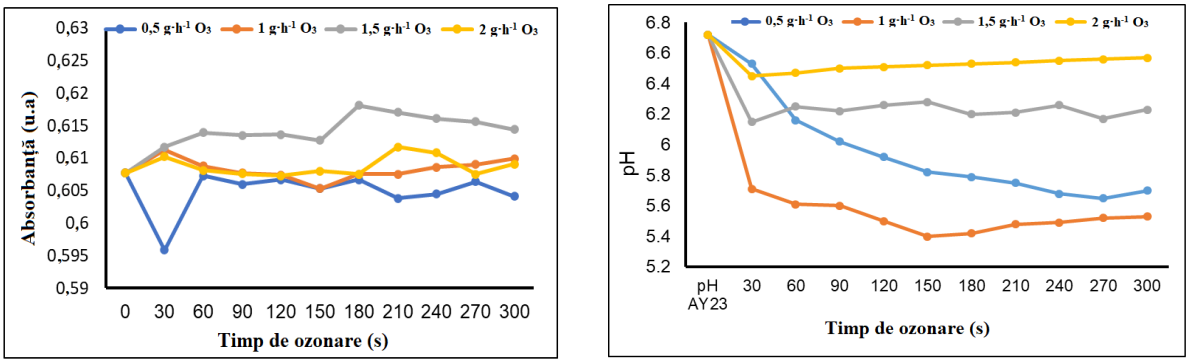
Tabel 6.5. Randamentele efectelor de deplasare a unei benzi de absorbție în UV-Vis [146]

Adsorbant	Tartrazină E102 (425 nm) *pKa*=10,86			Sunset Yellow-FCF E110 (482 nm) *pKa*=10,36 [147]				Congo Red (497 nm) *pKa*=4,5 [148]			Reactive Black 5 (597 nm) *pKa*=10,16			Methyl Orange (465 nm) *pKa*=3,4			Evans Blue (620 nm)	
	Doză adsorbant ($mg \cdot mL^{-1}$)	η (%)[b]	pH	Doză adsorbant ($mg \cdot L^{-1}$)	η (%)[c]	pH	Doză adsorbant ($mg \cdot L^{-1}$)	η (%)[d]	pH	Doză adsorbant ($mg \cdot L^{-1}$)	η (%)[e]	pH	Doză adsorbant ($mg \cdot L^{-1}$)	η (%)	pH	Doză adsorbant ($mg \cdot L^{-1}$)	η (%)	pH
K10	0	-	5,90	0	-	5,38	0	-	5,66	0	-	5,86	0	-	5,49	0	-	5,89
	2,5	-11,48	5,60	2,5	-13,90	5,43	2,5	-8,20	5,87	2,5	-9,05	5,87	2,5	-9,32	5,66	2,5	-3,59	6,05
	5	-15,43	5,40	5.0	-13,31	5,58	5	-10,93	5,58	5	-12,27	5,80	5	-13,25	5,47	5	-6,28	5,30
	10	-24,65	5,33	10	-33,91	5,65	10	-14,75	5,40	10	-28,37	5,51	10	-24,94	5,25	10	-12,87	5,15
	15	-36,08	5,30	15	-16,73	5,73	15	-21,45	5,30	15	-47,85	5,60	15	-29,53	5,19	15	-14,75	5,07
AF-K10	0	-	5,90	0	-	5,38	0	-	5,66	0	-	5,86	0	-	5,49	0	-	5,89
	2,5	-4,32	7,34	2,5	-5,03	9,31	2,5	-10,60	7,65	2,5	-10,05	8,84	2,5	-7,43	9,68	2,5	-5,52	7,65
	5	-4,96	7,90	5.0	-6,00	9,72	5	-13,54	9,02	5	-14,77	9,16	5	-13,93	9,80	5	-4,82	8,66
	10	-10,01	8,01	10	-10,18	9,62	10	-20,69	9,43	10	-24,25	9,36	10	-25,96	10,06	10	-2,69	9,50
	15	-12,45	8,50	15	-9,67	10,04	15	-16,80	9,68	15	-36,84	9,85	15	-41,60	10,30	15	-3,41	9,60
CoO-NiO-K10 (P6x)	0	-	5,90	0	-	5,38	0	-	5,66	0	-	5,86	0	-	5,49	0	-	5,89
	2,5	-7,86	5,74	2,5	-6,01	5,61	2,5	-3,88	5,94	2,5	-4,30	6,20	2,5	-5,32	5,70	2,5	-1,40	6,12
	5	-10,35	5,72	5	-7,68	5,65	5	-8,72	5,68	5	-14,28	5,95	5	-10,35	5,86	5	-5,15	5,50
	10	-13,50	5,73	10	-14,65	5,65	10	-13,56	5,70	10	-21,77	6,04	10	-20,67	5,83	10	-8,45	5,45
	15	-28,07	5,72	15	-20,85	5,60	15	-17,96	5,72	15	-31,12	5,88	15	-23,62	5,68	15	-13,17	5,41
FeO-CoO-NiO-K10 (P7x)	0	-	5,90	0	-	5,38	0	-	5,66	0	-	5,86	0	-	5,49	0	-	5,89
	2,5	-4,39	5,64	2,5	-2,64	5,47	2,5	-5,24	5,70	2,5	-4,21	5,94	2,5	-7,63	5,66	2,5	-3,25	5,62
	5	-11,84	5,70	5	-6,95	5,51	5	-10,06	5,80	5	-11,81	5,90	5	-12,36	5,59	5	-7,02	5,52
	10	-20,53	5,71	10	-22,41	5,60	10	-14,97	5,68	10	-23,82	5,82	10	-24,23	5,57	10	-8,32	5,50
	15	-32,51	5,75	15	-29,52	5,62	15	-22,25	5,72	15	-31,57	5,98	15	-30,67	5,70	15	-10,48	5,45

6.2.3. Ozonarea necatalitică a colorantului AY23 și evoluția pH-ului în timpul acestui proces (reactor discontinuu, regim dinamic)

Ozonarea a fost efectuată într-un reactor de sticlă cilindric de 60 mL prin barbotarea ozonului furnizat de un generator de ozon (OZONFIX, România) și s-a folosit aerul ambiental ca și gaz de intrare. Diferite serii de teste de ozonare au fost efectuate la 315 K. Probe periodice de 10 mL au fost prelevate la intervale regulate, centrifugate pentru îndepărtarea solidului (2600 rpm) și au fost analizate prin spectrofotometrie UV-Vis (spectrofotometru HELIOS OMEGA, cuve de cuarț de 1 cm).

În **Fig. 6.16**, în timpul ozonării non-catalitice a soluției de AY23, tendința generală a fost creșterea intensității adsorbanței la lungimea de undă caracteristică colorantului alimentar 425 nm de la valoarea **0,6077** până la **0,6181** în momentul ozonării cu **1,5 g·h^{-1} O$_3$**. Când soluția este ozonată cu o cantitate mai mică de O_3, respectiv **0,5 g·h^{-1}**, se observă o ușoară scădere a adsorbanței de la **0,6077** până la **0,5959** în primele **30 s**, iar acest lucru se datorează, probabil, ozonării îmbunătățite pentru timpi de reacție scurți fără producția de specii acide. Acest efect este în conformitate cu o lucrare publicată anterior [149]. Scăderea este urmată de tendința generală de creștere a intensității după **60 s.**



(a) (b)

Fig. 6.16. Ozonarea necatalitică a soluției de AY23 ($5 \cdot 10^{-5}$ M) (a); evoluția pH-ului în timpul ozonării necatalitice (b), folosind diferite doze de O_3 (0,5; 1; 1,5 și 2 g·h^{-1})

6.2.4. Ozonarea catalitică a colorantului AY23 utilizând K10 și Co-Ni-K10 (reactor discontinuu, regim dinamic)

Ozonarea catalitică a soluției de colorant alimentar a fost efectuată cu Montmorillonite K10 prezentată în **Fig. 6.17.a,b,c** și omologul său modificat chimic Co-Ni-K10 prezentată în **Fig. 6.18.d,e,f.**

Așa cum se poate vedea în **Fig. 6.17.a,b,c,** tendința generală la adăugarea catalizatorului K10 este de a îmbunătăți adsorbția în primele **30 s**, urmată de o menținere aproximativ constantă de până la **300 s** de ozonare. Deoarece se mărește doza de ozon în intervalul 0,5 g·h^{-1} – 1,5 g·h^{-1} și doza de catalizator de la **2,5 mg·20 mL^{-1}** până la **15 mg·20**

mL^{-1} soluție de colorant, valoarea adsorbanței crește substanțial de la adsorbanța inițială **0,6077** la aproximativ **0,9483**. Acest fapt este susținut de apariția efectului hipercrom.

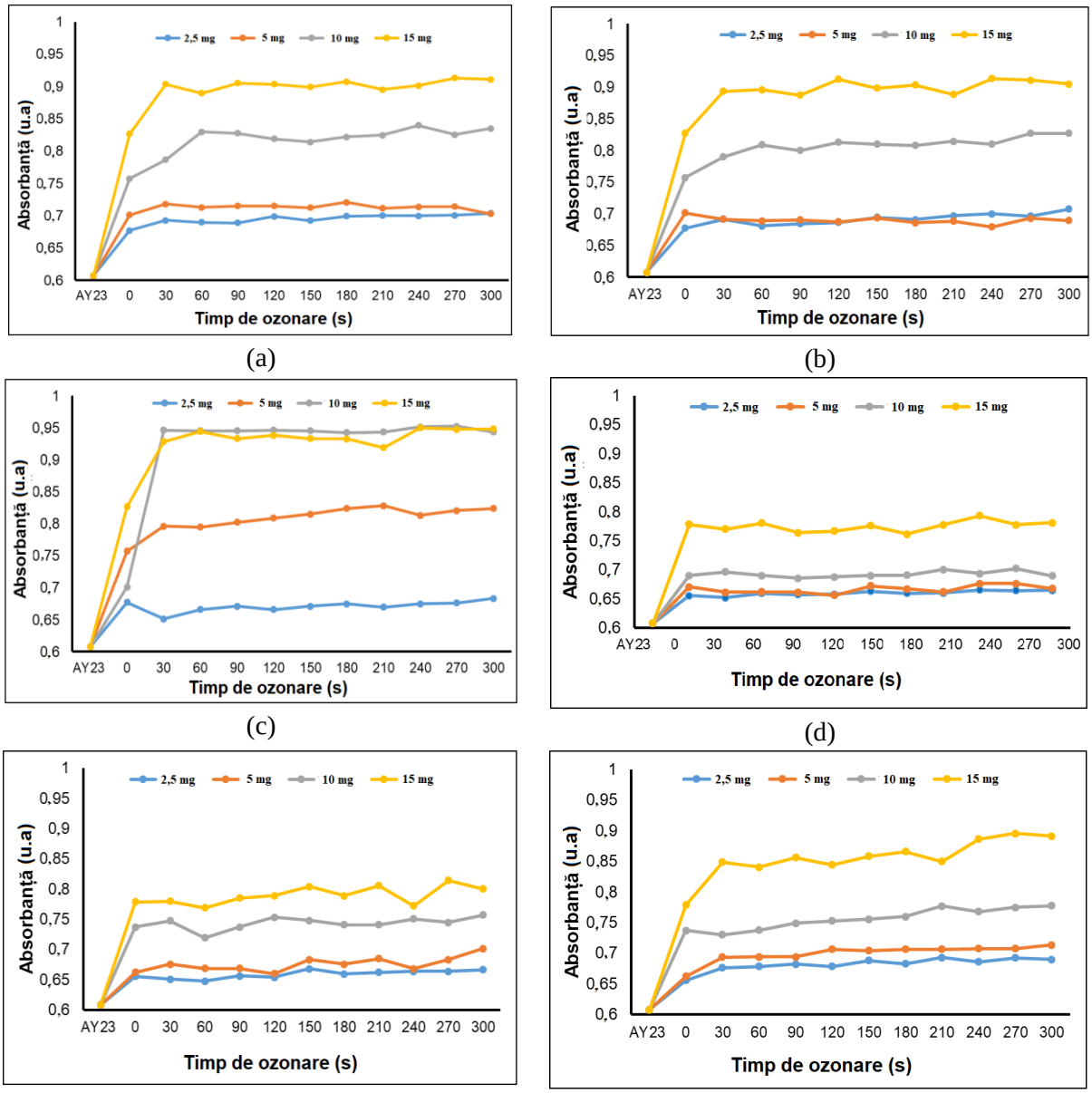


Fig. 6.17. Ozonarea catalitică a soluției AY23 ($5 \cdot 10^{-5}$ M, 20 mL), folosind K10 (2,5; 5; 10 și 15 mg), 0,5 g·h^{-1} O_3 (a); 1 g·h^{-1} O_3 (b); 1,5 g·h^{-1} O_3 (c) și Co-Ni-K10 (2,5; 5; 10 și 15 mg, 0,5 g·h^{-1} O_3 (d); 1 g·h^{-1} O_3 (e); 1,5 g·h^{-1} O_3 (f), timp de ozonare 0 - 300 s

Tendința generală a pH-ului soluției AY23 la adăugarea K10 este de a scădea brusc pH-ul intrinsec al soluției de colorant alimentar de la 6,72 la aproximativ 5,91, lucru evidențiat în **Fig. 6.18**. În general, prezența catalizatorului conduce în primele 30 s de ozonare, folosindu-se diferite doze de ozon, și anume: 0,5, 1 și 1,5 g·h^{-1}, la o creștere bruscă a pH-ului în timp, de la 5,4 la aproximativ 6,45. Această creștere a pH-ului trebuie să se datoreze apariției intermediarilor hidroxilați amfoterici, în conformitate cu literatura [1, 150] și datele anterioare [149].

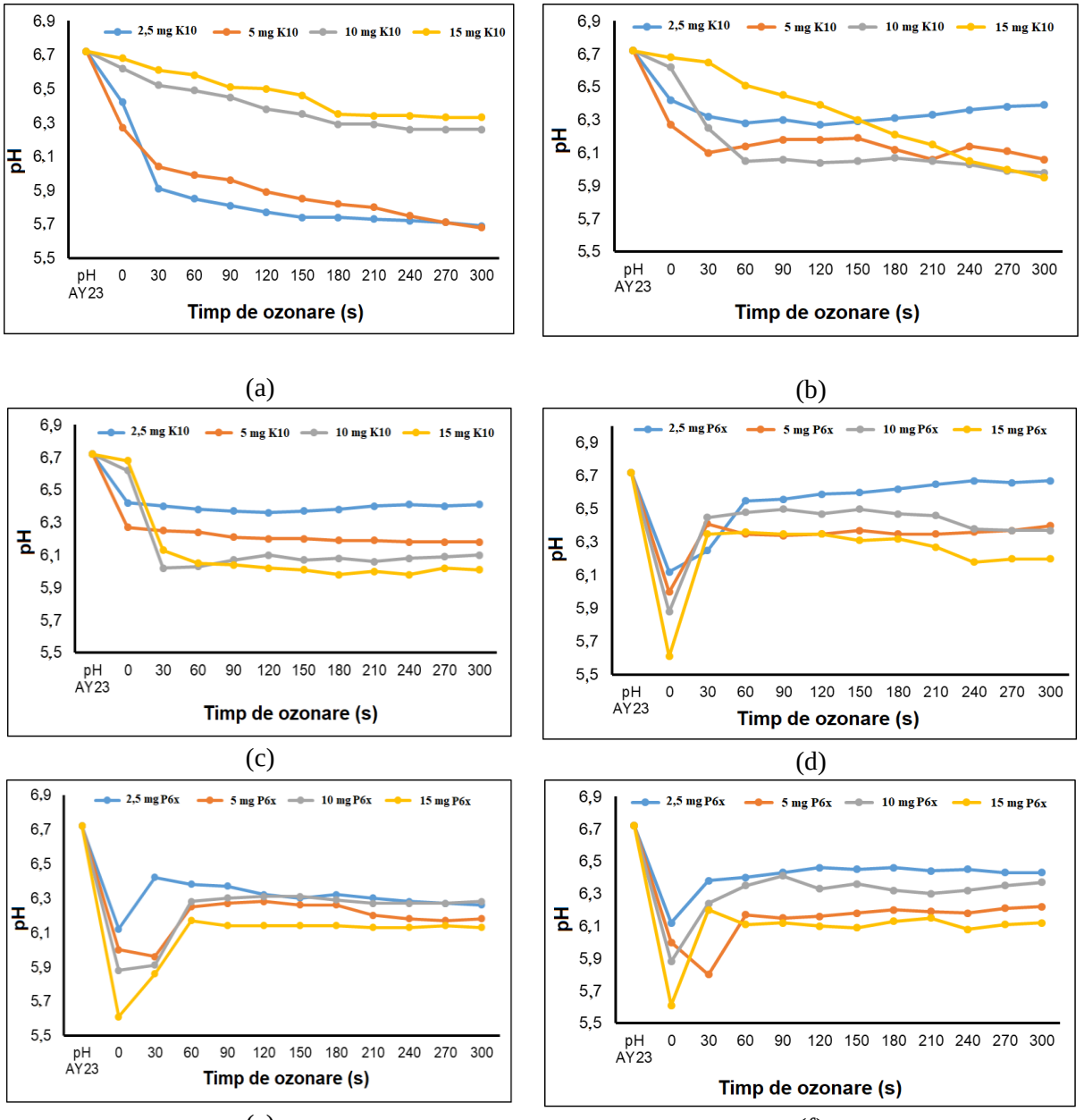
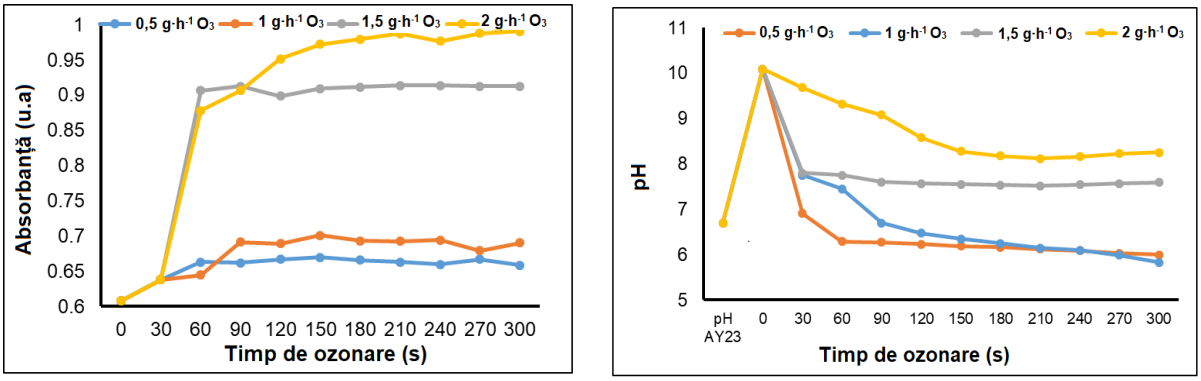


Fig. 6.18. Evoluția în timp a pH-ului soluției AY23 (20 mL) ozonată cu 0,5 g·h^{-1} O_3 (a); 1 g·h^{-1} O_3 (b); 1,5 g·h^{-1} O_3 (c); pentru diferite doze de K10; și cu 0,5 g·h^{-1} O_3 (d); 1 g·h^{-1} O_3 (e); 1,5 g·h^{-1} O_3 (f), pentru diferite doze de Co-Ni-K10

Pe lângă ozonarea catalitică cu K10 și omologul său modificat chimic Co-Ni-K10, a fost testat și AF-K10. Ozonarea catalitică a colorantului AY23 utilizând 5,0 mg de catalizator AF-K10 și evoluția pH-ului în timpul acestui proces este prezentată în **Fig. 6.19.**



(a) (b)

Fig. 6.19. Ozonarea catalitică a soluției de AY23 ($5 \cdot 10^{-5}$ M) utilizând 5,0 mg AF-K10 (a); Evoluția pH-ului în timpul ozonării catalitice cu AF-K10 (b), folosind diferite doze de O_3

Prin adăugarea catalizatorului AF-K10 în soluția de AY23, pH-ul crește de la valoarea inițială 6,72 la 10,09. În timpul ozonării, când s-au folosit 0,5 $g \cdot h^{-1}$ O_3, valoarea pH-ului a scăzut până la 6,91. Scăderea valorii pH-ului este invers proporțională cu cantitatea de O_3 aplicată procesului de ozonare.

6.3. Studiul reținerii amestecului de poluanți proveniți din apele uzate de la Fabrica Barleta

Industria de fabricare a hârtiei utilizează amestecuri de diverși coloranți, lacuri, aditivi etc., producând efluenți toxici în procesul de imprimare a hârtiei. Una dintre strategiile de protecție a mediului constă în reținerea poluanților prezenți în acești efluenți toxici, pe diferite materiale adsorbante înainte ca aceste ape uzate să fie imersate în mediu. Utilizarea argilelor ca adsorbanți în reținerea poluanților din efluenții toxici lichizi se bazează pe selectivitate ridicată, capacitate mare de sorbție, stabilitate fizico-chimică, caracteristici cinetice avantajoase, rezistență mecanică și cost redus.

În acest studiu este prezentat un proces de chemisorbție deoarece adsorbția este însoțită de reacție chimică și implică redistribuirea electronilor de valență, necesitând energie de activare suplimentară. Chimisorbția se mai numește și adsorbție activată.

6.3.1. "Black liqueur" – amestec de coloranți toxici

„Black liqueur" este unul dintre principalele produse secundare ale industriei tipăririi hârtiei, care este considerat poluant deoarece conține coloranți, lianți, solvenți, aditivi etc. denumit în continuare "amestec de poluanți industriali". Eliberarea acestui amestec de poluanți în natură fără nici un tratament poate provoca daune grave mediului și poate afecta sănătatea umană. Eliminarea efluenților poluați din **industria tipografică** evacuați în diferiți receptori este destul de importantă, chiar dacă prezența poluanților este în concentrații mici.

Amestecul de poluanți industriali folosit pentru acest studiu [108], a fost livrat de către producătorul de hârtie *S.C. BARLETA S.R.L.* situat în orașul *Bacău, România,* colectat într-un recipient închis și depozitat la -5 °C.

6.3.2. Prepararea adsorbanților utilizați în studiul adsorbției amestecului de poluanți industriali proveniți din apele uzate de la Fabrica Barleta

Pentru obținerea unor adsorbanți pe bază de argilă, în studiul de față s-au folosit anumite metode chimice de modificare structurală și anume: intercalarea cationilor Al^{3+} și Fe^{2+} în structura argilei prin schimb ionic și stâlpuire pentru a obține un adsorbant cationic denumit PILC.

Pentru prepararea adsorbantului anionic, Layered Double Hydroxides (LDH), metoda de co-precipitare sintetică la suprasaturație scăzută, la pH neutru este cea mai frecvent utilizată [35, 151-153].

6.3.3. Teste de chimisorbție UV-Vis

Au fost efectuate studii de adsorbție pentru amestecul de poluanți industriali pentru a se investiga efectul concentrației de adsorbant (0,050 %, 0,025 % și 0,005 %) și timpul de sorbție (5, 30, 60, 90 și 120 min). Experimentele au fost efectuate în triplicat. În **Tabelul 6.6.** sunt prezentați adsorbanții utilizați pentru analiză și abrevierile.

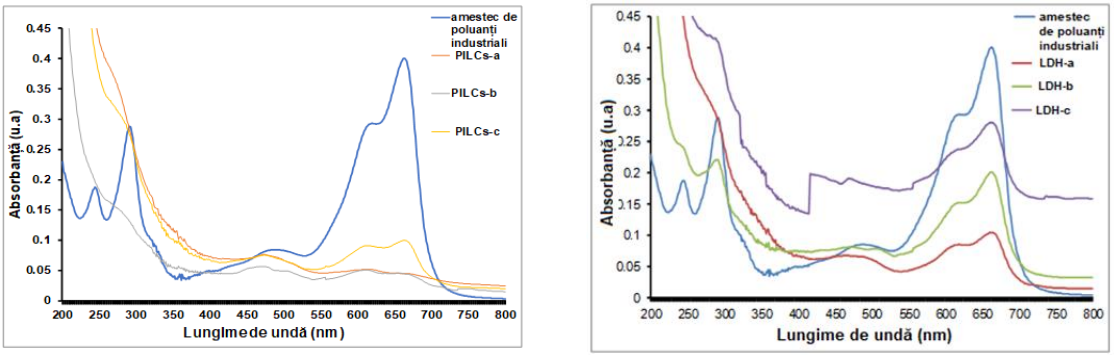
Tabel 6.6. Concentrația de adsorbant și abrevierea utilizată [108]

Adsorbant	Concentrație %	Abreviere
Hidroxizi dublu stratificati (adsorbant anionic)	0,050	LDH-a
	0,025	LDH-b
	0,005	LDH-c
Argile cu stâlpi din aluminiu (adsorbant cationic)	0,050	PILCs-a / (Al-Fe-K10-a)
	0,025	PILCs-b / (Al-Fe-K10-b)
	0,005	PILCs-c / (Al-Fe-K10-b)

Analizele spectrofotometrice UV-Vis au fost realizate, după ce în prealabil s-a stabilit timpul de contact și concentrația pentru fiecare probă, folosindu-se un spectrofotometru UV-Vis Beckman DU-640. Domeniul absorbanței a fost măsurat spectrofotometric în intervalul 200 - 800 nm.

6.3.3.1. Influența dozei de adsorbant anionic vs cationic (reactor discontinuu, regim dinamic)

Influența dozei de adsorbant asupra reținerii coloranților a fost examinată la un pH de 6,80 lucrând cu 50 mL efluent de imprimare pe hârtie și cu diferite doze de adsorbanți, la temperatura camerei. **Fig. 6.20** prezintă spectrele UV-Vis ale soluțiilor testate. Adsorbția coloranților dispersați în apă puși în contact cu argila anionică sau cationică la diferite concentrații (0,050 %, 0,025 % și 0,005 %), folosind apă bidistilată ca solvent de referință a fost prezentată în **Fig. 6.20.** Datorită prezenței bazei de colorant - antrachinonă, o structură plană mare π-conjugată generează interacțiunea intermoleculară π-π [154].



(a) (b)

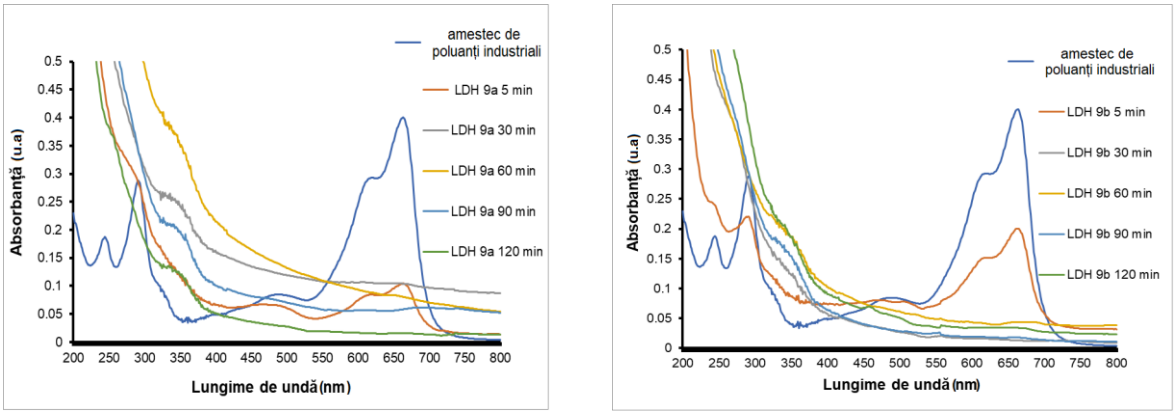
Fig.6.20. Spectrele UV-Vis ale amestecului de poluanți industriali cu diferite cantități de materiale cationice PILC-uri (a) și anionice LDH 9 (b) [108]

Cele mai importante substanțe chimice care specifică culorile coloranților sunt prezentate la o lungime de undă semnificativă de adsorbție. Adsorbția maximă (λ_{max}) la 514 nm este atribuită compușilor chimici roșii, 459 nm compușilor chimici galbeni și 631 nm pentru substanțele chimice albastre [155].

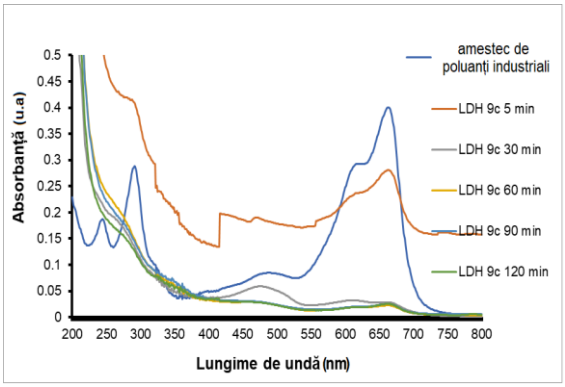
Cel mai mare randament de reținere a coloranților după tratament a fost obținut pentru substratul cationic la pH = 6,8, folosind adsorbantul PILC-a, cu o eficiență de η = 93,98 % după ce a fost în contact și agitat magnetic timp de 5 min la temperatura camerei.

6.3.3.2. Influența timpului de contact (reactor discontinuu, regim dinamic)

Timpul de contact al adsorbantului - efluent de imprimare a hârtiei (timp de sorbție) este un parametru important pentru obținerea eliminării culorii, pentru elucidarea mecanismului și pentru alegerea parametrilor optimi de funcționare. Din acest motiv, s-a testat influența acestui parametru asupra efluentului de imprimare pe hârtie cu pH 6,80, folosind diferite doze de adsorbant (0,005 %, 0,025 % și 0,050 %), la temperatura camerei. Efectul timpului de sorbție față de reținerea coloranților prin sorbție asupra materialelor argiloase este prezentat în **Fig. 6.21** și **6.22.**



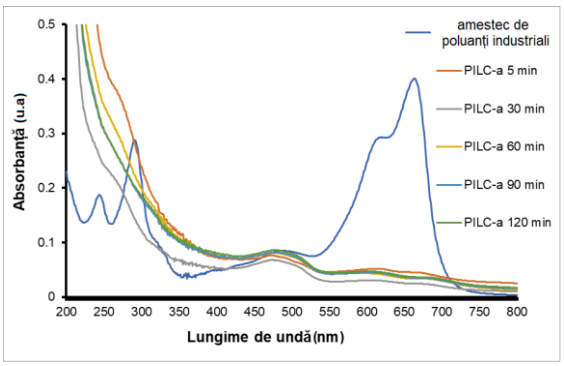
(a) (b)



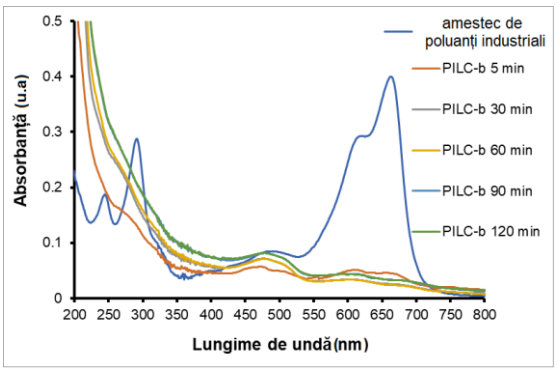
(c)

Fig. 6.21. Influența timpului de contact dintre materialul adsorbant anionic și amestecul de poluanți industriali, LDH 9-a a), LDH 9-b b) și LDH 9-c (c) la durate de sorbție diferite (5, 30, 60, 90 și 120 min) [108]

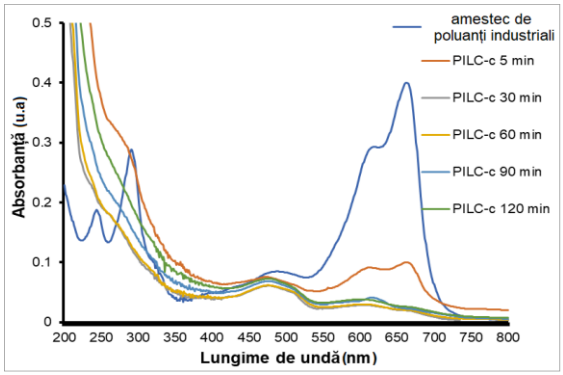
În sistemul de adsorbție, timpul de sorbție este un parametru semnificativ al procesului fizico-chimic. În majoritatea sistemelor de adsorbție colorant-argilă, timpul de contact are un efect pozitiv direct proporțional cu creșterea cantității de colorant adsorbit de argilă.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6.22. Influența timpului de contact dintre materialul adsorbant anionic și amestecul de poluanți industriali, PILC-a a), PILC-b b) și PILC-c (c) la durate de sorbție diferite (5, 30, 60, 90 și 120 min) [108]

Așa cum este prezentat în **Fig. 6.21** și **6.22**, scăderea intensităților benzii de absorbție a amestecului de poluanți industriali din **industria hârtiei,** indică faptul că poluanții (coloranții) sunt absorbiți chimic de argila cationică mai mult decât argila anionică.

6.3.3.3. Influența tipului de adsorbant: anionic vs cationic (reactor discontinuu, regim dinamic)

După cum se poate observa în **Fig. 6.23**, la toate concentrațiile testate, adsorbantul cationic a avut rezultate semnificative, un randament de 94 % după doar 5 min de contact cu poluanții și agitare magnetică.

Argilele cationice prezintă o mare afinitate pentru structurile chimice aromatice prezente în amestecului de poluanți industriali, datorită existenței cationilor de Al^{3+} sau/și de Fe^{2+}. Mineralele argiloase prezintă o capacitate mare de adsorbție față de mai multe clase de coloranți fiind comparabile cu cele ale cărbunilor activi. Performanța de adsorbție a materialelor studiate depinde în mare măsură de clasa de colorant. De asemenea, eficiența sistemului de adsorbție depinde de pH [156]. Variația pH-ului duce la variația schimbului de ioni la suprafață, fiind o proprietate importantă pentru argila minerală.

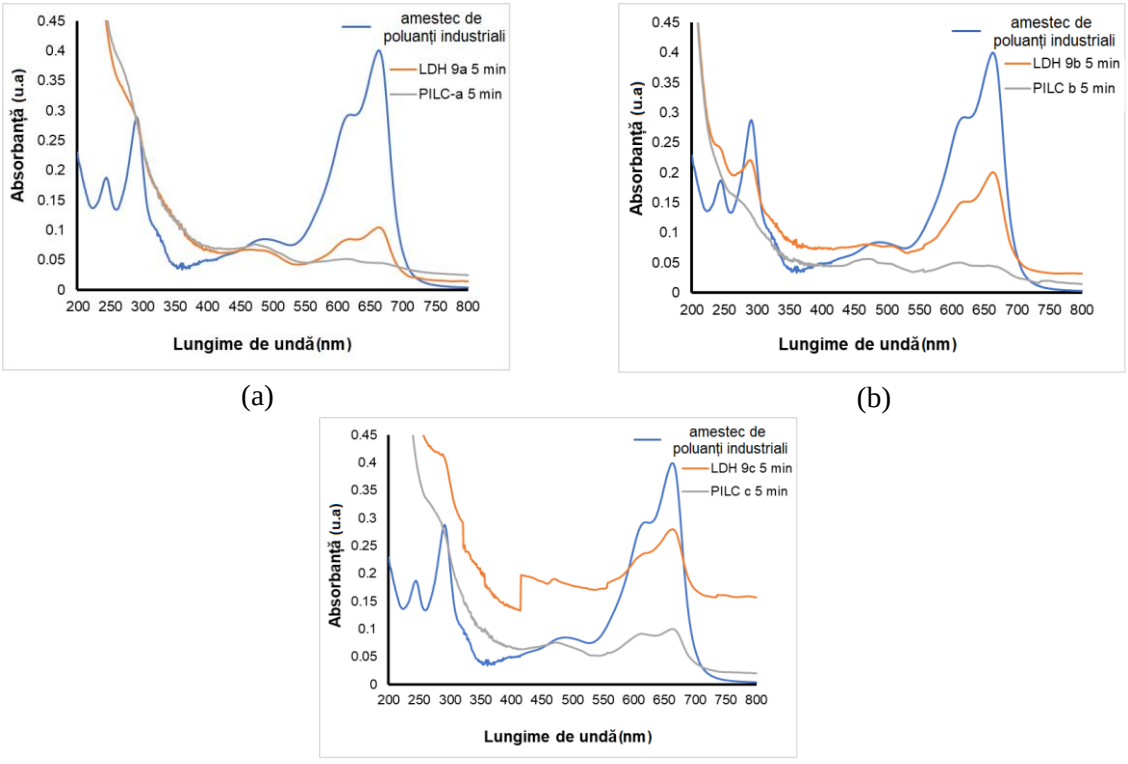


Fig. 6.23. Comparație între spectre UV-VIS ale amestecului de poluanți industriali și diferite materiale anionice vs cationice de concentrații 0,050 a), 0,025 b) și 0,005 c) [108]

6.4. Studiul activității catalitice și antibacteriane a materialului sintetizat BN-Ag^0 asupra poluantului industrial MG și asupra tulpinilor bacteriene *ISO SS* și *E.coli*

6.4.1. Influența efectului dozării ozonului și al cantității de catalizator BN-Ag^0 în timpul ozonării catalitice a MG (reactor discontinuu, regim dinamic)

În studiul procesului de ozonare catalitică a MG, s-au folosit diferite doze de catalizator BN-Ag^0, respectiv: **2,5, 5, 10 și 15 mg·20 mL^{-1}**. Adăugarea catalizatorului pe bază de argilă poate duce la o distrugere a acestui colorant cu ozon.

Primul pas este eliminarea grupărilor cromofore prin descompunerea moleculei MG în unele mai mici și mai puțin toxice. În urma oxidării benzenului de către radicalii hidroxil la 2,4-hexadien-1,6-dionă, și atâta timp cât în reacție sunt suficienți radicali OH, atacurile ulterioare asupra 2,4-hexadien-1,6-dionei vor continua. Acestea au loc până când toate fragmentele sunt transformate în molecule mici și stabile, de exemplu: H_2O și CO_2, în final.

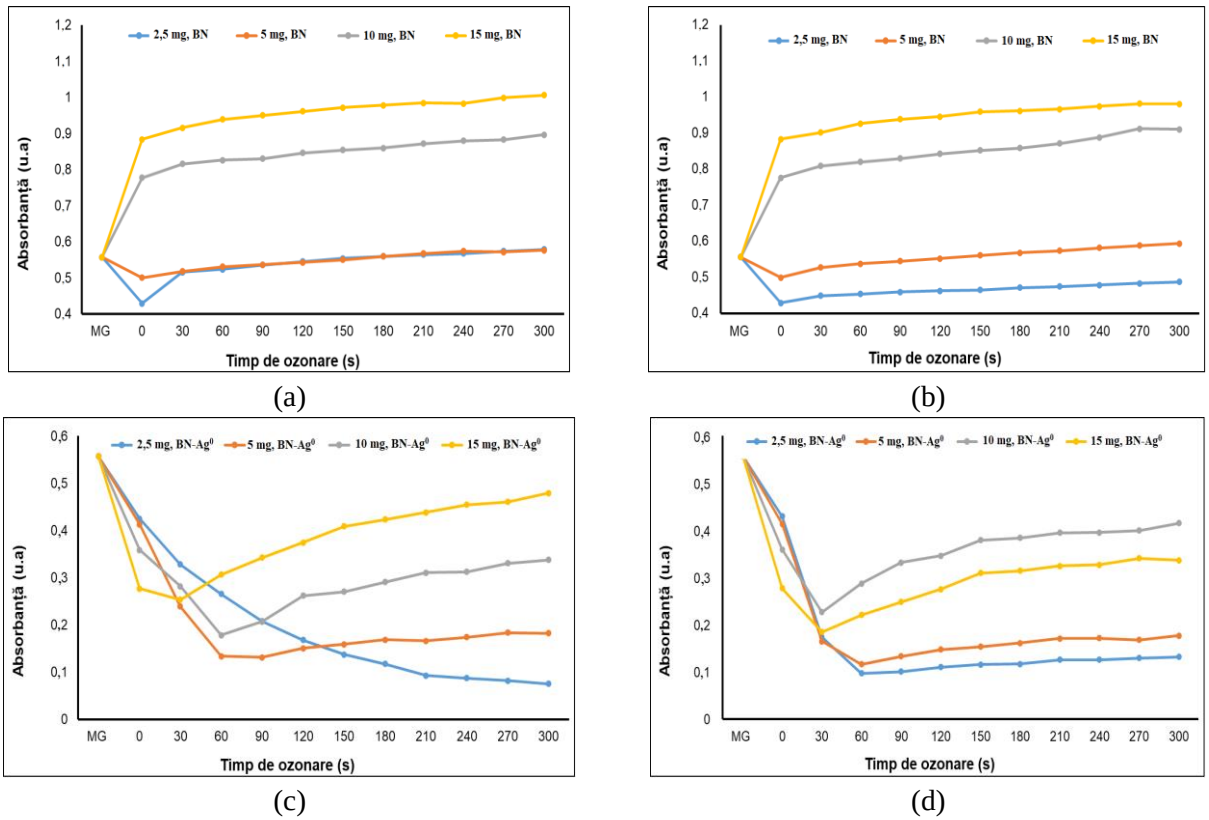


Fig. 6.24. Ozonarea catalitică a soluției MG ($5 \cdot 10^{-5}$ M, 20 mL), folosind BN (2,5; 5; 10 și 15 mg·L^{-1}) și 0,5 g·h^{-1} O_3 (a); 1 g·h^{-1} O_3 (b); și BN-Ag^0 (2,5; 5; 10 și 15 mg·L^{-1}) 0,5 g·h^{-1} O_3 (c) și 1 g·h^{-1} O_3 (d); timp de ozonare 0 - 300 s

Pe perioada ozonării catalitice soluției de colorant MG cu BN naturală autohtonă în cantități de 10, respectiv 15 mg·20 mL^{-1} de soluție de colorant ilustrate în **Fig. 6.24 a și b** apare efectul hipercrom. Se remarcă că această deplasare a benzii de adsorbție apare în momentul adăugării materialului comercial BN, iar ozonul doar intensifică efectul.

După cum se poate observa în **Fig. 6.24 c**, cel mai bun randament în degradarea colorantului MG a fost de **85,24 %,** când s-au folosit **2,5 mg de BN-Ag^0 /20 mL** soluție colorant MG (5x10^{-5}M) și **0,5 g·h^{-1} de ozon** (**Tabel 6.7**). În comparație cu ozonarea simplă a MG publicată în literatura de specialitate [157], introducerea BN-Ag^0 reduce foarte mult durata procesului, de la 1 oră și 50 de minute la doar **5 min** cu un randament de **85,24 %.** Efectul catalitic al materialului se datorează probabil, capacității sale de a defini o suprafață poroasă și de a produce locuri acide. Acest efect este evidențiat de evoluția în timp a diferenței dintre absorbanța relativă a probei cu și fără catalizator, exprimată ca (A/A$_o$).

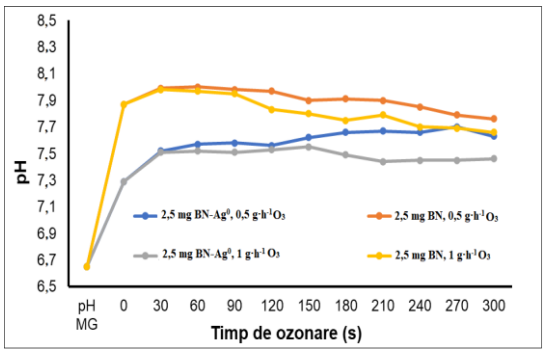
Tabel 6.7. Efectul dozei de ozon și al concentrației catalizatorului BN-Ag^0, asupra randamentului de conversie a colorantului MG

Catalizator	**MG (618 nm)**			
	Doză O_3 (g.h^{-1})	**Cantitatea de catalizator (mg·L^{-1})**	**$\eta_{adsorbție}$ (%)[b]**	**$\eta_{ozonare5min}$ (%)[b]**
BN-Ag^0	0,5	2,5	23,67	**85,24**
		5,0	25,87	67,19
		10	35,57	39,35
		15	**50,26**	13,98
	1,0	2,5	-	76,32
		5,0	-	68,23
		10	-	25,52
		15	-	38,81

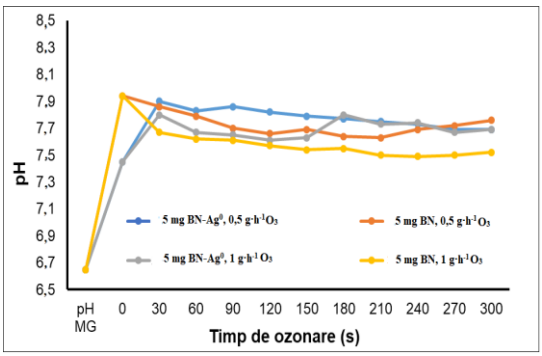
[a] Testele de adsorbție / ozonare au fost efectuate în decurs de **5 min** în soluție de colorant **5 x 10^{-5}M** în apă distilată, sub diferite cantități de ozon în prezența unei cantități variate de catalizator **2,5, 5, 10 și 15 mg·L^{-1}**, sub debit de ozon de **0,5 și 1 g·h^{-1}**, la **303 K**.
[b] Randamentul de conversie a colorantului MG a fost evaluat pe baza benzilor UV-Vis la **618 nm** în soluție MG.

6.4.2. Influența pH-ului în timpul ozonării catalitice a MG folosind catalizator BN-Ag^0 (reactor discontinuu, regim dinamic)

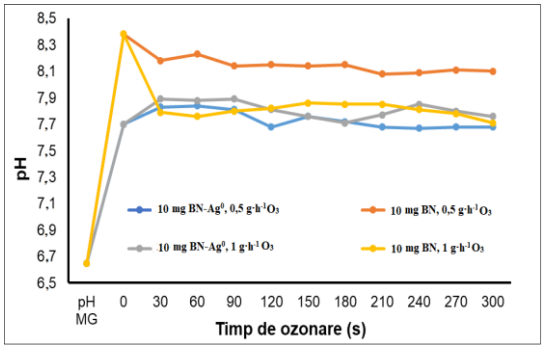
pH-ul amestecului de reacție evoluează diferit în timp, în funcție de anumiți factori și anume: molecula de colorant, debitul de ozon, prezența/absența catalizatorului, cantitatea de catalizator etc. În **Fig. 6.25** sunt prezentate variațiile pH-ului în intervalul 6,66 (valoare intrinsecă) și 8,50 din timpul ozonării soluției.



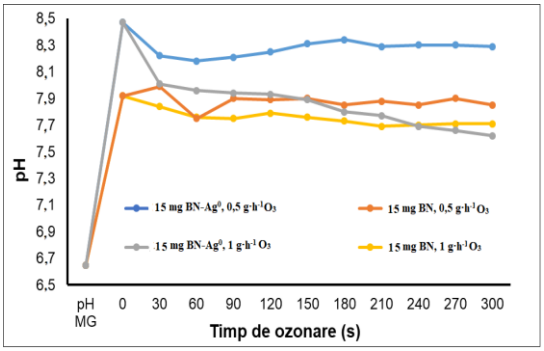
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6.25. Evoluția pH-ului soluției de MG ($5 \cdot 10^{-5}$ M, 20 mL), folosind BN și BN-Ag^0, 2,5 mg (a); 5,0 mg **(**b); 10 mg (c); 15 mg (d); 0,5 și 1 $g \cdot h^{-1}$ O_3, timp de ozonare 0 – 300 s

Printre varietatea mare de poluanți ai apei, agenții patogeni bacterieni naturali, coloranții organici și derivații săi sunt deosebit de periculoși pentru biodiversitate și sănătatea umană [158]. În ultimii ani, rezistența bacteriană la antibiotice a crescut și o mulțime de boli infecțioase au fost raportate [126], ca efect direct al rezistenței la antibiotice [127]. Deși nanoparticulele de aur, zinc și cupru au arătat o bioactivitate ridicată, nanoparticulele de argint sunt cele mai promițătoare. După cum s-a raportat [159, 160], ionii de argint eliberați din nanoparticulele instabile de argint sunt responsabili pentru acțiunea biocidă excelentă.

Nanoparticulele de argint au fost utilizate pe scară largă în diferite produse comerciale, cum ar fi produsele de îngrijire a sănătății, spray-urile antiseptice, pansamentele pentru răni și cremele dermatologice, în agenți de curățare, acoperiri textile, ambalare și depozitare a alimentelor și dispozitivelor medicale [161]. Aceste nanoparticule sunt derivate din capacitatea AgNP-urilor de a perturba membrana patogenă, afectând astfel activitățile enzimatice ale microorganismului [162].

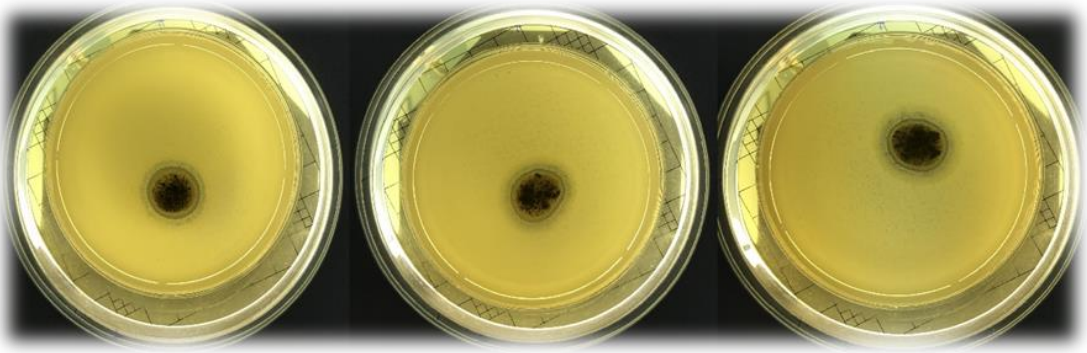
Utilizarea excesivă la nivel mondial a antibioticelor a dus la apariția rezistenței la acestea, care este o problemă de sănătate în creștere. În literatură, câțiva autori [129, 161] descriu că, datorită dimensiunilor lor mici și raportului suprafață mare la volum, AgNP-urile prezintă activități antimicrobiene puternice împotriva tulpinilor bacteriene Gram-negative, Gram-pozitive și față de biofilmele stabilite. Este deja raportat în literatură că bacteriile care apar în mod natural nu dezvoltă rezistență la AgNPs [163]. Acesta este motivul pentru care un interes deosebit a fost dedicat nanoparticulelor de Ag. În acest sens, a fost dezvoltat un mecanism cu un cost redus pentru a sintetiza un material promițător cu miez de argilă și înveliș de argint BN-Ag^0.

Comportamentul antimicrobian al nanoparticulelor BN-Ag^0 a fost evaluat prin teste de difuzivitate și de inhibiție a zonei asupra tulpinilor de bacterii Gram ISO SS izolate din nămolul de epurare [124] și tulpinilor bacteriene Gram negative *E.coli* (ATCC 25922). Testul este o metodă semi-cantitativă în care materialul modificat chimic a fost pus în contact direct cu o suspensie de bacterii răspândită pe plăci de agar Muller-Hinton. După 24 h de incubare la 37˚C, s-au observat și s-a analizat zona de inhibare și zona de difuzie a materialului cu ioni de argint. În paralel cu activitatea catalitică asupra MG, activitatea antibacteriană a BN-Ag^0 a fost evaluată pentru ISO SS.

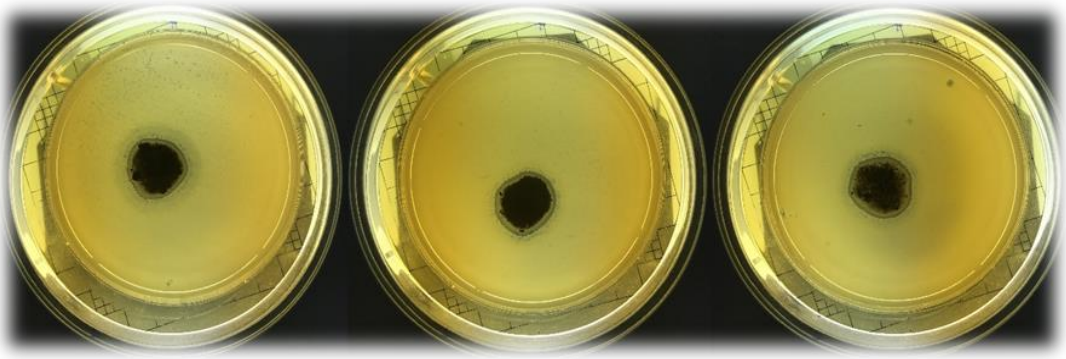
6.4.3. Inocularea bacteriei *ISO SS* – protocol experimental

Inoculurile folosite sunt suspensia bacteriană *ISO SS* cu o densitate de 0,5 McFarland [164] (din cultura tânără 18-24 h de incubare la 37 °C). Inocularea a fost efectuată cu 600 µL de inocul bacterian și împrăștiat uniform pe mediu Muller-Hinton. Plăcile Petri au fost lăsate 3-5 min pe masa de lucru pentru a absorbi inoculul pe mediul de cultură. Materialul modificat cu argint se adaugă peste inocul în formă rotundă în diferite cantități (de la 10 până la 30 mg), apoi se umezește cu 100 µL apă ultrapură. Experimentul se repetă de trei ori pentru fiecare variantă. Acestea sunt introduse în termostat la 37 °C. După 24 și 48 de ore se citesc zonele de inhibiție (în mm), observându-se astfel acțiunea de inhibare a creșterii bacteriene în jurul BN-Ag^0. Testarea efectului bactericid / bacteriostatic s-a bazat pe modelul Kirby-Bauer. Caracterizarea bacteriei nou izolată a fost publicată în literatura de specialitate [124] și prezentată în subcapitolul 5.2.4.

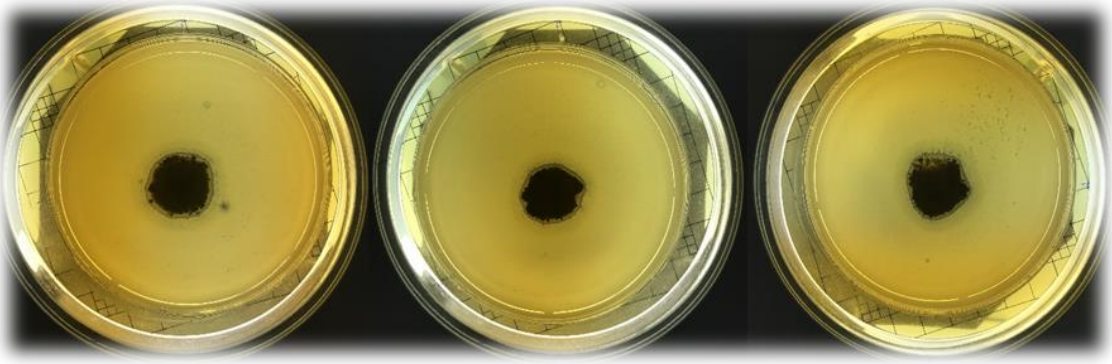
Au fost preparate cantități diferite (de la 10 până la 30 mg) de material argilos, iar efectul a fost prezentat în **Fig. 6.26.** Rezultatele obţinute au arătat un răspuns pentru toate probele testate. A fost observată o zonă de inhibiție și bacteriile nu au rămas pe toată suprafața, arătând prezența unei zone de inhibiție cu un proces de difuzie în jurul probei. S-a constatat că diametrul zonei de inhibiție (DIZ) față de *ISO SS,* în care s-a utilizat argila încorporată cu Ag, variază în funcție de cantitatea de material.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6.26. Zona de inhibare care dezvăluie activitatea antibacteriană la 37 °C a diferitelor doze de catalizator BN-Ag^0 10 mg a), 20 mg b) și 30 mg c) pentru colorarea *ISO SS*

Natura ionilor de argint poate fi unul dintre posibilele motive pentru aceasta. O explicație a activității antibacteriene ar putea fi o dizolvare parțială a $AgNO_3$ și eliberarea de cationi Ag^+. Un alt motiv este faptul că ionii de argint interacționează cu grupările tiol prezente în proteina citoplasmei, provocând astfel denaturarea proteinelor care îi afectează capacitatea de replicare. Deoarece peretele celular *ISO SS* are o sarcină negativă netă, se creează o atracție electrostatică între ionii de argint și peretele celular, în care grupările funcționale (cum ar fi: carboxil, fosfat și hidroxil) se leagă puternic de ionii de argint prin interacțiunea ion-dipol. Acestea pot provoca contracția membranei citoplasmatice și/sau desprinderea peretelui celular. Deoarece nanoparticulele de argint nu au formă uniformă [165], materialul sintetizat și testat în acest studiu prezintă performanțe apreciabile a activității antibacteriene.

Capitolul 7. CONCLUZII GENERALE

Poluarea apei reprezintă orice alterare fizică, chimică, biologică sau bacteriologică, peste o limita admisibilă, inclusiv depăşirea nivelului natural de radioactivitate produs direct sau indirect de activităţile umane.

Termenul de **poluant** face referire la o gamă largă de substanțe, de la nutrienți (substanțe chimice utilizate de către organismele vii pentru supraviețuire, creștere și reproducere) până la compuși toxici. Acumularea poluanților în apă afectează direct proporțional cu debitul și concentrația acestora calitatea apelor de suprafață. Dintre toți **poluanții industriali** eliberați în ape, **coloranții** au o toxicitate ridicată și pot avea efecte negative asupra mediului înconjurător și a sanătății umane.

Reținerea poluanților de tipul coloranților pe solide poroase prin procesul de adsorbție, urmată de distrucția acestora cu ajutorul **materialelor cu acțiune catalitică**, reprezintă o tehnică importantă în **industria chimică** și **industria alimentară**. Această tehnică permite reținerea și distrucția poluanților în concentrații foarte mici de sub 10^{-5} M.

Materialele cu acțiune catalitică ce pot fi utilizate în procese de adsorbție sau de oxidare creează dificultăți la tratarea teoretică a transferului de masă atât sub aspectul proprietăților fizice, cât și al celor chimice.

Comportamentul materialelor cu acțiune catalitică în anumite condiții de operare, constituie baza de calcul a adsorbanților din **industrie**. Această bază se determină experimental, deoarece factorii care influențează procesul de reținere sau de oxidare pe aceste materiale variază în timp și spațiu. Totodată, acestea își modifică caracteristicile în timpul proceselor (adsorbție și oxidare).

Obiectivul principal *al acestei teze de doctorat a constat în implementarea caracterului catalitic unor structuri pe bază de argilă naturală indigenă, prin intercalarea cu diferite elemente și optimizarea parametrilor de distrucție oxidativă.*

Partea I prezintă un studiu bibliografic din literatura de specialitate, care face referire la direcţiile actuale de cercetare pe plan mondial şi la studiul actual al cercetărilor în domeniul utilizării materialelor microporoase pe bază de argilă în depoluarea mediului.

Partea a II-a prezintă cercetările experimentale realizate în scopul obţinerii de adsorbanți/catalizatori noi, cu aplicaţii în reținerea și/sau distrucția unor poluanți industriali.

Teza descrie metodele avansate de epurare a apelor uzate prin **procese Fenton și foto-Fenton, fotocataliză eterogenă, adsorbție de schimb ionic, electro-coagulare, procese electro-Fenton, procese de oxidare și oxidare catalitică**. Acestea pot fi aplicate pentru tratarea apelor contaminate cu o mare varietate de poluanţi anorganici sau organici.

Tema abordată în această lucrare se bazează pe prioritățile actuale la nivel mondial în ceea ce privește calitatea sănătății mediului înconjurător precum și a întregii vieți.

Scopul tezei de doctorat a constat în prepararea unor catalizatori pe bază de argilă, dopați cu diferite elemente chimice; caracterizarea și testarea lor privind capacitatea de **reținere** și de **distrucție** a poluanților industriali, în cadrul unor procese de oxidare avansată.

Această teză are ca **obiect de studiu** catalizatori industriali, obținuți din argile naturale și comerciale și utilizarea acestora în diferite procese oxidative a poluanților țintă.

În prezenta teză, se propune utilizarea **bentonitei comerciale, a montmorillonitului K10, precum și a montmorillonitului natural autohton** pentru obținerea de materiale catalitice eficiente în procese de adsorbție și distrucție catalitică. Aceste materiale au fost propuse **datorită prețului scăzut** și a **proprietăților bune de adsorbție**.

Necesitatea găsirii de noi materiale cu acțiune catalitică și de mecanisme eficiente de distrucție oxidativă a coloranților înainte de a fi eliberați în mediu are la bază problema creșterii poluarii apelor, problemă cauzată de intensificarea activităților antropice.

O **alegere corectă a adsorbantului** se poate face numai după ce se cunosc toate proprietățile și caracteristicile acestuia. În vederea realizării acestui lucru, este necesar să se facă analize fizice, chimice și fizico-chimice pentru a se determina principalii parametri de interes ai materialului. Printre acești parametri se numără: dimensiunea particulelor, aciditatea de suprafață, suprafața specifică, compoziția mineralogică, compoziția chimică, dimensiunea și distribuția porilor, morfologia particulelor etc.

Unul dintre **obiectivele principale ale cercetării experimentale** a fost studiul influenței parametrilor **procesului de intercalare a argilelor cu diferiți cationi**, dar și urmărirea modificărilor structurale, texturale și morfologice induse de intercalare.

Coloranţii sintetici utilizați în industria alimentară sunt substanţe organice toxice, care absorb lumina în domeniul vizibil al spectrului, au proprietatea de a colora corpurile pe care sunt aplicate și rezistă în timp la lumină, spălare etc. Culoarea substanţelor se datorează prezenţei în moleculă a unor grupe de atomi, numite *grupe cromofore* sau *cromofori,* care absorb selectiv diferite radiaţii ale luminii. Fiecărui cromofor îi corespunde una sau mai multe benzi de absorbţie în spectrul vizibil. Prezența coloranților sintetici în ape duce la apariția unor efecte nocive asupra mediului înconjurător, a vieții subacvatice și asupra sănătății oamenilor.

Pentru realizarea unei distrucții totale a **poluanților** proveniți din **diferite industrii**, dar cu precădere a coloranților alimentari și a celor proveniți din industria tipografică, prezenta teză, în urma studierii literaturii de specialitate, propune utilizarea proceselor de oxidare catalitică. Aceste procese sunt sensibile la: variațiile pH-ului, temperatură, concentrația de ozon utilizată, concentrația colorantului, cantitatea de catalizator utilizată și durata mare de oxidare a coloranților. Pentru a combate aceste dezavantaje ale metodelor de oxidare, prezenta teză sugerează utilizarea catalizatorilor eterogeni pe bază de argile cationice modificate chimic.

Atunci când se urmărește **distrucția totală a poluanților industriali**, suprafața catalizatorului ar trebui să interacționeze cu toate speciile chimice implicate în procesul de oxidare, favorizând interacțiunile Lewis-acido-bază, electrostatice și hidrofil-hidrofobe simultane, împreună cu toate procesele posibile precum difuzia, adsorbția-desorbția sau reacția la suprafață. Aluminosilicații și în special **mineralele argiloase cationice** par să îndeplinească toate aceste cerințe datorită proprietăților lor de suprafață similare cu cele ale

zeoliților și porozității modulabile care oferă flexibilitate în diferite procese de oxidare pentru numeroși poluanți organici.

Obiectivele acestei teze au fost:

- dobândirea de noi cunoștințe în domeniul materialelor microporoase pe bază de argilă, cu proprietăți catalitice și aplicabilitate directă în tratarea apelor poluate industriale;
- realizarea structurilor argiloase de nanomateriale modificate chimic, cu suprafețe specifice mari, capabile să rețină poluanți;
- implementarea caracterului catalitic unor structuri pe bază de argilă, prin doparea cu diferite elemente și realizarea de catalizatori;
- caracterizarea tuturor materialelor preparate;
- testarea materialelor în procese de **reținere** a unor poluanți industriali;
- cercetări privind distrucția poluanților industriali testați, folosind procese de oxidare avansată;
- testarea celor mai performante materiale cu rol catalitic (din punct de vedere al proprietăților morfologice) în **distrucția oxidativă** a poluanților țintă;
- elaborarea instalației modelului experimental, la nivel de laborator;
- stabilirea parametrilor optimi, determinați la nivel de laborator, pentru metoda catalitică propusă;
- studii cinetice, stabilirea ordinelor de reacție pentru procesele de distrucție oxidativă a unor poluanți cu și fără catalizatori;
- diseminarea informațiilor și a rezultatelor cercetării proprii în vederea creșterii vizibilității și punerii în valoare a potențialului nostru de cercetare.

Catalizatorii obținuți pe bază de argilă modificată chimic prin schimb ionic și stâlpuire reprezintă o clasă importantă de **adsorbanți cu activitate catalitică** utilizați în procesele de adsorbție și ozonare catalitică a soluțiilor ce conțin **poluanți industriali**.

Studiul literaturii de specialitate prezentat și interpretat în **Capitolul 1** a permis structurarea acestuia într-un mod unic și a urmărit sublinierea aspectelor ce urmează a fi prezentate:

- poluarea apei reprezintă o problemă majoră de mediu, cauzată de impactul negativ al moleculelor poluante, atât din cauza toxicității lor directe, cât și a derivaților acestora;
- prezența unor astfel de molecule organice în ape provine în principal din utilizările și producția lor în multe activități industriale, de la industria textilă la tehnologiile alimentare;
- acumularea poluanților în ape din surse difuze sau punctiforme, a dus la necesitatea elaborării de noi strategii și tehnologii în vederea controlării acestui fenomen, având un impact puternic negativ asupra întregii populații a planetei;
- procesele de coagulare-floculare a materiei organice sunt esențiale în remedierea apelor uzate, dar de multe ori se dovedesc a fi insuficiente pentru depoluarea apelor industriale;
- analiza indicatorilor fizico-chimici ai apei reprezintă un instrument important pentru realizarea etapelor / proceselor dintr-o stație de epurare, îndepărtând astfel efectele negative asupra mediului;

- pentru determinarea parametrilor de calitate ai apelor reziduale se folosesc metode standardizate, fiind formulate în concordanță cu normele europene;
- procesele avansate de oxidare sunt utilizate pe scară largă pentru îndepărtarea poluanților ce pot fi găsiți în **apele uzate industriale** și municipale.

În **capitolul 2** s-a realizat o analiză critică a literaturii de specialitate privind modificarea materialelor pe bază de argilă în scopul obținerii unor adsorbanți cu proprietăți îmbunătățite și cu activitate catalitică.

Studiul a urmărit sublinierea aspectelor ce urmează a fi prezentate privind:

- argilele bentonitice care sunt formate în principal din montmorillonit (mineral trilamelar) și diferiți compuși, de exemplu: carbonați, oxizi și hidroxizi de fier, sulfați, sulfuri, silice, compuși organici (cum ar fi: kerogen, fitoclaste sau bitumene);
- structura stratificată, porozitatea, suprafața specifică și proprietățile de suprafață care stau la baza utilizării intensive a argilelor în depoluarea apelor industriale;
- obținerea unui randament cât mai bun în procesul de depoluare, pentru asta materialele folosite trebuie să aibă o suprafață internă mare, capacitatea de a reține agentul poluant pe o suprafață cât mai mare (inclusiv în pori), să fie selective, ușor regenerabile și să prezinte rezistență la șoc mecanic, astfel încât particulele să nu își modifice dimensiunile în timpul operării la **nivel industrial**;
- determinarea mecanismelor care stau la baza proceselor de adsorbție și distrucție oxidativă a diferiților poluanți pe argile modificate chimic.

În **Capitolul 3** s-a realizat o analiză critică și comprehensivă a literaturii de specialitate în ceea ce privește utilizarea ozonului în diferite procedee hibride de oxidare în vederea distrucției poluanților industriali prezenți în concentrații foarte mici.

Studiul a permis cunoașterea următoarelor aspecte:

- ozonul se utilizează în mare măsură în tratarea apei potabile datorită eficienței ridicate de oxidare și dezinfecție. Preoxidarea folosind ozon combinată cu filtrare sau coagulare – floculare – decantare a fost și încă se folosește cu succes pentru îndepărtarea speciilor anorganice din apă;
- ozonarea catalitică heterogenă este mai puțin studiată decât cea omogenă, dar se dovedește a fi mai eficientă datorită faptului că o astfel de cale presupune costuri de operare reduse și dispozitive mult mai puțin voluminoase decât alte procese oxidative;
- mecanismele aluminei care este cel mai studiat catalizator în procesul de ozonare catalitică, sunt, din păcate, în mare măsură necunoscute. În literatură, sunt raportate rezultate contradictorii cu privire la mecanismul ozonării în prezența aluminei. În procesul catalitic, chimia suprafeței aluminei joacă un rol important. De aceea, este important să se cunoască situsurile active ale catalizatorilor pentru a înțelege mecanismul procesului catalitic de distrucție a poluanților industriali;
- poluanții industriali rezumați în Capitolul 3, au în comun o reactivitate ridicată față de agenții oxidanți, în special față de ozon. Datorită simplității echipamentelor și condițiilor de funcționare ușoare (la presiunea atmosferică și temperatura camerei),

ozonarea catalitică pe bază de catalizatori Al-Fe-PILC este considerată cea mai economică metodă alternativă de distrucție oxidativă;

- concluzia extrasă din literatură de specialitate indică faptul că sunt necesare analize mai aprofundate pentru a înțelege mecanismul proceselor catalitice în timpul distrucției poluanților industriali în prezența argilelor.

Capitolul 4 prezintă importanța și necesitatea cunoașterii caracteristicilor materialelor pe bază de argilă cu acțiune catalitică pentru selectarea materialului optim.

Studiul a permis relevarea următoarelor aspecte:

- alegere corectă a catalizatorului se poate face numai după ce se cunosc toate proprietățile și caracteristicile acestuia. În vederea realizării acestui lucru, rezultă necesitatea obținerii de analize fizice, chimice și fizico-chimice pentru a se determina principalii parametri de interes ai materialului. Printre acești parametri se numără: dimensiunea particulelor, aciditatea de suprafață, suprafața specifică, compoziția mineralogică, compoziția chimică, dimensiunea și distribuția porilor, morfologia particulelor etc.;
- determinarea proprietăților catalizatorilor obținuți prin modificarea chimică a argilelor utilizate în această teză de doctorat înainte de introducerea în procesul tehnologic industrial reprezintă o condiție obligatorie la adsorbție, respectiv cataliză eterogenă;
- caracterizarea catalizatorilor se realizează folosind analize chimice (în scopul stabilirii compoziției), analize fizice (pentru stabilirea diametrului porilor și a distribuției dimensiunii acestora, precum și a particulelor), analize fizico-chimice și morfologice;
- s-au identificat principalele metode de caracterizare ale catalizatorilor obținuți din argile modificate chimic, respectiv: ATG, DRX, FTIR, TPD, suprafață B.E.T., volumul porilor și analiza dimensiunii particulelor.

Capitolul 5 prezintă protocoalele experimentale de preparare a argilelor modificate chimic cu acțiune catalitică prin schimb de ioni și / sau stâlpuire, precum și caracterizarea fizico-chimică a acestora.

În cadrul acestei teze de doctorat, au fost preparate **16 materiale**, plecând de la diferite tipuri de argilă ca materie primă. Dintre aceste materiale, au fost selectate **6** pe baza caracterizărilor fizico-chimice realizate. Aceste materiale au fost implicate în procese de reținere și/sau distrucție a unor poluanți industriali.

La **3** dintre cele **16** materiale preparate, a fost testată și activitatea bactericidă și bacteriostatică asupra a două tulpini bacteriene: *ISO SS* și *E.coli.*

În **capitolul 6** sunt prezentate contribuțiile originale. În cadrul acestuia, au fost realizate patru studii experimentale care s-au axat pe **reținerea** și **distrucția poluanților industriali** cu ajutorul materialelor pe bază de argilă, preparate în laborator, cărora li s-au indus proprietăți deosebite de reținere și/sau distrucție (rol de catalizatori).

Studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă cu ozon a poluanților industriali proveniți din industria alimentară - Malachite Green și Methylene Blue

În cadrul acestui studiu, a fost testată performanța catalizatorilor **K10 și AF-K10,** în procese de adsorbție și de degradare oxidativă (simplă și catalizată) a soluțiilor sintetice de poluanți industriali MG și MB. Concentrația soluțiilor sintetice a fost de $5 \cdot 10^{-5}$ M.

S-au urmărit **două direcții** importante, și anume: **reținerea** și **distrucția poluanților** prin procese de oxidare.

Randamentele obținute în urma studierii procesului de adsorbție pe materialul K10 al poluanților industriali MB și MG au fost de **78,11 %** și **50,90 %.** Randamentul de reținere mai mare al MB în comparație cu MG arată o adsorbție mai puternică a MB pe K10, probabil datorită interacțiunii hidrofile predominante. O posibilă explicație rezidă în numărul mai mare de grupări hidrofile ale structurii moleculare MB în comparație cu MG.

În cazul folosirii materialului modificat chimic AF-K10, s-au obținut randamente mai mici de reținere, respectiv **23,79 %** pentru MB și **56,02 %** pentru MG.

Ozonarea simplă a soluțiilor sintetice de poluanți industriali a dus la obținerea unui randament de distrucție oxidativă egal cu **76,43 %** pentru MB (folosindu-se **1,5 g·h^{-1} O$_3$**) și **94,91 %** pentru MG (folosindu-se **0,5 g·h^{-1} O$_3$)**. Timpul de ozonare a fost de **40 s**.

Randamentele de distrucție cele mai bune s-au obținut în cazul folosirii procesului de ozonare catalitică. Pentru poluantul industrial MB randamentul cel mai bun de distrucție a fost egal cu **99,63 %,** iar pentru MG **97,50 %,** când s-au utilizat aceleași condiții experimentale, și anume: **15 mg·20 mL^{-1} catalizator AF-K10**, **2 g·h^{-1} O$_3$**, timp de ozonare **40 s.**

Principalii intermediari rezultați din ozonarea catalitică a poluantului industrial MG timp de 1 min au fost: $C_{22}H_{23}N_2$, $C_{21}H_{21}N_2$, $C_{23}H_{25}N_2O$, $C_{15}H_{15}NO$. Aceștia sunt mai puțin toxici decât poluantul industrial $C_{23}H_{25}N_2$ (MG) ales ca și compus țintă.

Pentru materialul K10, randamentele de distrucție au fost mai mici decât în cazul utilizării omologului său modificat chimic AF-K10. Pentru MB randamentul de distrucție a fost egal cu **70,28 %** (**5 mg·20mL^{-1}** și **1 g·h^{-1} O$_3$**), iar pentru MG **83,92%** (**10 mg·20mL^{-1}** și **1,5 g·h^{-1} O$_3$**), timp de ozonare **40 s.**

Datorită timpului foarte scurt, a cantității mici de material catalitic și a dozei de O_3 folosit, catalizatorul AF-K10 este un bun candidat în distrucția catalitică a poluanților industriali.

Ozonarea se potrivește mai bine cu cinetica nedefinită de ordinul *n*, datorită unei combinații de activități apreciabile și interacțiuni catalitice diverse. Ozonarea s-a dovedit a fi un amestec de diverse mecanisme, în care primul și rapidul pas ar trebui să fie declanșat în soluțiile apoase de coloranți. Acestea din urmă promovează în mod specific fenomenele de adsorbție și de împiedicare a difuziei coloranților în structura modificată chimic.

A fost studiat gradul de regenerare al catalizatorului AF-K10 asupra poluantului MG și MB. Rezultatele obținute, au arătat că stabilitatea activității sale catalitice scade de la **99,63 %** la **80,55 %** după **10 cicluri** de ozonare în vederea **distrucției** poluantului industrial MB și de la **97,50 %** la **74,95 %** în cazul poluantului MG. Aceasta, poate fi considerată ca fiind o stabilitate apreciabilă pentru utilizarea potențială în aplicațiile practice din industrie. Aceste rezultate arată că acest catalizator poate fi reutilizat de **10 ori** fără o degradare sub **74 %** a activității sale catalitice.

*Catalizatorul AF-K10, cât și procesul de **distrucție** propus, se pretează din punct de vedere economic pentru a fi implementat în cadrul unei **tehnologii la nivel de laborator**.*

Studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă a poluanților de tip azo: Tartrazină, Sunset Yellow FCF, Congo Red, Reactive Black 5, Methyl Orange și Evans Blue, proveniți din ape industriale

În cadrul acestui studiu, s-a urmărit a se arăta eficacitatea a patru catalizatori, și anume: **K10**, **AF-K10**, **Co-Ni-K10** și **Fe-Co-Ni-K10**, asupra unui grup extins de poluanți (coloranți de tip azo). În vederea realizării experimentelor s-a lucrat în laborator cu soluții sintetice de coloranți industriali de concentrație **5 x 10^{-5} M**. În cadrul experimentelor s-au folosit diferite cantități de catalizatori, și anume: **2,5, 5, 10 și 15 mg·20 mL^{-1}**.

Poluanții testați în cadrul acestui studiu au fost: Tartrazină (AY23), Sunset Yellow FCF (SY-FCF), Congo Red (CR), Reactive Black 5 (RB5), Methyl Orange (MO) și Evans Blue (EB). Aceștia poluanți sunt des întâlniți în industria alimentară, textilă, papetară, farmaceutică etc.. Experimentele au conținut procese de reținere și distrucție a acestor poluanți.

În cazul adsorbției grupului țintă de coloranți, precum și al ozonării non-catalitice sau catalitice a soluției sintetice de colorant alimentar azo AY23, a avut loc apariția efectelor hipercromice și hipocromice. Aceastea, au fost susținute de o creștere a intensității în timp a adsorbanței soluției AY23 la lungimea de undă caracteristică **425 nm**, pe toți cei patru catalizatori testați. Creșterea intensității adsorbanței a fost reflectată și de o creștere progresivă vizibilă a colorării soluțiilor sintetice.

Datorită efectelelor de deplasare a benzii de absorbție în U.V.-VIS la lungimile de undă caracteristice fiecărui poluant, procesele de reținere cât și cele de distrucție al poluanților industriali de tip azo au prezentat valori neconforme.

Studiul reținerii amestecului de poluanți proveniți din apele uzate de la Fabrica Barleta

Acest studiu a fost realizat pe reziduul lichid numit *„black liquor”* care este un amestec de poluanți industriali. Acesta a fost recoltat de la Fabrica Barleta, situată în orașul Bacău, România. Înainte de a fi analizat a fost depozitat la -5 **°C** timp de 1 h.

În cadrul acestui studiu, s-a urmărit testarea a două materiale adsorbante în procese de **reținere** a amestecului de poluanți industriali menționat anterior. Primul material a fost de natură cationică, denumit în continuare **PILC** sau **Al-Fe-K10**, iar al doilea de natură anionică denumit **LDH**. Concentrațiile de lucru ale materialelor utilizate au fost **0,005**, **0,025** și **0,050 %.**

Cel mai bun randament de reținere a amestecului de poluanți după tratament a fost obținut pentru materialul cationic la **pH= 6,8**, folosind adsorbantul **Al-Fe-K10-a** de concentrație **0,050 %**, cu o eficiență de **93,98 %** după ce a fost pus în contact și agitat magnetic timp de **5 min** la temperatura **25 °C**. Materialul anionic **LDH-a** a avut o eficiență maximă de **78,17%**.

Rezultatele obținute arată că materialul cationic prezintă o capacitate mai mare de **reținere** a amestecului de poluanți industriali.

*Adsorbantul **Al-Fe-K10**, cât și procesul de **reținere** propus, se pretează din punct de vedere economic pentru a fi implementat în cadrul unei **tehnologii la nivel de laborator**.*

Studiul activității catalitice și antibacteriane a materialului sintetizat BN-Ag^0 asupra poluantului industrial MG și asupra tulpinilor bacteriene* ISO SS *și E.coli

Acest studiu a fost realizat cu scopul testării activității catalitice dar și antibacteriene și antibacteriostatice a materialului **BN-Ag^0**. Acesta a fost obținut pe bază de argilă natuală indigenă modificată chimic cu ioni de argint.

Experimentele din cadrul acestui studiu, s-au făcut pe poluantul industrial MG și pe tulpinile bacteriene Gram negative *ISO SS* și *E. coli* (ATCC 25922).

În studiul procesului de **distrucție** catalitică a MG, s-au folosit diferite doze de catalizator **BN-Ag^0**, respectiv: **2,5, 5, 10 și 15 mg·20 mL^{-1}**. Cel mai bun randament în degradarea colorantului MG a fost de **85,24 %** care s-a obținut prin utilizarea a **2,5 mg de BN-Ag^0** și **0,5 g·h^{-1} de ozon**. În comparație cu ozonarea simplă și ozonarea catalitică cu BN, introducerea **BN-Ag^0** reduce foarte mult durata procesului, de la aproape **2 h** la doar **5 min** cu un randament de **85,24 %.**

În cadrul experimentelor de testare a activității antibacteriene și antibacteriostatice, s-au folosit diferite doze de **BN-Ag^0**, respectiv: **10, 20** și **30 mg**. Rezultatele obținute în urma punerii în contact direct a materialului **BN-Ag^0** cu suspensia de inocul bacterian ISO SS răspândit pe plăci de agar Muller-Hinton, după **24 h** de incubare la **37˚ C**, au arătat prezența unei zone de inhibiție de **4 mm** cu un proces de difuzie în jurul probei. Această zonă de inhibiție a apărut când s-a utilizat cea mai mare cantitate de material BN-Ag^0 luată în studiu, respectiv **30 mg**. Bacteria *ISO SS* nu au dezvoltat rezistență la BN-Ag^0. Rezultate similare s-au obținut și în cazul tulpinilor bacteriene *E.coli*, dar zona de inhibiție a fost de **1,5 mm** cu un proces de difuzie în jurul probei.

Pe lângă materialul BN-Ag^0, au mai fost testate 2 materiale preparate în cadrul prezentei teze de doctorat, și anume: **KSF-Ag^0** și **KSF-Ag$_{coloidal60}$.** Acestea au prezentat rezultate inferioare materialului BN-Ag^0.

Aceste descoperiri oferă noi cunoștințe avansate în obținerea catalizatorilor pe bază de argilă naturală indigenă pentru reținerea și distrucția poluanților industriali.

Prin cercetările teoretice și experimentale realizate în cadrul prezentei teze de doctorat s-au adus următoarele contribuții originale:

- utilizarea bentonitei naturale indigene ((Mt), Valea Chioarului, Maramureș) ca și alternativă la cărbunele activ și zeoliți, datorită disponibilității acesteia în natură, a proprietățile bune de adsorbție și a prețului foarte scăzut de exploatare. In literatura de specialitate nu există studii cu privire la utilizarea bentonitei naturale indigene pentru obținerea de catalizatori obținuți prin stâlpuire / intercalare cu polihidroxicationi de **Co(II), Ni(II), Pd(IV), Ce(III)** sau **Zr(IV)**;
- prepararea a **16** materiale adsorbante pornind de la **4** materii prime, și anume: bentonită naturală indigenă, bentonită (Fluka), Montmorillonit KSF (Sigma Aldrich) și Montmorillonit K10 (Sigma Aldrich), dintre care:
    - **13** au fost intercalate cu polihidroxicationi de Al(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Ce(III) și Pd(IV); - un aspect de originalitate constă în faptul că aceste materiale nu au mai fost testate pe apele industriale analizate în această teză de doctorat;

- **3** au fost intercalate cu nanoparticule de Ag; - utilizarea acestor materiale pe bază de argilă în inhibarea activității bacteriene, reprezintă de asemenea o noutate;

- studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă cu ozon a poluanților recoltați din apele uzate provenite din industria alimentară - Malachite Green și Methylene Blue;
- studiul performanței catalizatorilor în degradarea oxidativă a poluanților de tip azo: Tartrazină, Sunset Yellow FCF, Congo Red, Reactive Black 5, Methyl Orange și Evans Blue, proveniți din ape industriale;
- studiul reținerii amestecului de poluanți proveniți din apele uzate de la Fabrica Barleta;
- studiul activității catalitice și antibacteriane a materialului sintetizat BN-Ag^0 asupra poluantului industrial MG și asupra tulpinilor bacteriene *ISO SS* și *E.coli*;
- studiul experimental privind influența diferiților factori asupra procesului de distrucție catalitică utilizând catalizatori pe bază de argilă, precum: tipul de catalizator, cantitatea de catalizator folosită, cantitatea de ozon utilizată, pH-ul reacției și concentrația poluantului analizat;
- optimizarea parametrilor privind procesul de reținere (timpul de contact, doza de adsorbant, pH-ul și temperatura) și ***propunerea unei tehnologii de depoluare a unor ape industriale la nivel de laborator;***
- optimizarea parametrilor privind procesul de distrucție catalitică (durata de oxidare, doza de catalizator și ozon folosită) *și* ***propunerea unei tehnologii de depoluare a unor ape industriale la nivel de laborator****;*
- modelarea cinetică a procesului de adsorbție cu și fără catalizatori (K10 și AF-K10) ai poluanților industriali MG și MB utilizând diferite modele cinetice *pseudo-ordin I* și *preudo ordin II*.

Perspective

Întrucât literatura de specialitate oferă date insuficiente cu privire la posibilitatea de utilizare a bentonitelor naturale autohtone din depozitul Valea Chioarului, Maramureș în tehnologii și aplicații de epurare a apelor cu conținut de poluanți industriali, rezultatele obținute în urma cercetărilor experimentale efectuate de-a lungul elaborării prezentei teze de doctorat, pot constitui o bază de date pentru viitoare studii și cercetări în vederea găsirii de noi posibilități de utilizare în depoluarea mediului.

În cadrul cercetărilor efectuate, se consideră a fi utilă și posibilă dezvoltarea și extinderea cercetărilor în următoarele direcții:

- utilizarea modelării moleculare înainte de obținerea catalizatorilor și prepararea acestora în funcție de poluantul ce urmează a fi studiat;
- dezvoltarea de catalizatori organo-anorgano capabili să realizeze o mărire a vitezei de reținere și distrucție și a altor poluanți industriali;
- studiul modelării cinetice a tuturor catalizatorilor preparați și testați asupra altor poluanți industriali;

- studiul regenerării tuturor catalizatorilor preparați, analizați și testați în procese de distrucție oxidativă a poluanților industriali;
- studierea posibilităților de valorificare a unor poluanți industriali reținuți pe catalizatorii preparați.

Utilizarea materialelor argiloase de tipul bentonitelor cationice naturale și comerciale pentru obținerea de adsorbanți cu acțiune catalitică prin schimb ionic și/sau stâlpuire, scade costul procesului de obținere și în același timp, permite utilizarea de materiale netoxice, ce au o disponibilitate mare în natură. Adsorbenții obținuți prezintă capacități mari de adsorbție și distrucție pentru poluanții industriali cu structuri complexe de tipul MB, MG, AY23 etc. Determinarea condițiilor și a parametrilor dinamici a permis stabilirea optimă a operării proceselor de adsorbție și de distrucție catalitică.

Din motive economice, bentonitele apar ca suporturi catalizatoare promițătoare pentru purificarea ***apelor uzate industriale****. Sute de mii de tone de materiale argiloase sunt folosite în fiecare an, ca adsorbanți ai poluanților din ape și aer sau desecanți și amelioratori ai solului.*

Proceduri convenabile pot permite adaptarea judicioasă a proprietăților acido-bazice ale materialelor poroase, a capacității lor de adsorbție și a afinității față de poluanți. Această flexibilitate deschide perspective reale de degradare oxidativă a diferiților poluanți industriali, chiar dacă se găsesc în concentrații foarte mici, fiind cunoscut faptul că pentru concentrațiile mari ale poluanților, posibilitățile de reținere sunt vaste și cunoscute, probleme deosebite apărând la înlăturarea poluanților aflați în concentrații mici.

Bibliografie selectivă

1. Shahidi, D., R. Roy, and A. Azzouz, *Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts.* Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **174–175**: p. 277-292.
2. A. Azzouz Diana Carmen Mirila, F.B., Ileana Denisa Nistor, R. Roy, *Advances in the oxidative degradation of organic pollutants: Prospects for catalyzed oxidation processes and targeting total mineralization* in *Advances in Chemistry Research.* , J.C. Taylor, Editor. 2019, Nova Publisher: New York. p. 63.
3. Române", A.N.A., *Situația în România a apelor uzate urbane și a nămolului provenit din stațiile de epurare* 2012, Ministerul Mediului şi Pădurilor: București.
4. Dragoș Eugen Brînzea, G.T., *Etape ale evoluției epurării apelor uzate în România*, ROMAQUA, Editor. 2018.
5. Comisia Europeana, D.G.d.M., *Protecţia apelor subterane în Europa*, N.D.A.A.S.C.C.L.A.U. EUROPENE, Editor. 2009: Spania.
6. Organization, W.H., *Trends in maternal mortality 2000 to 2017: estimates by WHO, UNICEF, UNFPA, World Bank Group and the United Nations Population Division.* 2019.
7. Rodrigueza, O., et al., *Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review.* 2016.
8. Richardson, S.D., *Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues.* Analytical Chemistry, 2012. **84**(2): p. 747-778.
9. Geissen, V., et al., *Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management.* International soil and water conservation research, 2015. **3**(1): p. 57-65.
10. Feng, L., et al., *Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review.* Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: p. 944-964.
11. Gogate, P.R. and A.B. Pandit, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.* Advances in Environmental Research, 2004. **8**(3-4): p. 501-551.
12. Gogate, P.R. and A.B. Pandit, *A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.* Advances in environmental research, 2004. **8**(3-4): p. 553-597.
13. Ikehata, K. and M. Gamal El-Din, *Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review (Part II).* Ozone: science & engineering, 2005. **27**(3): p. 173-202.
14. Joseph, C.G., et al., *Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: a short review.* Ultrasonics Sonochemistry, 2009. **16**(5): p. 583-589.
15. Serpone, N., S. Horikoshi, and A.V. Emeline, *Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2010. **11**(2–3): p. 114-131.
16. Acemioğlu, B., *Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite.* Chemical Engineering Journal, 2005. **106**(1): p. 73-81.
17. Thomas, N., D.D. Dionysiou, and S.C. Pillai, *Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances.* Journal of Hazardous Materials, 2021. **404**: p. 124082.
18. Babu, D.S., et al., *Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes.* Science of the Total Environment, 2019. **696**: p. 133961.
19. Wojnarovits, L. and E. Takacs, *Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: an overview.* Radiation physics and chemistry, 2008. **77**(3): p. 225-244.
20. Al-Ghouti, M.A., et al., *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth.* Journal of Environmental Management, 2003. **69**(3): p. 229-238.

21. Wang, L.K., et al., *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*. 2004: CRC Press.
22. Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.* 1987.
23. Kanakaraju, D., B.D. Glass, and M. Oelgemöller, *Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review.* Journal of environmental management, 2018. **219**: p. 189-207.
24. Aderemi, B.O. and B.H. Hameed, *Alum as a heterogeneous catalyst for the transesterification of palm oil.* Applied Catalysis A: General, 2009. **370**(1): p. 54-58.
25. Sbardella, L., et al., *The impact of wastewater matrix on the degradation of pharmaceutically active compounds by oxidation processes including ultraviolet radiation and sulfate radicals.* Journal of hazardous materials, 2019. **380**: p. 120869.
26. Ramírez-Malule, H., D.H. Quiñones-Murillo, and D. Manotas-Duque, *Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis.* Emerging Contaminants, 2020. **6**: p. 179-193.
27. Li, Y., et al., *Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations.* Journal of cleaner production, 2019. **227**: p. 88-97.
28. Zeraatkar, A.K., et al., *Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review.* Journal of environmental management, 2016. **181**: p. 817-831.
29. Constantin, I., *CHIMIE FIZICĂ*, ed. E.D.ș. Pedagogică. 1982, București. 322.
30. Lima, E.C., *Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption.* Ecotoxicology and environmental safety, 2018. **150**: p. 1-17.
31. Diagboya, P.N. and E.D. Dikio, *Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment.* Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **266**: p. 252-267.
32. Awad, A.M., et al., *Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: a comprehensive review.* Separation and Purification Technology, 2019. **228**: p. 115719.
33. Cool, P. and E.F. Vansant, *Pillared clays: preparation, characterization and applications*, in *Synthesis*. 1998, Springer. p. 265-288.
34. Nistor, D., et al., *Etude par desorption thermique programmee des proprietes des argiles modifiees.* Journal of thermal analysis and calorimetry, 2004. **76**(3): p. 913-920.
35. Platon, N., et al., *Preparation and characterization of new products obtained by pillaring process.* Revista de Chimie (Bucharest), 2011. **62**(8): p. 799-805.
36. Brunekreef, B. and S.T. Holgate, *Air pollution and health.* The lancet, 2002. **360**(9341): p. 1233-1242.
37. Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts, *Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles.* Science, 1997. **276**(5315): p. 1045-1051.
38. Tegge, G., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth, Completely Revised Edition. Volumes B2 and B3. Unit Operations I and II. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/Basel/Cambridge/New York 1988. ISBN 3-527-20132-7 (Weinheim…) Pp., 0-89573-537-7 (Cambridge…) Pp. Executive Editor: Wolfgang Gerhartz. Editors: Barbara Elvers, Michael Ravenscroft, James F. Rounsaville, and Gail Schulz. Each Volume 634 pages, with numerous Figures and Tables. Hardcover, each DM 490,–*. 1991, Wiley Online Library.
39. Staehelin, J. and J. Hoigne, *Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide.* Environmental Science & Technology, 1982. **16**(10): p. 676-681.
40. Hoigné, J. and H. Bader, *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: non-dissociating organic compounds.* Water Research, 1983. **17**(2): p. 173-183.
41. Munter, R., *Advanced oxidation processes–current status and prospects.* Proc. Estonian Acad. Sci. Chem, 2001. **50**(2): p. 59-80.

42. Shahidi, D., et al., *Total mineralization of sulfamethoxazole and aromatic pollutants through Fe2+-montmorillonite catalyzed ozonation.* Journal of Hazardous Materials, 2015. **298**: p. 338-350.
43. Larouk, S., et al., *Catalytic ozonation of Orange-G through highly interactive contributions of hematite and SBA-16–To better understand azo-dye oxidation in nature.* Chemosphere, 2017. **168**: p. 1648-1657.
44. Skoumal, M., et al., *Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe2+, Cu2+ and UVA light.* Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **66**(3-4): p. 228-240.
45. Bianchi, C.L., et al., *Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes.* Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **64**(1): p. 131-138.
46. Salvermoser, M., D.E. Murnick, and U. Kogelschatz, *Influence of water vapor on photochemical ozone generation with efficient 172 nm xenon excimer lamps.* Ozone: Science and Engineering, 2008. **30**(3): p. 228-237.
47. de Sousa Lucas, M.P.G., *Application of advanced oxidation processes to wastewater treatment*. 2009, Universidade de Tras-os-Montes e Alto Douro (Portugal).
48. Kasprzyk-Hordern, B., et al., *MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phases as catalysts for ozonation process.* Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **51**(1): p. 51-66.
49. Fontanier, V., et al., *Oxidation of organic pollutants of water to mineralization by catalytic ozonation.* Ozone: Science and Engineering, 2005. **27**(2): p. 115-128.
50. Nawrocki, J. and B. Kasprzyk-Hordern, *The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation.* Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **99**(1-2): p. 27-42.
51. Ernst, M., F. Lurot, and J.-C. Schrotter, *Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide.* Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **47**(1): p. 15-25.
52. Kasprzyk-Hordern, B., et al., *Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina.* Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **62**(3-4): p. 345-358.
53. Vittenet, J., et al., *Catalytic ozonation with γ-Al2O3 to enhance the degradation of refractory organics in water.* Applied Catalysis A: General, 2015. **504**: p. 519-532.
54. Xiong, Z., et al., *Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size Fe0/O3 process (mFe0/O3): Optimization, kinetic, performance and mechanism.* Chemical Engineering Journal, 2016. **302**: p. 137-145.
55. Ikhlaq, A., D.R. Brown, and B. Kasprzyk-Hordern, *Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina.* Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **165**: p. 408-418.
56. Pocostales, P., P. Álvarez, and F. Beltrán, *Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water.* Chemical engineering journal, 2011. **168**(3): p. 1289-1295.
57. Ma, J. and N.J. Graham, *Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation—influence of radical scavengers.* Water Research, 2000. **34**(15): p. 3822-3828.
58. Cheng, X., et al., *Fabrication of Mn oxide incorporated ceramic membranes for membrane fouling control and enhanced catalytic ozonation of p-chloronitrobenzene.* Chemical Engineering Journal, 2017. **308**: p. 1010-1020.
59. Xing, S., et al., *Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid over manganese oxide supported on mesoporous ceria.* Chemosphere, 2016. **144**: p. 7-12.
60. Beltrán, F.J., F.J. Rivas, and R. Montero-de-Espinosa, *Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO2 slurry reactor.* Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(3): p. 221-231.
61. Jing, Y., et al., *Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO2 prepared by a hydrothermal method.* Journal of Hazardous Materials, 2011. **189**(1–2): p. 40-47.

62. Chen, Y.-H., D.-C. Hsieh, and N.-C. Shang, *Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO2/Al2O3 catalyst.* Journal of Hazardous Materials, 2011. **192**(3): p. 1017-1025.
63. Thiruvenkatachari, R., et al., *Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA).* Journal of Hazardous Materials, 2007. **142**(1–2): p. 308-314.
64. Li, L., et al., *TiO2/UV/O3-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water.* Journal of hazardous materials, 2006. **128**(2-3): p. 145-149.
65. Moreira, N.F., et al., *Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO2 with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity.* Water research, 2016. **94**: p. 10-22.
66. García-Araya, J.F., F.J. Beltrán, and A. Aguinaco, *Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO2 catalysed processes.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010. **85**(6): p. 798-804.
67. Santiago-Morales, J., et al., *Energy efficiency for the removal of non-polar pollutants during ultraviolet irradiation, visible light photocatalysis and ozonation of a wastewater effluent.* Water research, 2013. **47**(15): p. 5546-5556.
68. Jiménez, M., et al., *Supported TiO2 solar photocatalysis at semi-pilot scale: degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2015. **90**(1): p. 149-157.
69. Li, L., et al., *Photocatalytic ozonation of dibutyl phthalate over TiO2 film.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005. **175**(2–3): p. 172-177.
70. Moreira, N.F., et al., *Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater.* Water research, 2015. **87**: p. 87-96.
71. Zhang, T. and J. Ma, *Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008. **279**(1): p. 82-89.
72. Huang, Y., et al., *Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon.* Chemosphere, 2015. **119**: p. 295-301.
73. Liu, Y., et al., *Heterogeneous catalytic ozonation of p-chloronitrobenzene (pCNB) in water with iron silicate doped hydroxylation iron as catalyst.* Catalysis Communications, 2017. **89**: p. 81-85.
74. Bai, Z., Q. Yang, and J. Wang, *Catalytic ozonation of sulfamethazine antibiotics using Ce0. 1Fe0. 9OOH: catalyst preparation and performance.* Chemosphere, 2016. **161**: p. 174-180.
75. Yang, L., et al., *Surface acidity and reactivity of β-FeOOH/Al2O3 for pharmaceuticals degradation with ozone: In situ ATR-FTIR studies.* Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **97**(3–4): p. 340-346.
76. Jung, H. and H. Choi, *Catalytic decomposition of ozone and para-Chlorobenzoic acid (pCBA) in the presence of nanosized ZnO.* Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **66**(3-4): p. 288-294.
77. Alvarez, P., et al., *Preparation and structural characterization of Co/Al2O3 catalysts for the ozonation of pyruvic acid.* Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **72**(3-4): p. 322-330.
78. Gruttadauria, M., et al., *Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone.* Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **75**(3-4): p. 281-289.
79. Liotta, L., et al., *Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(2): p. 588-606.
80. Shiraga, M., et al., *Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over supported Cu catalysts derived from hydrotalcite.* Applied clay science, 2006. **33**(3): p. 247-259.

81. Udrea, I. and C. Bradu, *Ozonation of substituted phenols in aqueous solutions over CuO-Al2O3 catalyst.* Ozone Science & Engineering, 2003. **25**(4): p. 335-343.
82. Chen, C., et al., *Catalytic ozonation of petroleum refinery wastewater utilizing Mn-Fe-Cu/Al 2 O 3 catalyst.* Environmental Science and Pollution Research, 2015. **22**(7): p. 5552-5562.
83. Liu, X., et al., *Catalytic ozonation of Acid Red B in aqueous solution over a Fe–Cu–O catalyst.* Separation and Purification Technology, 2013. **115**: p. 129-135.
84. Ma, Z., et al., *Catalytic ozonation of p-nitrophenol over mesoporous Mn–Co–Fe oxide.* Separation and Purification Technology, 2014. **133**: p. 357-364.
85. Nie, Y., et al., *Efficient Removal of Toxic Pollutants Over Fe–Co/ZrO 2 Bimetallic Catalyst with Ozone.* Catalysis letters, 2012. **142**(8): p. 1026-1032.
86. Wu, C.-H., C.-Y. Kuo, and C.-L. Chang, *Homogeneous catalytic ozonation of CI Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor.* Journal of hazardous materials, 2008. **154**(1-3): p. 748-755.
87. Park, H.-S., et al., *Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate.* Water Research, 2001. **35**(11): p. 2607-2614.
88. Faria, P., J. Órfão, and M. Pereira, *Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids.* Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **79**(3): p. 237-243.
89. Chen, Y.-H., N.-C. Shang, and D.-C. Hsieh, *Decomposition of dimethyl phthalate in an aqueous solution by ozonation with high silica zeolites and UV radiation.* Journal of Hazardous Materials, 2008. **157**(2–3): p. 260-268.
90. Chen, C., et al., *Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(5): p. 2782-2791.
91. Li, L., et al., *AC/O3-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water.* Journal of Hazardous Materials, 2006. **135**(1–3): p. 129-133.
92. Wu, J., et al., *Degradation of Crystal Violet by catalytic ozonation using Fe/activated carbon catalyst.* Separation and Purification Technology, 2015. **147**: p. 179-185.
93. Shahamat, Y.D., et al., *Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater.* Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2014. **12**(1): p. 1-12.
94. Lü, X., et al., *Catalytic ozonation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over novel Fe–Ni/AC.* RSC Advances, 2015. **5**(14): p. 10537-10545.
95. Gonçalves, A.G., J.J. Órfão, and M.F. Pereira, *Ceria dispersed on carbon materials for the catalytic ozonation of sulfamethoxazole.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(3): p. 260-269.
96. Qiang, Z., W. Ling, and F. Tian, *Kinetics and mechanism for omethoate degradation by catalytic ozonation with Fe (III)-loaded activated carbon in water.* Chemosphere, 2013. **90**(6): p. 1966-1972.
97. Schoonheydt, R.A., et al., *Pillared clays and pillared layered solids.* Pure and Applied Chemistry, 1999. **71**(12): p. 2367-2371.
98. Azzouz, A., *Advances in oxidative decomposition of oxalic acid in aqueous media.* Advances in Chemistry Research, 2012: p. 1-31.
99. Azzouz, A., et al., *Ozonation of oxalic acid catalyzed by ion-exchanged montmorillonite in moderately acidic media.* Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2010. **99**(2): p. 289-302.
100. Shahidi, D., R. Roy, and A. Azzouz, *Total removal of oxalic acid via synergistic parameter interaction in montmorillonite catalyzed ozonation.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 20-30.
101. Bergaya, F. and G. Lagaly, *General introduction: clays, clay minerals, and clay science.* Developments in clay science, 2006. **1**: p. 1-18.

102. Joshi, G.V., et al., *Montmorillonite as a drug delivery system: intercalation and in vitro release of timolol maleate.* International Journal of Pharmaceutics, 2009. **374**(1-2): p. 53-57.
103. Lin, F.-H., et al., *A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier.* Biomaterials, 2002. **23**(9): p. 1981-1987.
104. Boufatit, M., H. Ait-Amar, and W. Mc Whinnie, *Development of an Algerian material montmorillonite clay—intercalation with selective long chain alkylammonium cations (Octadecytrimethylammonium, Cetylpyridium and Tetrabutylammonium) and with tellerium complexes development of an Algerian material montmorillonite.* Desalination, 2008. **223**(1-3): p. 366-374.
105. Ali, I. and V. Gupta, *Advances in water treatment by adsorption technology.* Nature protocols, 2006. **1**(6): p. 2661.
106. Gupta, V., et al., *Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009. **39**(10): p. 783-842.
107. Luo, Y., et al., *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment.* Science of the Total Environment, 2014. **473**: p. 619-641.
108. Mirilă, D.C., et al., *ACTIVATED ADSORPTION ON CLAY OF MICROPOLLUTANTS FROM PAPER PRINTING INDUSTRY.* Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2018. **19**(1): p. 63-72.
109. Banat, I.M., et al., *Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review.* Bioresource technology, 1996. **58**(3): p. 217-227.
110. Sharma, P., et al., *A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste.* Environmental monitoring and assessment, 2011. **183**(1-4): p. 151-195.
111. Errais, E., *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. 2011, Strasbourg.
112. Nayak, P.S. and B. Singh, *Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR.* Bulletin of Materials Science, 2007. **30**(3): p. 235-238.
113. Babel, S. and T.A. Kurniawan, *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review.* Journal of hazardous materials, 2003. **97**(1-3): p. 219-243.
114. Gupta, V., *Application of low-cost adsorbents for dye removal–a review.* Journal of environmental management, 2009. **90**(8): p. 2313-2342.
115. Sun, Q. and L. Yang, *The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle.* Water research, 2003. **37**(7): p. 1535-1544.
116. Foster, F.J. and L. Woodbury, *The use of malachite green as a fish fungicide and antiseptic.* The progressive fish-culturist, 1936. **3**(18): p. 7-9.
117. Culp, S.J. and F.A. Beland, *Malachite green: a toxicological review.* Journal of the American College of Toxicology, 1996. **15**(3): p. 219-238.
118. Klein, E., M. Edelhaeuser, and R. Lippold, *Bestimmung von Malachitgrün-Rückständen in Speisefischen. III: Gesamtmalachitgrün einschließlich der Leucoform.* Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 1991. **87**(11): p. 350-353.
119. Hameed, B. and M. El-Khaiary, *Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies.* Journal of hazardous materials, 2008. **154**(1-3): p. 237-244.
120. Papinutti, L., N. Mouso, and F. Forchiassin, *Removal and degradation of the fungicide dye malachite green from aqueous solution using the system wheat bran–Fomes sclerodermeus.* Enzyme and microbial technology, 2006. **39**(4): p. 848-853.
121. Xu, J.Z., et al., *Determination of methylene blue residues in aquatic products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry.* Journal of separation science, 2009. **32**(23-24): p. 4193-4199.

122. *BASELINE STUDIES OF THE CLAY MINERALS SOCIETY SOURCE CLAYS: INFRARED METHODS.* Clays and Clay Minerals, 2001. **49**(5): p. 410-432.
123. Aguinaco, A., et al., *Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: influence of variables.* Chem Eng J, 2012. **189–190**.
124. (Raducanu), D.M., *Studii ecotoxicologice privind nămolul de epurare stabilizat anaerob.*, in *Domeniul Ingineria Mediului*. 2014, Universitatea ,,Vasile Alecsandri'' din Bacău: Bacau, Romania.
125. Rieppo, L., et al., *Prediction of compressive stiffness of articular cartilage using Fourier transform infrared spectroscopy.* Journal of biomechanics, 2013. **46**(7): p. 1269-1275.
126. Rai, M., A. Yadav, and A. Gade, *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials.* Biotechnology advances, 2009. **27**(1): p. 76-83.
127. Morones, J.R., et al., *The bactericidal effect of silver nanoparticles.* Nanotechnology, 2005. **16**(10): p. 2346.
128. Rolim, W.R., et al., *Comparison of antibacterial and antibiofilm activities of biologically synthesized silver nanoparticles against several bacterial strains of medical interest.* Energy, Ecology and Environment, 2019. **4**(4): p. 143-159.
129. Durán, N., et al., *Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity.* Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2016. **12**(3): p. 789-799.
130. Denisa, N., *Cercetări privind prepararea și testarea unor argile modificate chimic cu aplicații în procese de depoluare*. 2004, Universitatea Gheorghe Asachi Iași: Iași.
131. Ursu, A.-V., *Cercetări privind depoluarea gazelor utilizand argile modificate chimic*. 2010, Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința materialelor București.
132. Mirilă, D.-C., et al., *Organic Dye Ozonation Catalyzed by Chemically Modified Montmorillonite K10–Role of Surface Basicity and Hydrophilic Character.* Ozone: Science & Engineering, 2020. **42**(6): p. 517-530.
133. Boudissa, F., et al., *Acid-treated clay catalysts for organic dye ozonation–Thorough mineralization through optimum catalyst basicity and hydrophilic character.* Journal of hazardous materials, 2019. **364**: p. 356-366.
134. Azzouz, A., et al., *TPD study of the reversible retention of carbon dioxide over montmorillonite intercalated with polyol dendrimers.* Thermochimica Acta, 2009. **496**(1-2): p. 45-49.
135. Molina, C., et al., *A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation.* Chemical Engineering Journal, 2006. **118**(1-2): p. 29-35.
136. Lanke, S.R., et al., *Hydroarylation of arenes with styrenes using Montmorillonite K-10 as an efficient, selective, and recyclable catalyst.* Green Chemistry Letters and Reviews, 2012. **5**(4): p. 621-632.
137. Molu, Z.B. and K. Yurdakoç, *Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim.* Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **127**(1): p. 50-60.
138. Azzouz, A., *Advances in oxidative decomposition of oxalic acid in aqueous media.* Advances in Chemical Research, ed. JC Taylor, Nova Sciences-Publishers, New York, USA, 2nd quarter, 2012. **14**: p. 1-31.
139. Shahidi, D., R. Roy, and A. Azzouz, *Advances in catalytic oxidation of organic pollutants–Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts.* Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **174**: p. 277-292.
140. Gomez, M., et al., *Adsorptive stripping voltammetric determination of tartrazine and sunset yellow in gelatins and soft drink powder in the presence of cetylpyridinium bromide.* Int. J. Electrochem. Sci, 2012. **7**(8): p. 7493-7502.
141. Liu, W., et al., *Adsorption of 2, 4-D on magnetic graphene and mechanism study.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **509**: p. 367-375.

142. Nabil, B., et al., *Development of new multifunctional filter based nonwovens for organics pollutants reduction and detoxification: High catalytic and antibacterial activities.* Chemical Engineering Journal, 2019. **356**: p. 702-716.
143. Salavati-Niasari, M., F. Davar, and N. Mir, *Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition.* Polyhedron, 2008. **27**(17): p. 3514-3518.
144. Lavand, A.B., M.N. Bhatu, and Y.S. Malghe, *Visible light photocatalytic degradation of malachite green using modified titania.* Journal of Materials Research and Technology, 2019. **8**(1): p. 299-308.
145. Shanmugam, S., et al., *Enhanced biodegradation and detoxification of malachite green by Trichoderma asperellum laccase: degradation pathway and product analysis.* International Biodeterioration & Biodegradation, 2017. **125**: p. 258-268.
146. MIRILĂ, D.-C. and D.-I. NISTOR, *Oxidative study of Acid Yellow 23 using K10-Montmorillonite chemically modified.* Technical Sciences, 2021. **6**(2): p. 159-174.
147. Pérez-Urquiza, M. and J. Beltrán, *Determination of the dissociation constants of sulfonated azo dyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods.* Journal of Chromatography A, 2001. **917**(1-2): p. 331-336.
148. Swan, N.B. and M.A.A. Zaini, *Adsorption of malachite green and congo red dyes from water: recent progress and future outlook.* Ecological chemistry and engineering S, 2019. **26**(1): p. 119-132.
149. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 164825, T.
150. Larouk, S., et al., *Catalytic ozonation of Orange-G through highly interactive contributions of hematite and SBA-16 - To better understand azo-dye oxidation in nature.* Chemosphere, 2017. **168**: p. 1648-1657.
151. Bergaya, F., A. Aouad, and T. Mandalia, *Pillared clays and clay minerals.* Developments in clay science, 2006. **1**: p. 393-421.
152. Arus, V.A., et al., *Preparation and characterization of anionic clays used as kinetic modifiers in lactic fermentation.* Rev. Chim-Bucharest, 2010. **61**: p. 1100.
153. Azzouz, A., et al., *Assessment of acid–base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH3 and CO2-TPD measurements.* Thermochimica Acta, 2006. **449**(1-2): p. 27-34.
154. Hu, Z., et al., *Nanocolorants: A novel class of colorants, the preparation and performance characterization.* Dyes and Pigments, 2008. **76**(1): p. 173-178.
155. Zaharia, C., *Legislaţia privind protecţia mediului*. 2008: Politehnium.
156. Jaung, J.-y., M. Matsuoka, and K. Fukunishia, *Dicyanopyrazine studies. Part VII: Solid state absorption spectra and aggregation behavior of aminovinylpyrazine dyes containing a long chain alkyl group.* Dyes and pigments, 1999. **40**(2-3): p. 251-259.
157. Mirila, D.C., et al., *Total Mineralization of Malachite Green Dye by Advanced Oxidation Processes.* Acta Chemica Iasi, 2018. **26**(2): p. 263-280.
158. Kim, S., et al., *Valorization of Escherichia coli waste biomass as a biosorbent for removing reactive dyes from aqueous solutions.* Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(42): p. 20084-20090.
159. Chopra, I., *The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern?* Journal of antimicrobial Chemotherapy, 2007. **59**(4): p. 587-590.
160. Rolim, W.R., et al., *Comparison of antibacterial and antibiofilm activities of biologically synthesized silver nanoparticles against several bacterial strains of medical interest.* Energy, Ecology and Environment, 2019. **4**(4): p. 143-159.
161. Verma, P. and S.K. Maheshwari, *Applications of Silver nanoparticles in diverse sectors.* International Journal of Nano Dimension, 2019. **10**(1): p. 18-36.

162. Flores-López, L.Z., H. Espinoza-Gómez, and R. Somanathan, *Silver nanoparticles: Electron transfer, reactive oxygen species, oxidative stress, beneficial and toxicological effects. Mini review.* Journal of Applied Toxicology, 2019. **39**(1): p. 16-26.
163. Mühling, M., et al., *An investigation into the effects of silver nanoparticles on antibiotic resistance of naturally occurring bacteria in an estuarine sediment.* Marine environmental research, 2009. **68**(5): p. 278-283.
164. Bollela, V., D. Sato, and B. Fonseca, *McFarland nephelometer as a simple method to estimate the sensitivity of the polymerase chain reaction using Mycobacterium tuberculosis as a research tool.* Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 1999. **32**: p. 1073-1076.
165. Girase, B., et al., *Silver–clay nanohybrid structure for effective and diffusion-controlled antimicrobial activity.* Materials Science and Engineering: C, 2011. **31**(8): p. 1759-1766.

VALORIFICAREA CERCETĂRILOR REALIZATE

A. CERCETĂRI PUBLICATE ÎN EDITURI INTERNAȚIONALE

1. Capitol de carte: AZZOUZ A., **MIRILĂ Diana-Carmen**, NISTOR Ileana-Denisa, BOUDISSA Farida and ROY R., *ADVANCES IN THE OXIDATIVE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS: PROSPECTS FOR CATALYZED OXIDATION PROCESSES AND TARGETING TOTAL MINERALIZATION*, Nova Science Publishers, **2018**; https://novapublishers.com/shop/advances-in-chemistry-research-volume-49/.

B. ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI

1. **MIRILĂ Diana-Carmen**, PÎRVAN Mădălina Ştefania, ROȘU Ana Maria, ZICHIL Valentin, NISTOR Ileana Denisa, *ACTIVATED ADSORPTION ON CLAY OF MICROPOLLUTANTS FROM PAPER PRINTING INDUSTRY*, Scientific Study & Research, Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry **2018**, 19 (1), 63-72.

2. **MIRILĂ Diana-Carmen**, PÎRVAN Mădălina-Ștefania, PLATON Nicoleta, GORGESCU Ana-Maria, ZICHIL Valentin, NISTOR Ileana Denisa, **2018**, *TOTAL MINERALIZATION OF MALACHITE GREEN DYE BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES, ACTA CHEMICA IASI*, 26_2, 2018, Acceptat în Noiembrie **2018,** DOI: 10.2478/achi-2018-0017.

3. BOUDISSA Farida, **MIRILĂ Diana-Carmen**, ARUȘ Vasilica Alisa, TERKMANI T. SEMAAN S. PROULX M., NISTOR Ileana-Denisa, ROY Rene, AZZOUZ Abdelkrim, *ACID-TREATED CLAY CATALYSTS FOR ORGANIC DYE OZONATION- THOROUGH MINERALIZATION THROUGH OPTIMUM CATALYST BASICITY AND HYDROPHILIC CHARACTER*, Journal of hazardous materials 2019, 364, 356-366; Elsevier; Publicat Februarie **2019**; https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.070.

4. **MIRILĂ Diana-Carmen,** BOUDISSA Farida, BELTRAO-NUNES Ana-Paola, PLATON Nicoleta, DIDI Mohamed-Amine, NISTOR Ileana-Denisa, ROY Rene, AZZOUZ Abdelkrim; **2020**; *Organic Dye Ozonation Catalyzed by Chemically Modified Montmorillonite K10–Role of Surface Basicity and Hydrophilic Character*; Ozone: Science & Engineering; Volumul 42; ISSN: 0191-9512 (Print) 1547-6545 (Online),(IF 2.082); https://doi.org/10.1080/01919512.2020.1727727.

C. ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE BDI

1. PÎRVAN Mădălina Ștefania, **MIRILĂ Diana-Carmen**, ARUȘ Alisa Vasilica, GEORGESCU Ana-Maria, Gabriela Muntianu, ROȘU Ana Maria, PLATON Nicoleta, BRAHMI Rachid, PIRAULT-ROY Laurance, NISTOR Denisa Ileana, **2017**, *NANOCOMPOSITES MATERIALS- LAMELLAR DOUBLE HYDROXIDES USED IN ENVIRONMENTAL PROTECTION*, PLUMEE **2017**;

2. **MIRILĂ Diana Carmen**, NISTOR Denisa Ileana, *Oxidative study of Acid Yellow 23 using K10-Montmorillonite chemically modified*, Journal of Engineering Sciences and Innovation Volume 6, Issue 2 / **2021**, pp. 159-174; https://jesi.astr.ro/wp-

content/uploads/2021/06/6_DIANA-CARMEN-MIRILA.pdf;

3. BONTAȘ Bogdan-Ioan, **MIRILĂ Diana-Carmen**, GRITCU Gabriel, NISTOR Ileana-Denisa, URECHE Dorel; **2020**; *High Pollution with Heavy Metals NATURA 2000 Protected Area in Bacau County, Eastern Romania*; Revista de Chimie București, Numarul 71 Volumul 6, pag. 154-169; DOI: 10.37358/RC.20.6.8180.

D. PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

1. **MIRILĂ Diana-Carmen**, PÎRVAN Mădălina-Ştefania, ARUȘ Vasilica Alisa, GEORGESCU Ana-Maria, PLATON Nicoleta, NISTOR Denisa- Ileana, **2016**, *Synthesis and characterization of nanomaterials clay used for wastewater remediation*, The 7th International Conference for Students "STUDENT IN BUCOVINA", 10 - 11 noiembrie, 2016, prezentare – premiul III, http://fia-old.usv.ro/www/pagini/stud_bucovina_2016/program.pdf;
2. Gabriela Muntianu, **MIRILĂ Diana-Carmen**, Nistor Ileana Denisa, Jinescu Gheorghiţa, **2017**, *Application du champ electromagnetique dans la deppolution de l'air*, PLUMEE 2017, poster, http://plumee.ub.ro/2017/;
3. PÎRVAN MĂDĂLINA- ȘTEFANIA, **MIRILĂ DIANA-CARMEN**, ARUȘ ALISA VASILICA, GEORGESCU ANA- MARIA, MUNTIANU GABRIELA, ROȘU ANA MARIA, PLATON NICOLETA, BRAHMI RACHID, PIRAULT- ROY LAURANCE, NISTOR DENISA ILEANA, **2017**, *Nanocomposites - hydroxydes doubles lamellaires utilisés dans la protection de l'environnement*, PLUME 2017, poster, http://plumee.ub.ro/2017/;
4. **MIRILĂ Diana-Carmen**, DIDI Mohamed Amine, AZZOUZ Abdelkrim, NISTOR Denisa-Ileana, **2018**, *Chemically modified cationic clays and their uses in food dyes removal -by Advanced Ozidation Processes*, The 8th International Conference for Students "STUDENT IN BUCOVINA", 15 - 16 noiembrie, 2018, prezentare – premiul I, http://fia-old.usv.ro/www/pagini/Student%20in%20Bucovina%202018%20Abstracts.pdf;
5. HORTOLOMEU Andreea, **MIRILĂ Diana-Carmen**, NISTOR Denisa- Ileana, **2018**, *Porous materials based on cationic clays – characterization and synthesis*, The 8th International Conference for Students "STUDENT IN BUCOVINA", 15 – 16 noiembrie, 2018, prezentare, http://fiaold.usv.ro/www/pagini/Student%20in%20Bucovina%202018%20Abstracts.pdf;
6. PÎRVAN Mădălina-Ștefania, **Diana-Carmen MIRILĂ**, Laurance PIRAULT-ROY, Rachid BRAHM, Mohamed Amine DIDI, Ileana Denisa NISTOR, **2018**, *Retention of anthracene on functionalized anionic clays – layered double hydroxydes in wastewater treatment processes*, SICHEM 2018, International Symposium of Chemical Engineering and Materials, 6-7 septembrie, 2018, poster, http://sicr.ro/wp-content/uploads/2019/02/SICHEM_2018_Program%20Desfasurare_Final.pdf;
7. **MIRILĂ Diana-Carmen**, PÎRVAN Mădălina-Ştefania, PLATON Nicoleta, NISTOR Ileana-Denisa, AZZOUZ Abdelkrim, **2018**, *Uses of composite materials of the smectite type in catalytic ozonation*, SICHEM 2018, International Symposium of Chemical Engineering and Materials, 6-7 septembrie, 2018, poster, http://sicr.ro/wp-content/uploads/2019/02/SICHEM_2018_Program%20Desfasurare_Final.pdf;
8. **MIRILĂ Diana-Carmen**, PÎRVAN Mădălina-Ștefania, PLATON Nicoleta, DIDI Mohammed Amine, NISTOR Ileana-Denisa, AZZOUZ Abdelkrim, **2018**, *Advanced oxidation processes used in food dyes removal*, International Conference MODERN TECHNOLOGIES IN THE FOOD INDUSTRY (MTFI)-2018, ediția a IV-a, 18-20 octombrie, 2018, Chișinău (Republica Moldova), prezentare, https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/program-mfti-2018.pdf;
9. PÎRVAN Mădălina-Ștefania, **MIRILĂ Diana-Carmen,** PIRAULT-ROY Laurance,

BRAHMI Rachid, DIDI Mohamed Amine, NISTOR Ileana-Denisa, *Retention de polluants sur des matrices a base d'argile anionique dans les eaux usees de l'industrie alimentaire pour rehabilitation environnementale*, International Conference MODERN TECHNOLOGIES IN THE FOOD INDUSTRY (MTFI)-2018, ediția a IV-a, 18-20 octombrie, 2018, Chișinău (Republica Moldova), poster, https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/program-mfti-2018.pdf;

10. **MIRILĂ Diana-Carmen**, PÎRVAN Mădălina-Ștefania, ROȘU Ana-Maria, ZICHIL Valentin, NISTOR Ileana Denisa, **2018**, *Etude concernant la retention des encres papetieres sur des argiles*, Cea de a X-a editie a Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée (COFrRoCA 2018), 27 -29 iunie, poster, https://cofrroca.ub.ro/;
11. HLIAL Marouane, **MIRILĂ Diana-Carmen,** NISTOR Ileana-Denisa, RUSU Lacramioara,VIAL Christophe, *Removal of persistent organic pollutants by adsorption*, International Conference of Applied Sciences, Bacău, 22-24 mai, **2019**, poster, https://cisaconf.ub.ro/;
12. HORTOLOMEU Andreea, **MIRILĂ Diana-Carmen,** PLATON Nicoleta, NISTOR Ileana-Denisa, *Intercalation of cationic clays with β-cylodextrines and their uses in Oenology*, International Conference of Applied Sciences, Bacău, 22-24 mai, **2019**, poster, https://cisaconf.ub.ro/;
13. BATTAHI Imad, **MIRILĂ Diana-Carmen,** NISTOR Ileana- Denisa, RUSU Lacramioara, VIAL Christophe, *Removal of persistent pollutants using unconventional materials*, International Conference of Applied Sciences, Bacău, 22-24 mai, **2019**, poster, https://cisaconf.ub.ro/;
14. BONTAȘ Bogdan-Ioan, **MIRILĂ Diana Carmen,** GRIȚCU Gabriel, URECHE Dorel, *Bioacumullation of heavy metals in water, sediments and fish tissues,* International Conference of Applied Sciences, Bacău, Mai 22-24, **2019**, poster, https://cisaconf.ub.ro/;
15. **MIRILĂ Diana-Carmen,** PÎRVAN Mădălina-Ștefania, HORTOLOMEU Andreea, PLATON Nicoleta, NISTOR Ileana-Denisa, DIDI Mohamed Amine, AZZOUZ Abdelkrim, *Chemically modified cationic clay used for the removal of food dye – Sunset Yellow FCF*, International Conference of Applied Sciences, Bacău, 22-24 mai, **2019**, poster, https://cisaconf.ub.ro/;
16. **MIRILĂ Diana-Carmen,** PLATON Nicoleta, NISTOR Ileana-Denisa, AZZOUZ Abdelkrim, *Catalytic ozonation of Malachite Green dye using Montmorillonite K10 chemically modified with Copper and Zinc*, International Conference ACHIEVEMENTS AND PERSPECTIVES OF MODERN CHEMISTRY ICICH60, 9-11 octombrie, **2019** Chișinău, Republica Moldova – poster; http://www.chem.asm.md/icich60/index.html;
17. HORTOLOMEU Andreea, **MIRILĂ Diana-Carmen,** PLATON Nicoleta, NISTOR Ileana-Denisa, AZZOUZ Abdelkrim, *Oenology mycotoxins removal using cationic clays*, International Conference ACHIEVEMENTS AND PERSPECTIVES OF MODERN CHEMISTRY ICICH60, 9-11 octombrie, **2019** Chișinău, Republica Moldova – poster; http://www.chem.asm.md/icich60/index.html;
18. **MIRILĂ Diana-Carmen,** RĂDUCANU Dumitra, DIDI Mohamed Amine, NISTOR Denisa Ileana, AZZOUZ Abdelkrim, **2021**, *Synthesis of Silver nanoparticle embedded cationic clay as an efficient catalyst of dyes and its antibacterial activity*, 16th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in

Machine Building 25-27 mai, 2021, prezentare, https://oproteh.ub.ro/;

19. HORTOLOMEU Andreea, **MIRILĂ Diana-Carmen,** PETRUHOV Oleg, DIDI Mohamed Amine, COVACI Ecaterina, STURZA Rodica, SCUTARU Iurie, NISTOR Ileana Denisa, *Identification of the polyphenolic level of young white wines by treatment with various inorganic and organic materials,* 16th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building 25-27 mai, **2021**, poster, https://oproteh.ub.ro/;
20. **MIRILĂ Diana-Carmen**, NISTOR Denisa Ileana, DIDI Mohamed Amine, AZZOUZ Abdelkrim, **2021,** *Synthesis of CoO – NiO coated on K10-montmorillonite used for catalytic ozonation of Tartrazine (E102),* "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Romania 4th International Conference of the Doctoral School, 19 – 21 mai, 2021, Iași, Romania, prezentare http://www.csd2021.tuiasi.ro/;
21. HORTOLOMEU Andreea, **MIRILĂ Diana-Carmen**, PLATON Nicoleta, DIDI Mohamed Amine, STURZA Rodica, SCUTARU Iurie, NISTOR Ileana Denisa, 2021, *The effect of thioglycerol groups on different inorganic materials and their applications,* "Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, Romania 4th International Conference of the Doctoral School, 19 – 21 mai, **2021**, Iasi, Romania, prezentare http://www.csd2021.tuiasi.ro/;
22. **MIRILĂ Diana-Carmen,** NISTOR Denisa-Ileana, *Ozonarea catalitică a Tartrazinei (E102) folosind K10-Montmorilllonite modificat chimic*, Conferinţa Tehnico-Ştiinţifică a Studenţilor, Masteranzilor şi Doctoranzilor, 23-25 martie, **2021**, Chișinău, Republica Moldova. Articol – prezentare https://utm.md/cts-smd-2021/;
23. **MIRILĂ Diana-Carmen**, RĂDUCANU Dumitra, ELHABIRI Sid Ahmed, PLATON Nicoleta, DIDI Mohamed Amine, NISTOR Denisa, AZZOUZ Abdelkrim, **2021,** *Silver nanoparticles incorporated in phyllosilicates, International Conference INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES,* 7-8 octombrie 2021, Chișinău, Republica Moldova, poster. https://intelwastes.utm.md/int-conf-intelwastes/;
24. HORTOLOMEU Andreea, **MIRILĂ Diana-Carmen**, ELHABIRI Sid Ahmed, DIDI Mohamed Amine, SCUTARU Yury, STURZA Rodica, NISTOR Ileana-Denisa, AZZOUZ Abdelkrim, **2021**, *The effect of modified aluminosilicate lamellae on protein and polyphenolic compounds in white wine,* International Conference INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES, 7-8 octombrie, 2021, Chișinău, Republica Moldova, poster, https://intelwastes.utm.md/int-conf-intelwastes/;
25. ELHABIRI Sid Ahmed, **MIRILĂ Diana-Carmen**, HORTOLOMEU Andreea, NISTOR Ileana-Denisa, DIDI Mohamed Amine, *Liquid-solid extraction of La(III) in nitrate medium by XAD-1180 Resin*, International Conference INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES 7-8 octombrie, **2021,** Chișinău, Republica Moldova, poster, https://intelwastes.utm.md/int-conf-intelwastes/;
26. ELHABIRI Sid Ahmed, **MIRILĂ Diana-Carmen**, HORTOLOMEU Andreea, NISTOR Ileana-Denisa, DIDI Mohamed Amine, *Depuration of Terbium contaminated water using a liquid membrane supported*, International Conference INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES, 7-8 octombrie, **2021**,

Chișinău, Republica Moldova, poster, https://intelwastes.utm.md/int-conf-intelwastes/;

27. **MIRILĂ Diana-Carmen**, RĂDUCANU Dumitra, PLATON Nicoleta, DIDI Mohamed Amine, AZZOUZ Abdelkrim, NISTOR Denisa, JINESCU Gheorghița, 2021, *Silver nanoparticles incorporated in phylosilicates- synthesis, characterization and application*, INTERNATIONAL SYMPOSIUM "THE ENVIRONMENT AND THE INDUSTRY (SIMI), 24 septembrie, **2021,** București, România, poster, http://www.simiecoind.ro/;
28. HORTOLOMEU Andreea, JINESCU Cosmin, **MIRILĂ Diana-Carmen**, PETUHOV Oleg, STURZA Rodica, IURIE Scutaru, NISTOR Ileana Denisa, *Identification of polyphenolic level of young white wines by treatment with various inorganic and organic materials*, INTERNATIONAL SYMPOSIUM "THE ENVIRONMENT AND THE INDUSTRY (SIMI), 24 septembrie, **2021,** București, România, poster, http://www.simiecoind.ro/;
29. **MIRILĂ Diana-Carmen**, RĂDUCANU Dumitra, PLATON Nicoleta, DIDI Mohamed Amine, NISTOR Denisa Ileana, AZZOUZ Abdelkrim, *Synthesis and applications of a new catalyst based on silver nanoparticles incorporated on cationic clay*, The 7th International Conference ECOLOGICAL & ENVIRONMENTAL CHEMISTRY (EEC-2022) 3 - 4 martie, **2022** Chișinău, Republica Moldova, poster http://eec-2022.mrda.md/;
30. **MIRILĂ Diana-Carmen**, RADUCANU Dumitra, PLATON Nicoleta, DIDI Mohamed Amine, ZICHIL Valentin, AZZOUZ Abdelkrim, NISTOR Ileana-Denisa, *Synthesis of new clay-based adsorbents incorporated with silver ions*, 17th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building, 25-27 mai, **2022** - prezentare, https://oproteh.ub.ro;
31. HORTOLOMEU Andreea, **MIRILĂ Diana-Carmen**, NISTOR Denisa-Ileana, *The effect of cyclic oligosaccharides on the stability of indigenous wines*, 17th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building, 25-27 mai **2022** - poster, https://oproteh.ub.ro.

E. PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE NAȚIONALE

1. **MIRILĂ Diana-Carmen**, PIRVAN Mădălina Ștefania, NISTOR Ileana-Denisa, *Utilizarea argilelor cationice in industria alimentară*, Sesiunea națională de comunicări științifice studențești Ingineria- Profesia viitorului, Ediția I **2017**, poster;
2. PÎRVAN Mădălina Ștefania, **MIRILĂ Diana-Carmen**, NISTOR Ileana-Denisa, *Aplicații ale argilelor anionice de tip LDH in Biochimie și Medicină*, **2017** Sesiunea națională de comunicări științifice studențești Ingineria – Profesia viitorului, Ediția I, prezentare;
3. **MIRILĂ Diana-Carmen**, PÎRVAN Mădălina Ștefania, MUNTIANU Gabriela, NISTOR Ileana Denisa, 2017, *Valorificarea materialelor argiloase de tip smectite*, Ediția a XII a Simpozionului Ecologia și Protecția Ecosistemelor, 2-4 noiembrie, poster, https://epe.ub.ro/;
4. PÎRVAN, Mădălina-Ștefania **MIRILĂ Diana-Carmen**, GEORGESCU Ana Maria, PIRAULT ROY Laurance, NISTOR Ileana Denisa, **2017**, *Layered Double Hydroxides - nanomaterials used for envirnmental protection*, EDITIA A XII A SIMPOZIONULUI ECOLOGIA ȘI PROTECTIA ECOSISTEMELOR 2-4 Noiembrie 2017, poster https://epe.ub.ro/;

5. **MIRILĂ Diana-Carmen**, PÎRVAN Mădălina-Ștefania, PLATON Nicoleta, DIDI Mohammed Amine, NISTOR Ileana-Denisa, Azzouz Abdelkrim, **2018**, *Total mineralization of Malachite Green dye by Advanced Oxidation Processes*, Conferința Facultății de Chimie IașiChem 2018, 25-26 octombrie, poster, https://www.chem.uaic.ro/ro/manifestari/zu-2018.html;
6. PÎRVAN Mădălina Ștefania, **MIRILĂ Diana-Carmen**, GEORGESCU Ana Maria, PLATON Nicoleta, PIRAULT- ROY Laurance, BRAHMI Rachid, DIDI Mohamed Amine, NISTOR Ileana-Denisa, **2018**, *Retention of Pyrene on functionalized anionic clays - layered double hydroxides in wastewater treatment*, Conferința Facultății de Chimie, IasiChem 2018, 25-26 octombrie, 2018, poster, https://www.chem.uaic.ro/ro/manifestari/zu-2018.html;
7. **MIRILĂ Diana-Carmen,** PÎRVAN Mădălina Ștefania, PLATON Nicoleta, RĂDUCANU Dumitra, DIDI Mohamed Amine, AZZOUZ Abdelkrim, NISTOR Ileana-Denisa, *A novel catalyst based on smectite clay pillared with Silver- characterization, synthesis and application*, Conference of the TUIASI Doctoral School, 22-23 mai, 2019, Iași, Romania, poster, https://icpm.tuiasi.ro/2019/05/conferinta-scolii-doctorale/;
8. HORTOLOMEU Andreea, **MIRILĂ Diana-Carmen**, NISTOR Ileana-Denisa, *Pillaring cationic clays and their uses in the Enology*, Conference of the TUIASI Doctoral School, 22-23 mai, **2019**, Iași, Romania, poster, https://icpm.tuiasi.ro/2019/05/conferinta-scolii-doctorale/;
9. HORTOLOMEU Andreea, **MIRILĂ Diana-Carmen**, PÎRVAN Mădălina Ștefania, NISTOR Ileana Denisa, STURZA Rodica, COVACI Ecaterina, IURIE Scutaru, *The use of cationic clays modified with Boltorn-type dendrimers, H20, H30, and H40 in the removal of polyphenolic compounds*, IasiCHEM 2019, Ediţia a III-a, 31 octombrie – 1 noiembrie **2019**, Facultatea de Chimie Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, poster, http://www.chem.uaic.ro/ro/manifestari/zu-2019.html;
10. **MIRILĂ Diana-Carmen,** PÎRVAN Mădălina Ștefania, PLATON Nicoleta, DIDI Mohamed Amine, NISTOR Denisa Ileana, AZZOUZ Abdelkrim, *Malachite Green removal through catalytic ozonation using as catalysts: Al - pillared clays supported rare earths and palladium*, IasiCHEM 2019, Ediţia a III-a, 31 octombrie – 1 noiembrie **2019**, Facultatea de Chimie Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, poster, http://www.chem.uaic.ro/ro/manifestari/zu-2019.html;

F. PARTICIPĂRI LA ACTIVITĂȚI DESFĂȘURATE ÎN CADRUL UNIVERSITĂȚII

1. Participare activă la Școala de vară „Strategii de comunicare mediatică în contextul alegerilor Europarlamentare 2019", desfășurată în perioada 2-3 august 2018 la Universitatea „Vasile Alecsandri";
2. Training FirstImHuman, 21 august 2018 la Biblioteca Județeană „Costache Sturdza" Bacău, în cadrul proiectului internațional strategic de creștere a capacității in domeniul tineret –Figthing Gender Inequality through Youth Work, coordonat de Youth for Social Changes din Albania, finanțat cu sprijinul Uniunii Europene prin programul ERASMUS +;
3. International Conference *„Implementation of the UN 2030 SDGs in the Black Sea Region"*, Bucharest - Romanian Parliament Palace, 4-5 octombrie, 2019 - participant.

Premierea rezultatelor cercetării

Articole - competiția 2019

4. PN-III-P1-1.1- PRECISI-2019- 34068, Acid-treated clay catalysts for organic dye ozonation - Thorough mineralization through optimum catalyst basicity and hydrophilic character;

Conferințe

1. **Premiul III -** Conferința internațională pentru studenți "STUDENT IN BUCOVINA" 10 – 11 noiembrie, **2016**, Suceava, România, Sinteza și caracterizarea nanomaterialelor pe bază de argilă folosite în remedierea apelor uzate;
2. **Premiul I -** Conferința internațională pentru studenți "STUDENT IN BUCOVINA", 15 – 16 noiembrie, **2018**, Suceava, România, Argile cationice modificate chimic și utilizările lor în îndepărtarea coloranților alimentari – folosind Procese Avansate de Oxidare;
3. **Mențiune** – Conferința internațională pentru studenți "STUDENT IN BUCOVINA", 15 – 16 noiembrie, **2018,** Suceava, România, Materiale poroase pe bază de argile cationice – caracterizare și sinteza;
4. **Premiul II** – Conferința Tehnico-Ştiinţifică a Studenţilor, Masteranzilor şi Doctoranzilor 23-25 martie, **2021**, Chișinău, Republica Moldova, Ozonarea catalitică a tartrazinei (E102) folosind K10 - Montmorillonite modificat chimic.

INFORMAŢII SUPLIMENTARE Membru în cadrul Laboratorul de cataliză și materiale microporoase, Universitatea „Vasile Alecsandri" din Bacău.

ADNOTARE

Mirilă Diana-Carmen: „Contribuții privind utilizarea unor materiale pe bază de argilă în realizarea catalizatorilor pentru depoluarea apelor industriale”, teză de doctor în domeniul Științe Inginerești, Bacău, 2022.

Structura tezei constă în introducere, 7 capitole, bibliografie cu 529 titluri și 3 anexe. Rezultatele obținute sunt publicate în 49 lucrări științifice dintre care: 1 capitol de carte, 4 articole ISI, 3 articole BDI și 41 de participări la conferințe internaționale și naționale.

Cuvinte-cheie: argile, argile cationice, procese avansate de oxidare, cataliză eterogenă, caracter catalitic, catalizatori, caracter antimicrobian, poluanți industriali, bacterii, coloranți.

Scopul tezei de doctorat a constat în prepararea unor catalizatori pe bază de argilă, dopați cu diferite elemente chimice; caracterizarea și testarea lor privind capacitatea de **reținere** și de **distrucție** a poluanților industriali, în cadrul unor procese de oxidare avansată.

Obiectivele cercetării au prevăzut:

- dobândirea de noi cunoștințe în domeniul materialelor microporoase pe bază de argilă, cu proprietăți catalitice și aplicabilitate directă în tratarea apelor poluate industriale;
- realizarea structurilor argiloase de nanomateriale modificate chimic, cu suprafețe specifice mari, capabile să rețină poluanți;
- implementarea caracterului catalitic unor structuri pe bază de argilă, prin doparea cu diferite elemente și realizarea de catalizatori;
- caracterizarea și testarea materialelor în procese de reținere a unor poluanți industriali;
- cercetări privind distrucția poluanților industriali testați, folosind procese de oxidare avansată;
- testarea celor mai performanți catalizatori (din punct de vedere al proprietăților morfologice) în distrucția oxidativă a poluanților țintă;
- elaborarea instalației modelului experimental, la nivel de laborator;
- stabilirea parametrilor optimi, determinați la nivel de laborator, pentru metoda catalitică propusă;
- studii cinetice, stabilirea ordinelor de reacție pentru procesele de distrucție oxidativă a unor poluanți cu și fără catalizatori;
- diseminarea informațiilor și a rezultatelor cercetării proprii în vederea creșterii vizibilității și punerii în valoare a potențialului nostru de cercetare.

Noutatea și originalitatea științifică se manifestă prin faptul că s-au preparat și caracterizat materiale adsorbante pe bază se argilă naturală indigenă. Aceste materiale au constituit un suport care a fost intercalat cu diferite elemente și s-au realizat catalizatori capabili să mărească viteza reacțiilor de distrucție a unor poluanți în procesele oxidative studiate. Materialele la care s-a introdus argint în compoziție au manifestat și proprietăți antibacteriene și antibacteriostatice.

Prezenta teză de doctorat propune două tehnologii la nivel de laborator. O tehnologie de reținere a poluanților industriali pe materiale modificate chimic pe bază de argilă și una de distrucție oxidativă catalizată cu ajutorul catalizatorilor preparați.

Prezenta teză de doctorat propune și o instalație la nivel de laborator metodă pentru depoluarea unor ape industriale cu reținerea și distrucția poluanților țintă.

Rezultatele principale obținute s-au manifestat în special în sfera unei abordări aplicative a

utilizării unor materiale pe bază de argilă în procese de depoluare a unor poluanți din ape uzate industriale. În afara constatărilor experimentale, s-au înaintat și referiri la mecanismele de reacție care au loc în timpul proceselor, a fost analizată cinetica unor reacții cu determinarea ordinelor de reacție și au fost prezentate efectele care apar în timpul proceselor de reținere și / sau distrucție a unor poluanți industriali.